

Dissertation

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

C-Nitroso-Verbindungen und Aziridine als Liganden in der Organometall(I)-Chemie



von
Christoph Krinninger
aus
Schongau

2005

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 12.01. 2005

Christoph Krinninger

Dissertation zur Beurteilung eingereicht am 12.01.2005

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

Tag der mündlichen Prüfung: 3.03.2005

für meine Eltern und
meinen Bruder

Die vorliegende Arbeit wurde im Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München in der Zeit vom September 2003 bis Dezember 2004 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. I-P. Lorenz durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Ingo-Peter Lorenz,

für die Betreuung dieser Arbeit, für seine wertvollen Anregungen und offenen Diskussionen sowie für seine außerordentliche Hilfsbereitschaft.

Bei meinen Eltern und meinem Bruder möchte ich mich für die Unterstützung während dieser Zeit herzlichst danken.

Ich danke meinen Kollegen

Frau Diana Angebrandt, Herrn Roman Bobka, Herrn Bernd Neumann sowie Herrn Atilla Nal, ohne den mein Computer schon tausend Tode gestorben wäre, für die gute Zusammenarbeit und die nette Zeit, die ich im Arbeitskreis verbringen durfte. Frau Edith Karaghiossoff danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei der Laborarbeit, Frau Mayer für ihre Hilfsbereitschaft und stets freundliche Art. Ich danke auch meinen beiden Praktikanten Christof Högg und Stefan Wirth für ihren vorbildlichen, engagierten und erfolgreichen Arbeitseinsatz. Herzlichen Dank an Florian Stadler und Richard Betz für die aufwendige Suche nach „Komma-Fehlern“ in der Arbeit. Dem AK Langhals danke ich für die lustigen Kaffeepausen. Sven, Flo, Schmollo - es lebe „Bomberman“ ☺.

Außerdem danke ich all jenen, ohne die das Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre:

Frau E. Kiesewetter für die Anfertigung der IR-Spektren.

Herrn Prof. Dr. K. Karaghiossoff und Herrn Peter Mayer für die Unterstützung bei den NMR-Spektren.

Herrn Dr. G. Fischer und Frau D. Ewald für die Massenspektren.

Herrn I. Brück und Herrn R. Eicher für die UV/Vis-Spektren.

Herrn Prof. Dr. H. Nöth, Herrn Richard Betz, Herrn Dr. S. Herdin und Herrn Dr. P. Mayer und insbesondere Herrn Dr. K. Polborn und Dr. J. C. Gálvez Ruiz für die Durchführung der Einkristallstrukturanalysen sowie Hilfe bei deren Lösungen.

Frau G. Käser und Herrn Schulz für die Elementaranalysen.

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG	1
ALLGEMEINER TEIL	5
<u>1 Nitrosoaryl-Komplexe des Typs $[(\text{CO})_3\text{ReX}]_2(\mu_2\text{-ON-R})$</u>	5
1.1 Mit sterisch ungehinderten Nitroso-Liganden	5
1.1.1 Dichroismus	6
1.1.2 Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{ReX}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)$	
(X = Cl, Br, I) (3a - c)	6
1.1.2.1 Molekülstrukturen von 3a - c	7
1.1.2.2 Vergleich der Molekülstrukturen von 3a - c	10
1.1.2.3 Spektroskopische Charakterisierung von 3a - c	11
1.1.3 Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{ReX}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_5)$	
(X = Cl, Br, I) (5a - c)	17
1.1.3.1 Molekülstrukturen von 5a - c	17
1.1.3.2 Vergleich der Molekülstrukturen von 5a - c	21
1.1.3.3 Spektroskopische Charakterisierung von 5a - c	21
1.1.4 Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{ReX}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NEt}_2)$	
(X = Cl, Br, I) (7a - c)	26
1.1.4.1 Molekülstrukturen von 7a - c	26
1.1.4.2 Vergleich der Molekülstrukturen von 7a - c	29
1.1.4.3 Spektroskopische Charakterisierung von 7a - c	31
1.1.5 Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{ReX}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Cl})$	
(X = Cl, Br, I) (9a - c)	34
1.1.5.1 Molekülstruktur von 9a	35
1.1.5.2 Spektroskopische Charakterisierung von 9a - c	36
1.1.6 Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{ReX}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Br})$	
(X = Cl, Br, I) (11a - c)	40
1.1.6.1 Molekülstrukturen von 11a - c	41
1.1.6.2 Vergleich der Molekülstrukturen von 11a - c	44
1.1.6.3 Spektroskopische Charakterisierung von 11a - c	45
1.1.7 Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{ReX}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Me})$	
(X = Cl, Br) (13a,b)	49

INHALTSVERZEICHNIS

1.1.7.1 Molekülstruktur von 13a	49
1.1.7.2 Spektroskopische Charakterisierung von 13a,b	51
1.1.8 Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{ReCl}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{Me})$ (15a)	54
1.1.9 Vergleich der strukturellen und spektroskopischen Daten der Komplexe 3a, 5a, 7a, 9a, 11a, 13a und 15a .	56
1.1.10 Linearer Dichroismus von 3a - c und 7a - c	59
1.2 Mit sterisch gehinderten Nitroso-Liganden	61
1.2.1 Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{ReX}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)$ (17a,b) und $[(\text{CO})_3\text{ReX}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)$ (19a,b) (X = Cl, Br)	61
1.2.1.1 Molekülstrukturen von 17a,b und 19a,b	62
1.2.1.2 Spektroskopische Charakterisierung von 17a,b und 19a,b	66
1.2.2 Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{ReX}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{Cl})$ (21a,b) und $[(\text{CO})_3\text{ReX}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_2\text{BrCl}_2)$ (23a) (X = Cl, Br)	69
1.2.2.1 Molekülstrukturen von 21a,b	70
1.2.2.2 Vergleich der Molekülstrukturen von 21a,b	73
1.2.2.3 Spektroskopische Charakterisierung von 21a,b und 23a	74
1.2.3 Vergleich der strukturellen und spektroskopischen Daten von 17a und 21a	78
1.2.4 Vergleich sterisch gehinderter und ungehinderter Nitrosoaryl-Komplexe anhand von 9a und 17a	80
2 Einkernige Nitrosoaryl-Komplexe	83
2.1 Darstellung von $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO})]$ (X = Cl, Br, I) (25a - c) und $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)]$ (26)	83
2.1.1 Molekülstrukturen 25a - c und 26	84
2.1.2 Vergleich der Molekülstrukturen von 25a - c und 26	89
2.1.3 Spektroskopische Charakterisierung von 25a - c und 26	90
3 Mono-Aziridin-Komplexe	94
3.1 Darstellung von $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})]\text{TfO}$ (29) und $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{CH}_2\text{CHPhNH})]$ (30)	94
3.1.1 Molekülstruktur von 29	95
3.1.2 Spektroskopische Charakterisierung von 29 und 30	96
3.2 Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})]\text{TfO}$ (32) und $[\text{Ph}_3\text{Au}(\text{CH}_2\text{CHPhNH})]\text{TfO}$ (33)	97
3.2.1 Molekülstruktur von 33	98
3.2.2 Spektroskopische Charakterisierung von 32 und 33	100
4 Bis-Aziridin-Komplexe	101
4.1 $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{X}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_2]$ (37a,b), $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{NH})_2]$ (38b), $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{Et})\text{NH})_2]$ (39a,b) (X = Cl, Br)	101
4.1.1 Molekülstrukturen von 37a,b und 38b sowie 39a,b	102

INHALTSVERZEICHNIS

4.1.2 Vergleich der Strukturen von 37b , 38b und 39b	107
4.1.3 Spektroskopische Charakterisierung von 37a , 37b und 38b sowie 39a und 39b	108
5 Ringöffnung von <i>Bis</i>-Aziridin-Komplexen zu 1,2-Aminoaziridinoethan-Komplexen	110
5.1 $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{X}\{\text{H}_2\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\}]$ (40a,c) (X = Cl, I) und $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{I}\{\text{H}_2\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\}]$ (41c)	110
5.1.1 Molekülstrukturen von 40a,c und 41c	111
5.1.2 Mögliche Mechanismen zur Bildung der Komplexe 40a,c und 41c	114
5.1.3 Spektroskopische Charakterisierung von 40a,c und 41c	115
EXPERIMENTELLER TEIL	117
1 Allgemeines	117
1.1 Analytik	117
1.2 Allgemeine Arbeitstechnik	118
1.3 Ausgangsverbindungen	118
2 Sterisch ungehinderte zweikernige Nitrosoaryl-Komplexe	119
2.1 μ_2 -(η^2 -NO-4-Nitroso- <i>N,N</i> -dimethylanilin)- <i>bis</i> [μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (3a)	119
2.2 μ_2 -(η^2 -NO-4-Nitroso- <i>N,N</i> -dimethylanilin)- <i>bis</i> [μ -bromo-tricarbonyl-rhenium(I)] (3b)	120
2.3 μ_2 -(η^2 -NO-4-Nitroso- <i>N,N</i> -dimethylanilin)- <i>bis</i> [μ -iodo-tricarbonyl-rhenium(I)] (3c)	121
2.4 μ_2 -(η^2 -NO-Nitrosobenzol)- <i>bis</i> [μ -Chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (5a)	122
2.5 μ_2 -(η^2 -NO-Nitrosobenzol)- <i>bis</i> [μ -bromo-tricarbonyl-rhenium(I)] (5b)	124
2.6 μ_2 -(η^2 -NO-Nitrosobenzol)- <i>bis</i> [μ -iodo-tricarbonyl-rhenium(I)] (5c)	125
2.7 μ_2 -(η^2 -NO-4-Nitroso- <i>N,N</i> -diethylanilin)- <i>bis</i> [μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (7a)	126
2.8 μ_2 -(η^2 -NO-4-Nitroso- <i>N,N</i> -diethylanilin)- <i>bis</i> [μ -bromo-tricarbonyl-rhenium(I)] (7b)	127
2.9 μ_2 -(η^2 -NO-4-Nitroso- <i>N,N</i> -diethylanilin)- <i>bis</i> [μ -iodo-tricarbonyl-rhenium(I)] (7c)	128
2.10 μ_2 -(η^2 -NO-4-Chloro-nitrosobenzol)- <i>bis</i> [μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (9a)	129
2.11 μ_2 -(η^2 -NO-4-Chloro-nitrosobenzol)- <i>bis</i> [μ -bromo-tricarbonyl-rhenium(I)] (9b)	130
2.12 μ_2 -(η^2 -NO-4-Chloro-nitrosobenzol)- <i>bis</i> [μ -iodo-tricarbonyl-	

INHALTSVERZEICHNIS

rhenium(I)] (9c)	132
2.13 μ_2 -(η^2 -NO-4-Bromo-nitrosobenzol)-bis[μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (11a)	133
2.14 μ_2 -(η^2 -NO-4-Bromo-nitrosobenzol)-bis[μ -bromo-tricarbonyl-rhenium(I)] (11b)	134
2.15 μ_2 -(η^2 -NO-4-Bromo-nitrosobenzol)-bis[μ -iodo-tricarbonyl-rhenium(I)] (11c)	135
2.16 μ_2 -(η^2 -NO-2-Nitrosotoluol)-bis[μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (13a)	136
2.17 μ_2 -(η^2 -NO-2-Nitrosotoluol)-bis[μ -bromo-tricarbonyl-rhenium(I)] (13b)	137
2.18 μ_2 -(η^2 -NO-4-Nitroso-benzoessäuremethylester)-bis[μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (15a)	138
<u>3 Sterisch gehinderte zweikernige Nitrosoaryl-Komplexe</u>	140
3.1 μ_2 -(η^2 -NO-2,6-Dichloro-nitrosobenzol)-bis[μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (17a)	140
3.2 μ_2 -(η^2 -NO-2,6-Dichloro-nitrosobenzol)-bis[μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (17b)	141
3.3 μ_2 -(η^2 -NO-2,6-Dibromo-nitrosobenzol)-bis[μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (19a)	142
3.4 μ_2 -(η^2 -NO-2,6-Dibromo-nitrosobenzol)-bis[μ -bromo-tricarbonyl-rhenium(I)] (19b)	143
3.5 μ_2 -(η^2 -NO-2,6-Dibromo-4-chloro-nitrosobenzol)-bis[μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (21a)	144
3.6 μ_2 -(η^2 -NO-2,6-Dibromo-4-chloro-nitrosobenzol)-bis[μ -bromo-tricarbonyl-rhenium(I)] (21b)	145
3.7 μ_2 -(η^2 -NO-2,6-Dichloro-4-bromo-nitrosobenzol)-bis[μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (23a)	147
<u>4 Einkernige Nitrosoaryl-Komplexe</u>	148
4.1 Tricarbonyl-chloro-(1-imino-1 <i>H</i> -naphthalen-2-on- <i>N,O</i>)rhenium(I) (25a)	148
4.2 Bromo-tricarbonyl-(1-imino-1 <i>H</i> -naphthalen-2-on- <i>N,O</i>)rhenium(I) (25b)	149
4.3 Tricarbonyl-(1-imino-1 <i>H</i> -naphthalen-2-on- <i>N,O</i>)-(iodo)rhenium(I) (25c)	150
4.4 Tetracarbonyl-(1-Nitroso-naphthalen-2-olato- <i>N,O</i>)-rhenium(I) (26)	151
<u>5 Mono-Aziridin-Komplexe</u>	153
5.1 [Aziridin-pentacarbonyl-rhenium(I)]trifluormethansulfonat (29)	153
5.2 [2-Phenylaziridin-pentacarbonyl-rhenium(I)]trifluormethansulfonat (30)	154
5.3 [Aziridin-triphenylphosphan-gold(I)]trifluormethansulfonat (32)	155
5.4 [2-Phenylaziridin-triphenylphosphan-gold(I)]trifluormethansulfonat (33)	156
<u>6 Bis-Aziridin-Komplexe</u>	157
6.1 Bis-(aziridin)-tricarbonyl-chloromangan(I) (37a)	157

INHALTSVERZEICHNIS

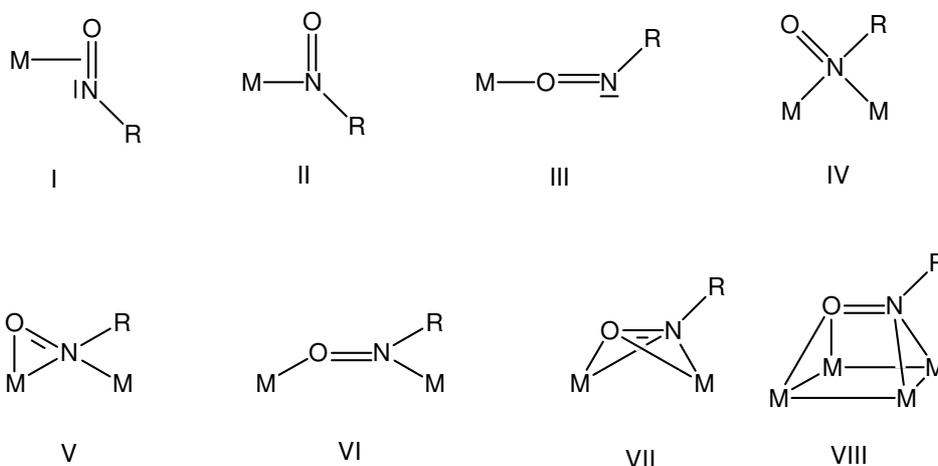
6.2 <i>Bis</i> -(aziridin)-bromo-tricarbonylmangan(I) (37b)	158
6.3 <i>Bis</i> -(2,2-dimethylaziridin)-bromo-tricarbonylmangan(I) (38b)	159
6.4 <i>Bis</i> -(2-ethylaziridin)-tricarbonyl-chloromangan(I) (39a)	160
6.5 <i>Bis</i> -(2-ethylaziridin)-bromo-tricarbonylmangan(I) (39b)	161
7 1,2-Aminoaziridinoethan-Komplexe	162
7.1 1-Amino-1,1-dimethyl-2-(2,2-dimethylaziridino)ethan-tricarbonyl- chloro-mangan(I) (40a)	162
7.2 1-Amino-1,1-dimethyl-2-(2,2-dimethylaziridino)ethan-tricarbonyl- iodo-mangan(I) (40c)	163
7.3 1-Amino-1,1-dimethyl-2-(2,2-dimethylaziridino)ethan-tricarbonyl- iodo-rhenium(I) (41c)	164
ZUSAMMENFASSUNG	165
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	172
LITERATURVERZEICHNIS	174
PUBLIKATIONEN	180
ANHANG	181
Röntgenstrukturanalysen	181
LEBENS LAUF	193

EINLEITUNG

Durch ihre Stabilität und Vielzahl haben Übergangsmetall-Komplexe mit *N*-Donoren große Bedeutung in der Chemie erlangt.^[1] Stickstoff kann durch seine variablen Funktionalitäten in anorganischen sowie organischen Verbindungen auf verschiedenste Weise an Übergangsmetalle koordinieren.^[2] In dieser Arbeit wird speziell das Ligandenverhalten von *C*-Nitroso-Verbindungen (R-N=O) sowie Aziridinen (C₂H₄NH) gegenüber Übergangsmetall(I)-Komplexen untersucht.

Die Chemie der *C*-Nitroso-Verbindungen begann 1874 mit der Synthese von *p*-Nitrosodimethylanilin (NODMA) und Nitrosobenzol (NOB).^[3,4] Einige wenige frühe Koordinationsverbindungen, beginnend 1907 mit *Pickard* und *Kenyon*, die (NOB)₅.CdI₂ sowie (NODMA)₂.ZnCl₂ herstellten, können in der Literatur gefunden werden.^[5] Weitere Komplexe wurden mit Titan- und Zinntetrachloriden (MCl₄.NOB) 1927 synthetisiert.^[6] Ein weiteres Beispiel für einen Komplex mit einem *C*-Nitroso-Liganden ([NOB.Fe(CO)₃]₂) wurde 1965 von *Gustorf* und *Jun* strukturell charakterisiert.^[7]

Metall-Komplexe mit *C*-Nitroso-Liganden sind aus zwei Gründen besonders interessant und höchst aktuell. Zum einen ist die Nitroso-Gruppe isoelektronisch zu Disauerstoff, wodurch sie Addukte mit Metallproteinen bilden kann (Bioanorganische Relevanz),^[8-10] zum anderen wegen der großen Zahl unterschiedlicher Ligandenfunktionen (Koordinationschemie, Schema 1).



Schema 1: Ligandenfunktionen der Nitrosogruppe R-N=O.

EINLEITUNG

Es gibt drei endständige und vier verbrückende Liganden-Funktionen der RNO-Gruppe. Dabei dominiert die η^2 -*N,O*-Koordination (Typ I ^[11]) gegenüber der *N*- (Typ II ^[12,13]) oder *O*-Koordination (Typ III ^[14]). Bei den fünf weiteren Koordinationsmöglichkeiten fungiert der RNO-Ligand meist als Brücke zwischen zwei Metall-Zentren.^[13, 15-18] Es gibt aber auch Verbindungen, in denen RNO als Brücke für vier Metallzentren auftritt (Typ VIII).^[19] Die Koordination analog Typ VI ist sehr selten, sie tritt, abgesehen von einem von *Trogler et al.* synthetisierten Platin-Komplex,^[13] nur noch in dem kationischen zweikernigen Rhodium-Komplex (Abb. 1) auf.^[16]

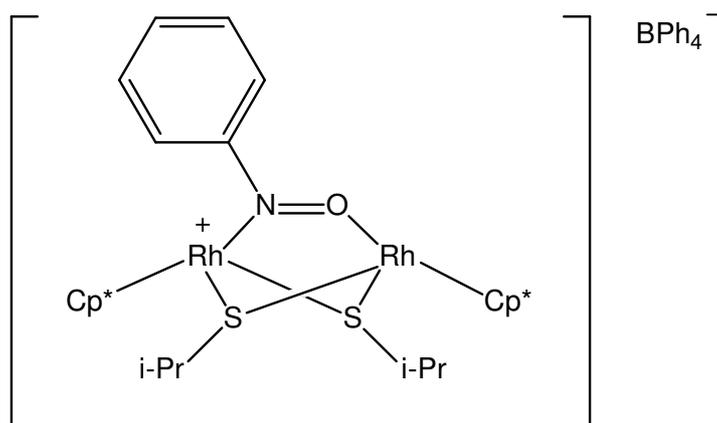


Abbildung 1: [*Bis*(μ_2 -isopropylthiolato)-(μ_2 -nitrosobenzol-*N,O*)-*bis*(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-rhodium)]-tetraphenylborat.^[16]

Aziridine sind gesättigte dreigliedrige Heterocyclen mit einem Stickstoffatom im Ring (Cycloazapropene). Diese Verbindungsklasse kennt man seit 1888, als *Gabriel* den Grundkörper C_2H_4NH darstellte.^[20] Aziridin-Derivate finden vielseitige Verwendung als Zytostatika, Östrogen-Rezeptoren und als Synthone in Peptidsynthesen.^[21-23] Ein Beispiel für die zytostatische Wirkung ist Thiotepea[®], das heute als Arzneimittel sowie als Standardsubstanz bei Tierversuchen verwendet wird.^[24] Die größte therapeutische Bedeutung als Antitumor-Mittel hat in diesem Zusammenhang Mitomycin C[®] (Abb. 2).^[25]

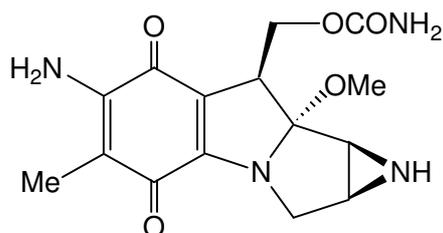


Abbildung 2: Mitomycin C[®].

EINLEITUNG

Chirale Aziridine sind attraktive Verbindungen für die Entwicklung von Methoden zur enantioselektiven Umsetzung achiraler Substrate, da sie über eine Vielzahl von Verfahren enantiomerenrein oder in hohen Enantiomerenüberschüssen verfügbar sind. Außerdem können sie auf vielfältige Weise in der asymmetrischen Synthese genutzt werden. Die Chemie der Aziridine wird durch ringöffnende Reaktionen bestimmt, deren Triebkraft in der Aufhebung von Ringspannung liegt. Ein Beispiel hierfür ist die enantioselektive Synthese von Thienamycin[®], einem Carbapenem-Antibiotikum (Abb. 3), das über eine Aziridin-Zwischenstufe hergestellt wird.^[26]

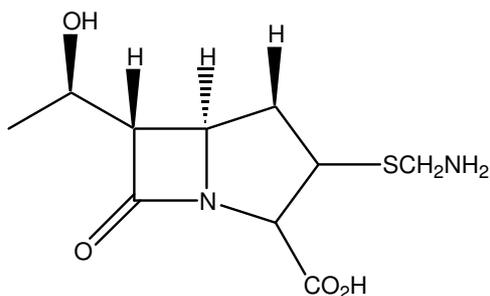


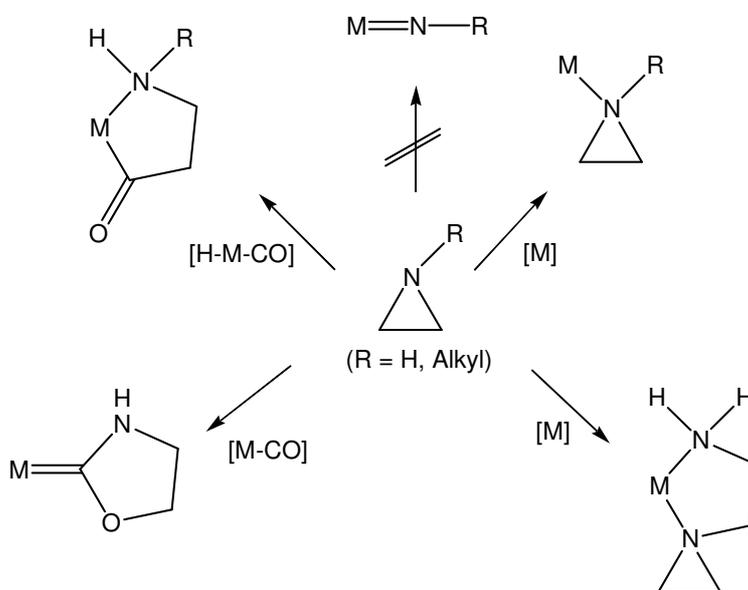
Abbildung 3: Thienamycin[®], ein Carbapenem-Antibiotikum.

Eine neue interessante Anwendung von Aziridinen wurde vor kurzem von *Jia et al.* entdeckt. Sie führten mechanistische Studien zu Copolymerisationsreaktionen von Aziridinen mit Kohlenmonoxid durch, wobei Poly- β -peptide erhalten wurden.^[27]

In der metallorganischen Chemie wurde Aziridin 1958 das erste Mal von *Hieber et al.* zur Darstellung von $[\text{Co}(\text{Az})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ eingesetzt.^[28] 1961 gewannen *Jackson et al.* kationische Aziridin-Komplexe mit Übergangsmetallen, die von *Fritz et al.* IR-spektroskopisch analysiert wurden.^[29-31] *Scherzer et al.* stellten 1966 einige Rhodium-Komplexe mit Aziridin dar.^[32] 1969 gelang *Eisenberg et al.* die erste Röntgenstrukturanalyse eines Rh-Aziridin-Komplexes.^[33] Erst *Beck et al.* gelang es, neutrale mono-, di- und trisubstituierte Aziridin-Komplexe durch Belichten der Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram herzustellen.^[34] Außerdem zeigten letztere, dass durch die Umsetzung von Carbonylmetallhydriden mit Aziridinen unter Ringöffnung und CO-Insertion Aminoacyl-Chelat-Komplexe entstehen,^[35,36] ihre Bildung erfolgt durch asymmetrische Induktion.^[37,38] *Angelici et al.* zeigten, dass bei der Umsetzung von Metallcarbonylen mit Aziridinen unter Halogenid-Katalyse cyclische Carben-Liganden entstehen können.^[39] Erst 1996 wurde schließlich der Mono-Aziridin-Komplex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{N}(\text{Bz})\text{C}_2\text{H}_4)$ im eigenen Arbeitskreis von *von Beckerath* hergestellt und durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt.^[40] Vor kurzem wurde über die Synthese und strukturelle Charakterisierung weiterer neutraler und kationischer Mono-Aziridin-Komplexe (über CO-, Hydrid- und Chlorid-Abspaltungsreaktionen hergestellt) sowie neutraler Bis-Aziridin-Komplexe publiziert.^[41,42] Im Sinne der einfach ringöffnenden Reaktionen mit Hydridocarbonyl-

EINLEITUNG

und Carbonyl-Komplexen, die zu β -Aminoacyl-Komplexen bzw. cyclischen Heterocarben-Komplexen führen, können auch aus *Bis*-Aziridin-Komplexen quasi durch „Dimerisierung“ zweier Aziridin-Liganden β -Aminoaziridin-Komplexe entstehen. Eine zweifache N-C-Spaltung unter Alken-Eliminierung sollte zu Nitren-Komplexen führen (Schema 2).



Schema 2: Mögliche Reaktionswege von Aziridinen mit Übergangsmetallkomplexen.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen ist das komplexchemische Verhalten der isoelektronischen Thiirane und Oxirane unterschiedlich. ^[43-45] Bei ihnen dominiert der Bruch von C-E-Bindungen (E = O, S) unter Alken-Abspaltung und führt zur Bildung von Oxo- und Thio-Komplexen. ^[46-49]

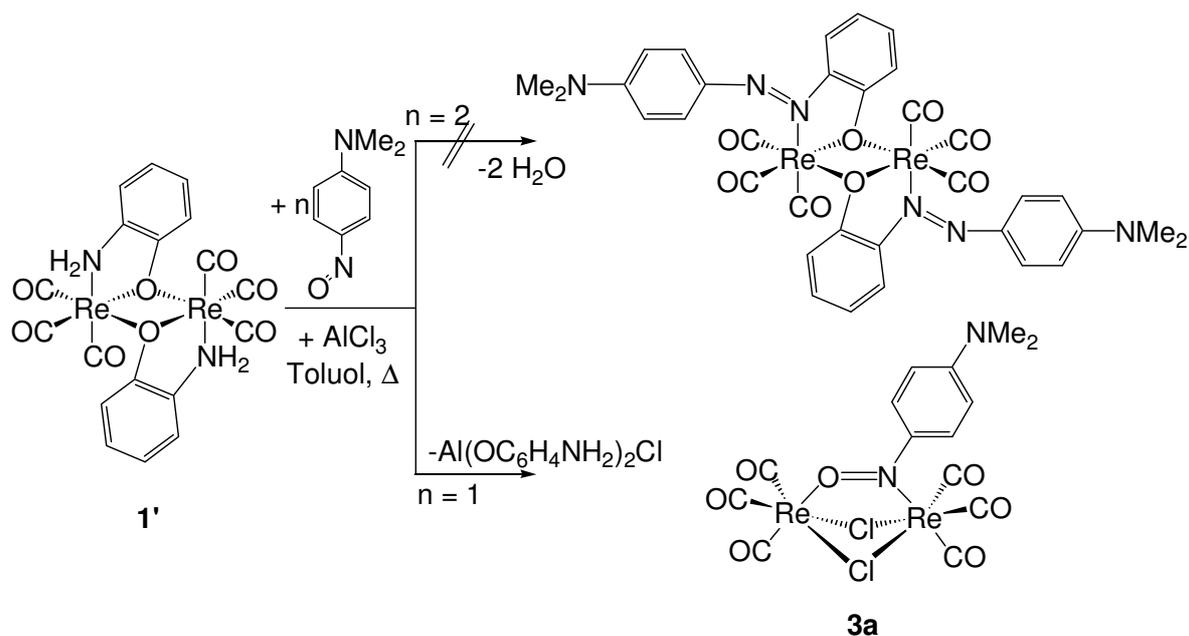
Im folgenden werden komplexchemische Untersuchungen von Aziridinen und C-Nitroso-Liganden mit Metallcarbonyl-Derivaten von Rhenium und Mangan durchgeführt. Es werden neue Strukturen mit neuen Ligandenfunktionen, neuartige Folgereaktionen und interessante Eigenschaften z. B. Dichroismus der synthetisierten Verbindungen vorgestellt.

Allgemeiner Teil

1 Nitrosoaryl-Komplexe des Typs $\{(\text{CO})_3\text{ReX}\}_2(\mu_2\text{-ON-R})$

1.1 Mit sterisch ungehinderten Nitroso-Liganden

Vor kurzem gelang in unserem Arbeitskreis die Synthese des ersten neutralen zweikernigen C-Nitroso-Komplexes mit der seltenen $\mu\text{-}\eta^1$: $\eta^1\text{-N,O}$ Bindungssituation, der nur einzelne Atome als zusätzliche Brücken enthält.^[50] Ausserdem wurde der Komplex unter Verwendung von Nitrosoverbindungen hergestellt. Sehr häufig werden Nitroso-Komplexe durch Reduktion von Nitroverbindungen oder durch Nitrosyl-Insertion gewonnen.^[51]



Schema 3: Darstellung von **3a** aus **1'**.

Die zweikernige Re-Verbindung **1'** wurde ebenfalls im eigenen Arbeitskreis hergestellt; wegen ihrer besonders aciden Aminofunktion reagiert sie besonders leicht mit Ketonen unter Wasserabspaltung. Deshalb wurde versucht, **1'** in analoger Weise mit einer Nitrosoverbindung zu einem komplexierten Azofarbstoff umzusetzen.^[52] Obwohl Reaktionen von Azofarbstoffen mit Komplexen bereits bekannt sind, gibt es keine Synthesen derartiger Komplexe, bei denen der Azofarbstoff während der Reaktion am Komplex generiert wird.^[52] Da beide

ALLGEMEINER TEIL

Komponenten aber nicht miteinander reagierten, wurde die Lewis-Säure AlCl_3 als Katalysator eingesetzt. Anstelle des gewünschten Re-Azofarbstoff-Komplexes erhielt *Wilberger* den neuartigen dichroitischen Komplex $[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)]$.^[50]

Durch Verwendung von AlBr_3 bzw. AlI_3 erhält man die analogen über Brom bzw. Iod verbrückten Nitroso-Komplexe. Jedoch sinken durch den steigenden sterischen Anspruch der Halogene die Ausbeuten der Produkte. Ein schwerwiegender Nachteil dieser Synthese ist die mehrstufige Darstellung des schwer zugänglichen Ausgangskomplexes *Bis[trans $\{\mu_2\text{-O}(\eta^2\text{-N,O})\text{-2-Amino-phenoxy}\}$ -tricarbonyl-rhenium(I)]* (**1'**).^[52] Ausserdem muss wegen der Verwendung von AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) unter Luft- und Wasserausschluss gearbeitet werden.

Eine weitaus effektivere Darstellung dieser zweikernigen Nitroso-Komplexe des Typs **3** wird durch die Umsetzung der leicht zugänglichen Edukte $\text{XRe}(\text{CO})_5$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) mit der jeweiligen Nitrosoverbindung erreicht; Ausbeuten bis zu 96 % sind dann möglich. Alle in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen weisen dichroitische Eigenschaften auf.

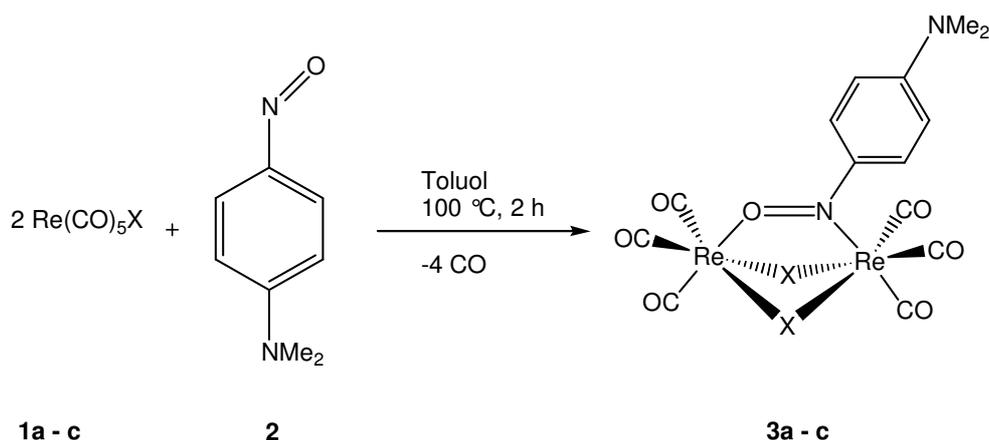
1.1.1 Dichroismus

Der Begriff des Dichroismus kommt aus der Optik und beschreibt die Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Polarisation des Lichtes. Die Ursache des Dichroismus - die selektive Absorption des Lichtes - besteht in der anisotropen Struktur des absorbierenden Kristalls. Folglich besitzen derartige Kristalle eine Vorzugsrichtung, die sogenannte „optische Achse“, die durch den atomaren Aufbau bestimmt ist.^[54,55] Solche Kristalle absorbieren eine Feldkomponente stark und sind für die andere im wesentlichen transparent. Das bekannteste natürlich vorkommende dichroitische Material ist der Halbedelstein Turmalin.^[55,56]

1.1.2 Darstellung von $[\{(\text{CO})_3\text{ReX}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) (**3a - c**)

Zwei Äquivalente vom entsprechenden Pentacarbonylhalogenorhenium(I) (**1a - c**) werden in Toluol mit einem Äquivalent 4-Nitroso-*N,N*-dimethylanilin (**2**) unter Rühren bei 100 °C 2 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel erhält man **3a - c** in Form von blau-rot schimmernden Kristallen, die luftstabil und in polaren Lösemitteln wie Dichlormethan und Chloroform gut löslich sind. In unpolaren Lösemitteln wie z. B. Pentan sind sie nahezu unlöslich.

ALLGEMEINER TEIL



Schema 4: Darstellung von **3a - c** aus **1a - c** (X = Cl, Br, I).

1.1.2.1 Molekülstrukturen von **3a - c**

Durch Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung von **3a - c** in Chloroform erhält man Einkristalle. Bei der Röntgenstrukturanalyse wurde für **3c** eine trikline Elementarzelle mit der Raumgruppe $P-1$, für **3a** und **3b** je eine monokline Elementarzelle mit der Raumgruppe $P2_1/c$ festgestellt. Die folgenden Abbildungen 4 - 6 zeigen die Molekülstrukturen von **3a - c**:

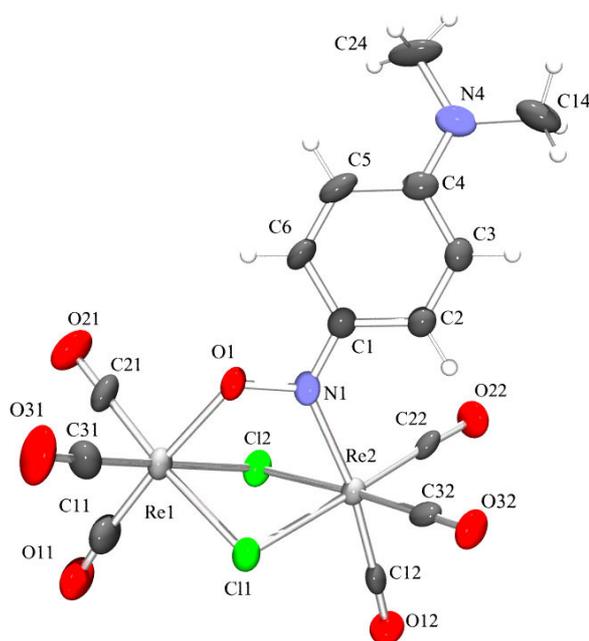


Abbildung 4: Molekülstruktur von **3a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(2)-N(1) 2.208(7), Re(1)-O(1) 2.131(6), Re(1)-Cl(1) 2.497(2), Re(1)-Cl(2) 2.492(2), Re(2)-Cl(2) 2.490(2), Re(2)-Cl(1) 2.493(2), O(1)-N(1) 1.319(8), N(1)-C(1) 1.347(11), Re(1)-C(11) 1.882(11), Re(1)-C(21) 1.887(10), Re(1)-C(31)

ALLGEMEINER TEIL

1.913(11), Re(2)-C(22) 1.889(9), Re(2)-C(32) 1.891(9), Re(2)-C(12) 1.922(10); O(1)-Re(1)-Cl(2) 82.14(15), O(1)-Re(1)-Cl(1) 82.70(16), Cl(2)-Re(1)-Cl(1) 80.69(7), N(1)-Re(2)-Cl(2) 81.33(17), N(1)-Re(2)-Cl(1) 84.65(18), Cl(2)-Re(2)-Cl(1) 80.81(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).

In Abbildung 4 ist die Molekülstruktur von **3a** mit den Bindungslängen und -winkeln wiedergegeben. **3a** besteht aus zwei verzerrt oktaedrisch von den Liganden umgebenen Rhenium(I)-Zentren. Der N(1)-O(1)-Abstand beträgt 1.319(8) Å und ist damit deutlich länger als im unkoordinierten 4-Nitroso-*N,N*-dimethylanilin (1.212 Å).^[57] Re(1)-O(1) ist erwartungsgemäß mit 2.131(6) Å wesentlich kürzer als die Re(2)-N(1)-Bindung (2.208 Å). Außerdem schließen die Rhenium(I)-Atome mit den Chlor-Atomen je einen Winkel von 80.7° ein, wodurch die oktaedrisch verzerrte Koordination am Rhenium zustande kommt. Die Re-Cl-Abstände sind mit ca. 2.49 Å nahezu gleich. Die Diederwinkel Re(1)-O(1)-N(1)-Re(2) und O(1)-N(1)-C(1)-C(6) betragen 6.54° und 12.00°. Zwischen den beiden Rhenium(I)-Atomen liegt mit einem Abstand von 3.540 Å keine Wechselwirkung vor. Bindungen zwischen zwei Rhenium(I)-Atomen besitzen etwa einen Abstand zwischen 2.68 - 2.76 Å.^[58]

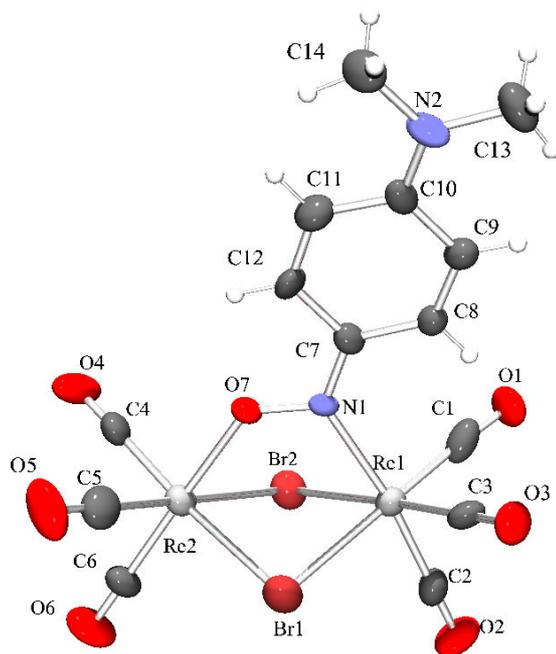


Abbildung 5: Molekülstruktur von **3b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(1)-N(1) 2.209(11), Re(2)-O(7) 2.125(8), Re(1)-Br(2) 2.6264(18), Re(1)-Br(1) 2.6277(19), Re(2)-Br(2) 2.6142(19), Re(2)-Br(1) 2.6245(19), N(1)-O(7) 1.306(13), N(1)-C(7) 1.335(17), Re(1)-C(1) 1.88(2), Re(1)-C(2) 1.904(16), Re(1)-C(3) 1.913(15), Re(2)-C(4) 1.897(18), Re(2)-C(6) 1.917(15), Re(2)-C(5) 1.94(2); N(1)-Re(1)-Br(2) 84.3(3), N(1)-Re(1)-Br(1) 84.5(3), Br(2)-Re(1)-Br(1) 82.44(6), O(7)-Re(2)-

ALLGEMEINER TEIL

Br(2) 83.0(3), O(7)-Re(2)-Br(1) 82.9(3), Br(2)-Re(2)-Br(1) 82.73(6), O(7)-N(1)-C(7) 113.4(10), O(7)-N(1)-Re(1) 116.1(8), N(1)-O(7)-Re(2) 128.2(7). **3b** enthält ebenso zwei verzerrte flächenverknüpfte Rhenium-Oktaeder. Hier ist der N(1)-O(7)-Abstand mit 1.306(13) Å etwas kürzer. Der Br-Re-Br Winkel beträgt jeweils ca. 82.5°. Die Re-Br-Abstände sind mit jeweils ca. 2.6 Å gleich lang. Die Diederwinkel Re(1)-N(1)-O(7)-Re(2) und O(7)-N(1)-C(7)-C(8) betragen weniger als 5° bzw. 3°, was zur Folge hat, dass der NO-Ligand und der planare Phenylring nahezu in der Spiegelebene des Moleküls liegen. Zwischen den Rhenium(I)-Zentren liegt wiederum keine Wechselwirkung vor (Re(1)-Re(2) = 3.609 Å).

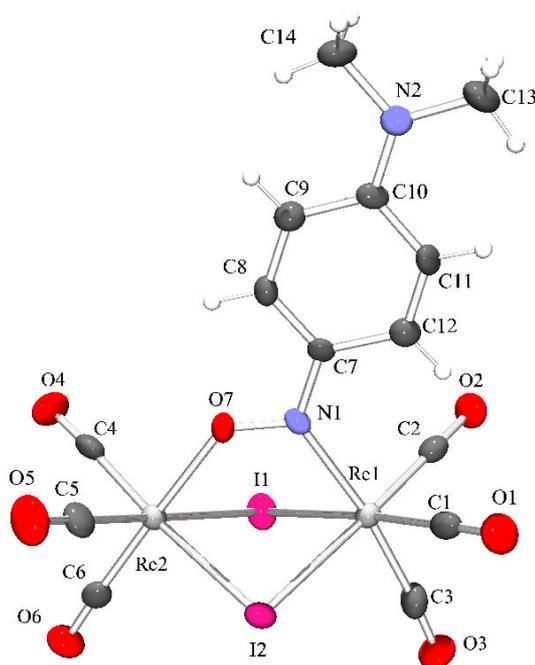


Abbildung 6: Molekülstruktur von **3c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(1)-N(1) 2.205(6), Re(2)-O(7) 2.134(5), Re(1)-I(2) 2.7999(10), Re(1)-I(1) 2.8219(8), Re(2)-I(2) 2.7984(10), Re(2)-I(1) 2.8039(9), O(7)-N(1) 1.280(8), N(1)-C(7) 1.377(10), Re(1)-C(1) 1.884(9), Re(1)-C(2) 1.909(10), Re(1)-C(3) 1.929(9), Re(2)-C(5) 1.901(10), Re(2)-C(6) 1.911(9), Re(2)-C(4) 1.923(10); N(1)-Re(1)-I(2) 83.97(17), N(1)-Re(1)-I(1) 85.50(17), I(2)-Re(1)-I(1) 85.02(2), O(7)-Re(2)-I(2) 82.37(15), O(7)-Re(2)-I(1) 84.09(15), I(2)-Re(2)-I(1) 85.39(2), N(1)-O(7)-Re(2) 130.1(5), O(7)-N(1)-C(7) 111.8(6), O(7)-N(1)-Re(1) 118.3(5).

Auch in **3c** sind die Rhenium(I)-Zentren verzerrt oktaedrisch von den Liganden umgeben. Die Winkel zu den Iod-Atomen betragen hier jeweils ca. 85.1°, die Re-I-Abstände jeweils ca. 2.80 Å. Der Abstand zwischen den Rhenium(I)-Atomen beträgt 3.713 Å.

ALLGEMEINER TEIL

1.1.2.2 Vergleich der Molekülstrukturen von **3a - c**

Die Abhängigkeit der N-O-Abstände von den Halogen-Brücken ist durch die Reihe Cl > Br > I (1.319(8) Å > 1.306(13) Å > 1.280 (8) Å) gegeben, d. h. je größer das verbrückende Halogenatom ist, umso kürzer ist die N-O-Bindung. Die Zunahme der Bindungslänge Re-X von Cl < Br < I ist auf die Größe der jeweiligen Halogenatome zurückzuführen.

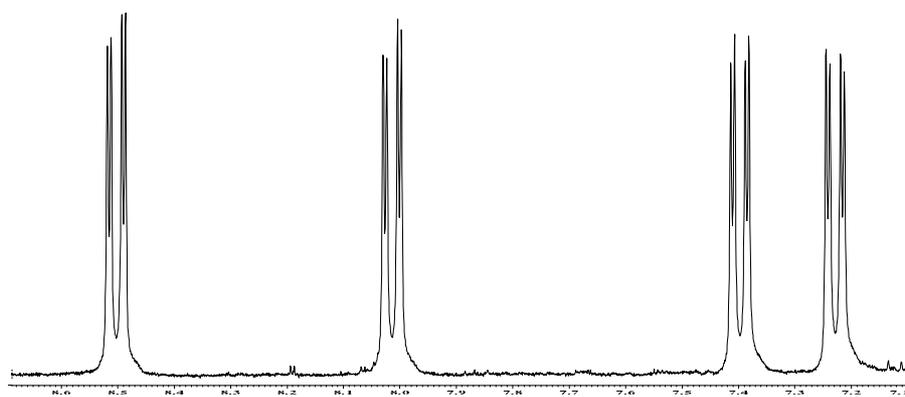
Tabelle 1: Struktureller Vergleich von **3a - c**.

Bindungslänge bzw. -winkel	[[{(CO)₃ReCl}₂(μ₂-ON-C₆H₄-NMe₂)] (3a)	[[{(CO)₃ReBr}₂(μ₂-ON-C₆H₄-NMe₂)] (3b)	[[{(CO)₃ReX}₂(μ₂-ON-C₆H₄-NMe₂)] (3c)
Re-O (ON)	2.131(6)	2.125(8)	2.134(5)
Re-N	2.208(7)	2.209(11)	2.205(6)
N-O	1.319(8)	1.306(13)	1.280(8)
Re-X	ca. 2.5	ca. 2.6	ca. 2.8
Re-X-Re	ca. 90.45	ca. 86.92	ca. 82.84
X-Re-X	ca. 80.75	ca. 82.59	ca. 85.20
N-O-Re	124.6(5)	128.2(7)	130.1(5)
O-N-Re	116.9(5)	116.1(8)	118.3(5)
O-Re-X	82.14(15), 82.70(16)	82.9(3), 83.0(3)	82.37(15), 84.09(15)
N-Re-X	81.33(17), 84.65(18)	84.3(3), 84.5(3)	83.97(17), 85.5(17)

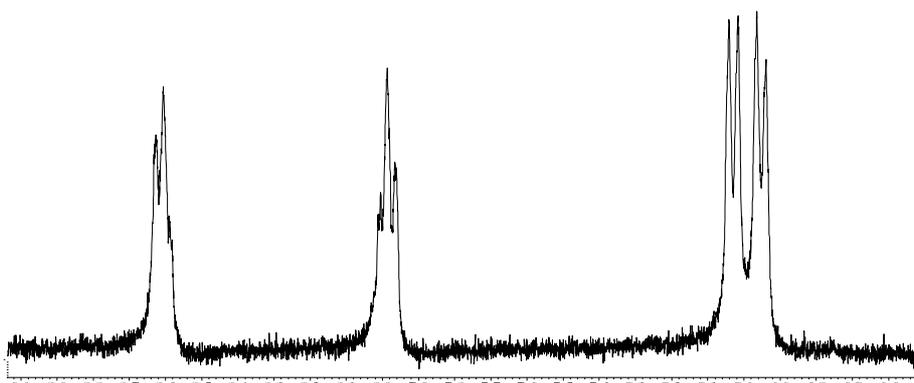
Mit Ausnahme von **3a** sind die Diederwinkel Re(1)-N(1)-O(7)/(1)-Re(2) und O(7)/(1)-N(1)-C(7)-C(8) kleiner als 5° bzw. 3°, d. h., dass der NO-Ligand und der Phenylring von **3b** und **3c** nahezu in der Symmetrieebene des Moleküls liegen, wohingegen er bei **3a** etwas aus der Spiegelebene des Moleküls gedreht ist. Sowohl der Rhenium-Rhenium-Abstand als auch die Re-X-Bindungen von **3a - c** wachsen in der Reihe Cl < Br < I (3.540 Å < 3.609 Å < 3.713 Å; ca. 2.5 Å < ca. 2.6 Å < ca. 2.8 Å) an. Die letzteren sind ähnlich lang wie die von anderen Rhenium-Komplexen mit Halogenbrücken.^[59] Lediglich die Chlor-Brücken in **3a** sind im Vergleich zu anderen Rhenium-Komplexen mit analoger Halogen-Verbrückung etwa um 0.3 Å kürzer. In allen drei Strukturen bewirken die NO- und Halogen-Brücken eine zunehmende Verzerrung der beiden Oktaeder. Die Re-X-Re-Winkel werden mit zunehmender Größe des Halogen-Atoms deutlich kleiner, die X-Re-X-Winkel dagegen größer.

1.1.2.3 Spektroskopische Charakterisierung von **3a - c**

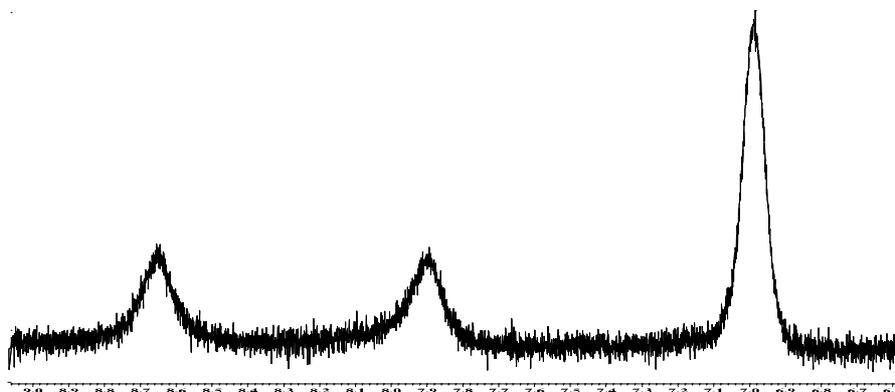
Beim Vergleich der ^1H -NMR-Spektren fällt auf, dass die vier Signale der aromatischen Protonen in der Reihe vom Chlor- (**3a**) zum Iod-verbrückten Komplex (**3c**) hin immer breiter werden. In nachstehender Abbildung 7 sind die NMR-Spektren von **3a - c** abgebildet.



3a



3b

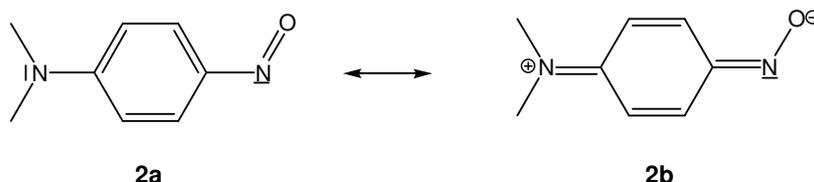


3c

Abbildung 7: ^1H -NMR-Spektren von **3a - c**.

ALLGEMEINER TEIL

3a sowie **3b** zeigen im Gegensatz zu **3c** für die *N*-Methyl-Protonen zwei Singulets. Eine mögliche Erklärung hierfür ist das wahrscheinliche Vorliegen zweier unterschiedlicher mesomerer Liganden **2** in Abhängigkeit vom Halogen (Schema 5). Für die aromatische Grenzformel (**2a**) besteht freie Drehbarkeit um die C_{Ph}-NO-Bindung. Im Gegensatz dazu wird die Rotation in der starren chinoiden Struktur (**2b**) unterbunden. Für die chinoide Struktur würde man im ¹H-NMR vier Signale erwarten, die in Form eines Dubletts von Dubletts aufgespalten sind.



Schema 5: Mesomere Grenzformeln von **2**.

Im Chlor-verbrückten Komplex **3a** führen die stark elektronenziehenden Chlor-Atome zu einem erhöhten Anteil der chinoiden Grenzformel **2b**, weshalb im ¹H-NMR vier Dublett-Dubletts sichtbar sind (Abb. 7). Aus der etwas schwächeren Elektronegativität von Brom resultiert ein geringerer Anteil von **2b**, wodurch in Verbindung **3b** nur noch eine Aufspaltung in jeweils ein Dublett resultiert (Abb. 7). Wegen der noch geringeren Elektronegativität von Iod trägt die mesomere Grenzformel **2a** stärker zur tatsächlichen Struktur von **3c** bei, weshalb nur noch sehr breite Signale beobachtet werden (Abb. 7). Durch eine Tieftemperaturmessung (bei -80 °C) konnte die Rotation von **3c** „eingefroren“ werden, wodurch die vier Signale jeweils wieder als Dublett von Dubletts auftreten.

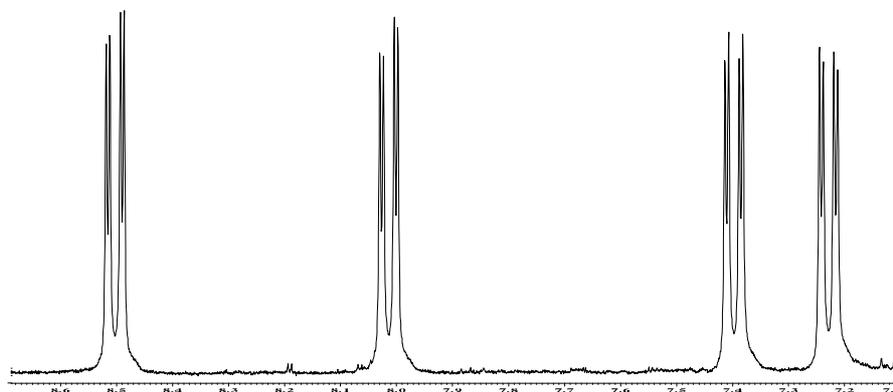


Abbildung 8: ¹H-NMR-Spektrum von **3c** bei -80 °C.

ALLGEMEINER TEIL

Tabelle 2: $^1\text{H-NMR}$ Daten [ppm] von **3a** in $[\text{D}_8]\text{-THF}$ und **3b,c** in CD_2Cl_2 .

Verbindung	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)]$ (3a)	7.24	7.41	8.02	8.51
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)]$ (3b)	6.96	7.04	8.01	8.30
$[\{(\text{CO})_3\text{ReI}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)]$ (3c)	6.95	7.02	7.90	8.53

Aus obiger Tabelle ist eine geringe Hochfeldverschiebung der Signale von **3a** zu **3c** ersichtlich. Das von **2** aufgenommene Spektrum zeigte lediglich ein Multiplett ($\delta \approx 6.71 - 6.72$ ppm), weshalb keine Aussagen über die Verschiebung der Protonen der Komplexe **3a - c** im Vergleich mit denen von Edukt **2** gemacht werden können.

Tabelle 3: $^{13}\text{C-NMR}$ Daten [ppm] von **2**, **3b,c** in CD_2Cl_2 und **3a** in $[\text{D}_8]\text{-THF}$.

Verbindung	δ (N-CH_3)	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ (N-C_q)	δ (ON-C_q)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)]$ (3a)	43.1	118.0, 119.2, 128.2, 139.4	160.9	161.6
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)]$ (3b)	42.7	115.37, 117.4, 127.7, 139.5	159.5	162.4
$[\{(\text{CO})_3\text{ReI}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)]$ (3c)	42.7, 42.8	114.6, 116.4, 127.0, 138.4	158.0	161.3
$\text{ON-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2$ (2)	45.3	109.9, 110.0, 126.5,	153.6	163.0

Beim Vergleich der Signale in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Komplexe **3a - c** mit dem Edukt **2** fällt auf, dass die Signale der Komplexe etwas tieffeldverschoben sind. Desweiteren ist eine geringe Hochfeldverschiebung der Signale von **3a** zu **3c** ersichtlich. Die Signale der quartären, an $-\text{NCH}_3$ bzw. $-\text{NO}$ gebundenen C-Atome sind wegen ihrer Nähe zum jeweiligen Stickstoff stark Tieffeld-verschoben.

In den IR-Spektren aller drei Verbindungen **3a - c** treten jeweils vier $\nu(\text{CO})$ -Banden auf. Da die NO-Gruppe durch N und O an zwei verschiedene Rhenium-Zentren gebunden ist, ist die elektronische Situation an beiden Metallzentren verschieden. Daraus resultieren zwei unterschiedliche $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragmente mit lokaler C_{3v} -Symmetrie, was zur Folge hat, dass im IR-Spektrum je zwei CO-Valenzschwingungen der Rassen $A_1 + E$ sichtbar werden (Abb. 9).

ALLGEMEINER TEIL

Tabelle 4: CO-Valenzschwingungen [cm^{-1}] im IR-Spektrum von **3a - c** in CH_2Cl_2 .

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)			
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)]$ (3a)	2041 (A_1)	2024 (A_1)	1946 (E)	1917 (E)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)]$ (3b)	2041 (A_1)	2023 (A_1)	1947 (E)	1917 (E)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReI}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)]$ (3c)	2037 (A_1)	2021 (A_1)	1947 (E)	1919 (E)

Der Sauerstoff der NO-Gruppe ist der bessere Donor als der Stickstoff. Dem $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragment, an dem das Sauerstoffatom koordiniert ist, steht somit mehr Ladung für eine Rückbindung zur Verfügung. Aus der Röntgenstrukturanalyse geht hervor, dass die C-O-Bindung der zum Sauerstoff *trans*-ständigen CO-Gruppe um 0.03 \AA länger ist als die der zum Stickstoff *trans*-ständigen CO-Gruppe. Daher kann man die IR-Absorptionen bei $2021 - 2024 \text{ cm}^{-1}$ und $1917 - 1919 \text{ cm}^{-1}$ eindeutig dem an Sauerstoff gebundenen Fragment zuordnen. Die NO-Banden der Komplexe (**3a**: 1394 cm^{-1} , **3b**: 1393 cm^{-1} , **3c**: 1392 cm^{-1}) sind im Vergleich zum unkoordinierten 4-Nitroso-*N,N*-dimethylanilin **2** (1529 cm^{-1}) stark zu niedrigeren Wellenzahlen und somit zu schwächerer NO-Bindung hin verschoben.

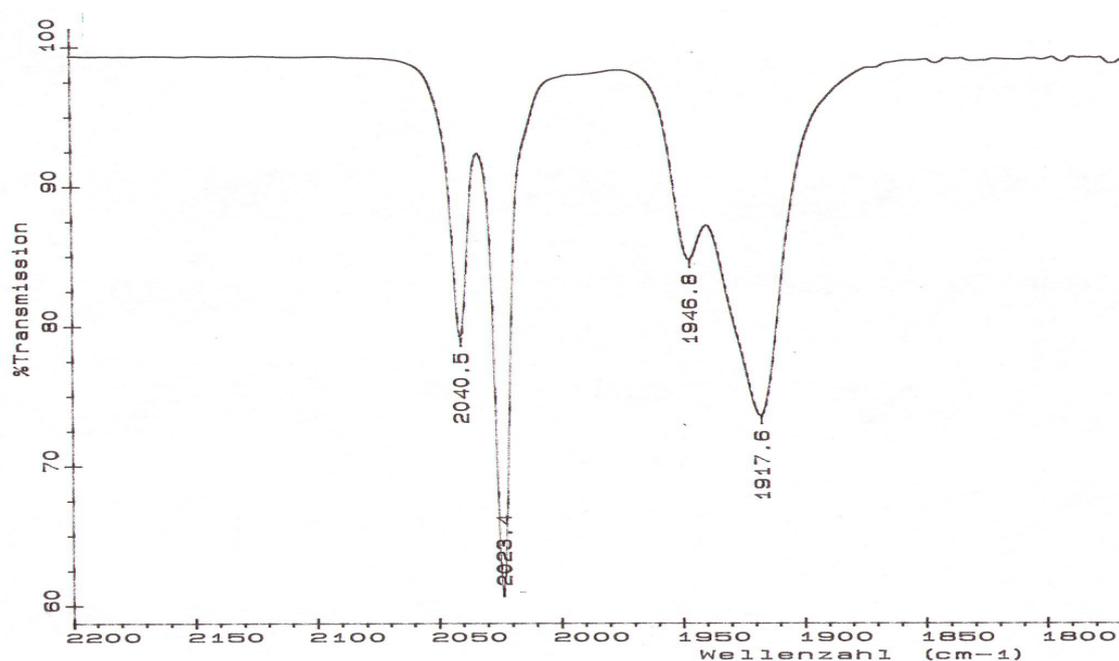


Abbildung 9: IR-Spektrum von **3b** in CH_2Cl_2 .

Die Verbindungen **3a - c** wurden auch massenspektrometrisch untersucht und konnten eindeutig mit dem jeweiligen Molekülpeak belegt werden. Sie zeigen ein nahezu identisches Fragmentierungsmuster, welches auf das sukzessive Abspalten

ALLGEMEINER TEIL

der CO-Liganden zurückzuführen ist; als Beispiel ist das MS-Spektrum von **3c** in Abb. 10 wiedergegeben.

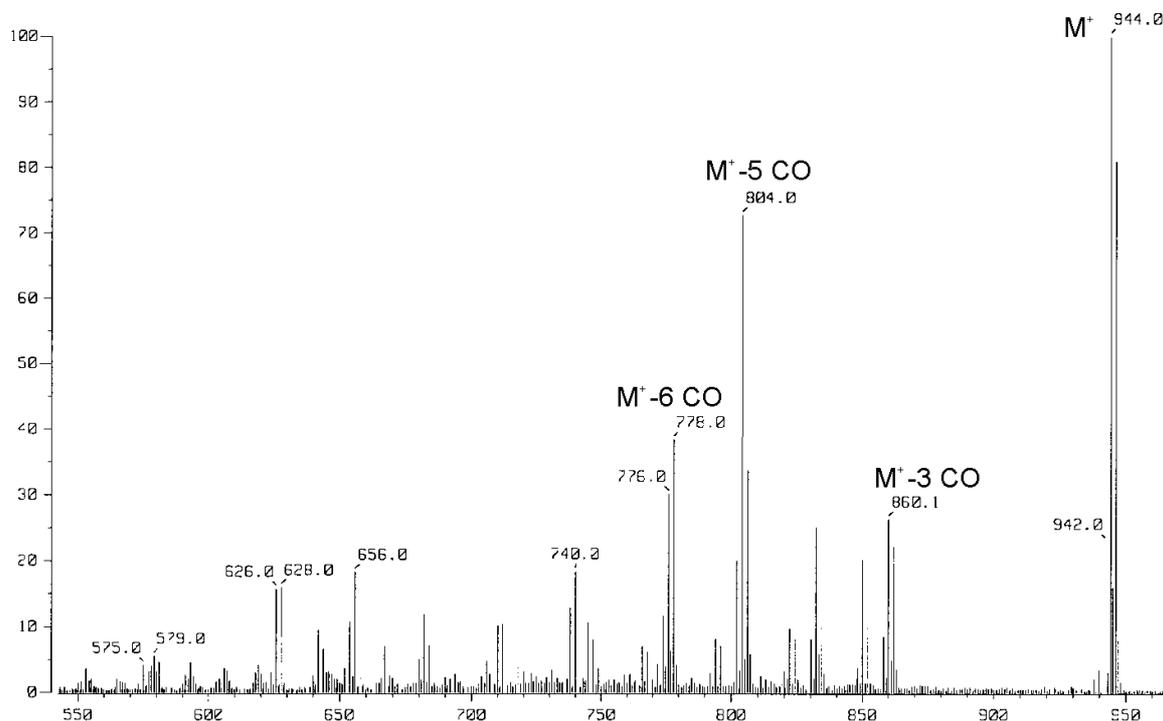


Abbildung 10: Massenspektrum von **3c**.

In den UV/Vis-Spektren von **3a - c** zeigen sich für jeden Komplex zwei ausgeprägte Absorptionsmaxima (vgl. Tabelle 5)

Tabelle 5: Absorptionsmaxima im UV/Vis-Spektrum [nm] von **2** und **3a - c** in CHCl_3 .

Verbindung	$\lambda_{\text{max}1}$ (log ϵ)	$\lambda_{\text{max}2}$ (log ϵ)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)]$ (3a)	265 (10638)	617 (32570)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)]$ (3b)	269 (9674)	610 (30195)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)]$ (3c)	274 (11562)	624 (35553)
$\text{ON-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2$ (2)	273 (4803)	420 (31310)

In den UV/Vis-Spektren tritt eine intensive breite Bande bei $\lambda = 610 - 624$ nm wegen eines Ligand-zu-Metall-Charge-Transfer-Übergangs auf ($[\text{NO-Re(I)}]$). Die Bande ist im Vergleich zu dem $\pi\text{-}\pi^*\text{-NO}$ -Übergang des freien Liganden zu höheren Wellenlängen hin verschoben. Offensichtlich ist die Absorption von der Halogenbrücke abhängig. Jedoch ist kein allgemeiner Trend in der Änderung von Extinktion und Wellenlänge ersichtlich.

ALLGEMEINER TEIL

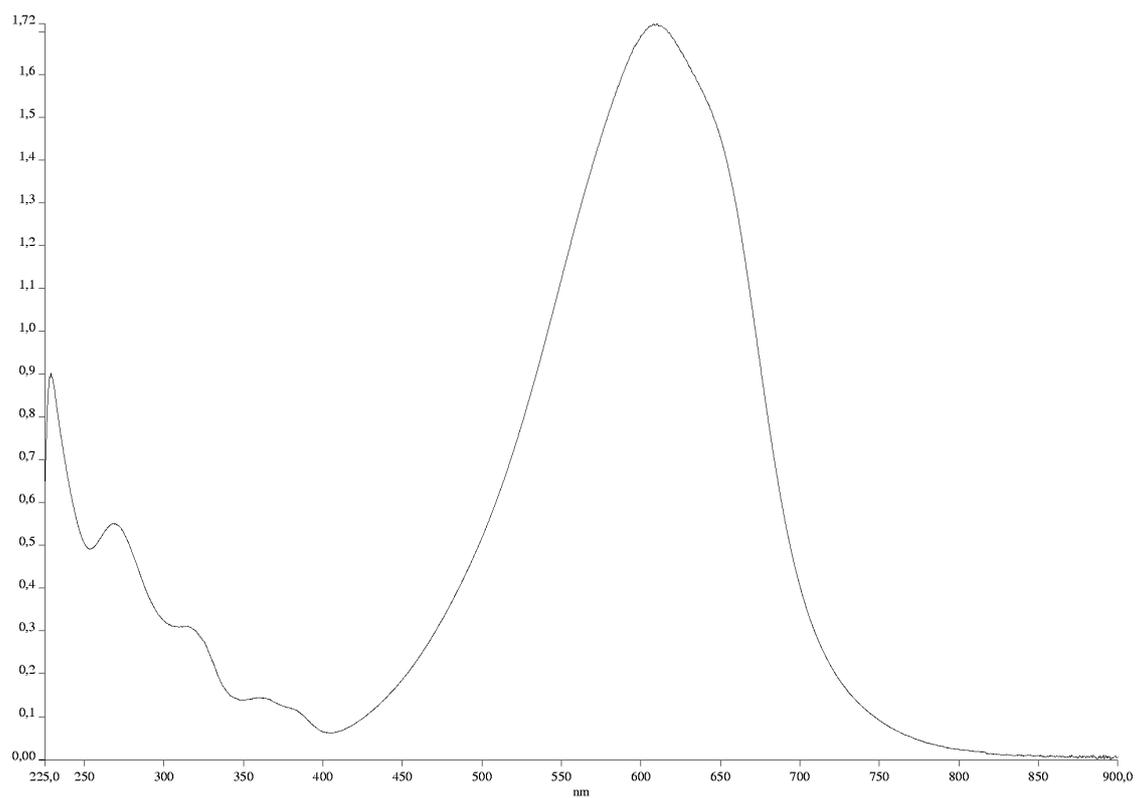
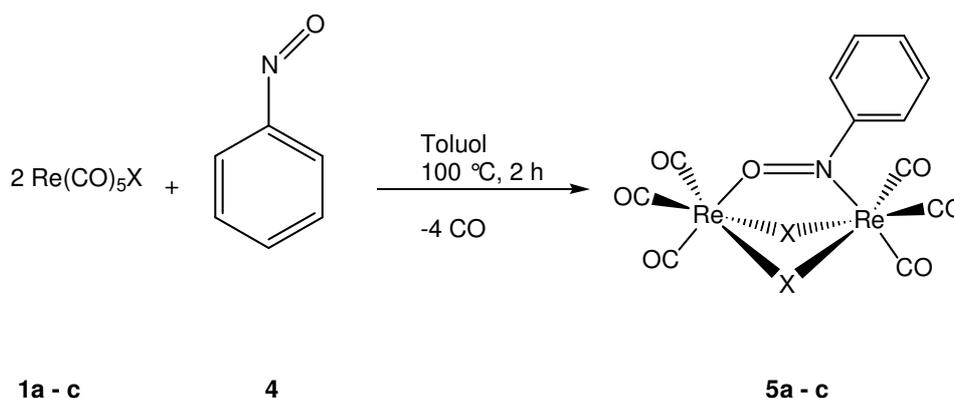


Abbildung 11: UV/Vis-Spektrum [nm] von **3b** in CHCl_3 .

ALLGEMEINER TEIL

1.1.3 Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{ReX}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_5)$ (X = Cl, Br, I) (**5a - c**)

Bei der Darstellung von **5a - c** aus **1a - c** und Nitrosobenzol (**4**) verfährt man in analoger Weise wie bei **3a - c**; Man erhält grün-violette Kristalle, die luftstabil und in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Chloroform gut löslich, in unpolaren Lösemitteln wie z. B. Pentan hingegen nur mäßig löslich sind.



Schema 6: Darstellung von **5a - c** aus **1a - c** (X = Cl, Br, I).

1.1.3.1 Molekülstrukturen von **5a - c**

Durch Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung von **5a - c** in Chloroform erhält man Einkristalle, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Für die Komplexe **5a,b** wurde eine monokline Elementarzelle mit der Raumgruppe $C2/m$ und für **5c** eine orthorhombische mit der Raumgruppe $Pbca$ gefunden. Die Molekülstrukturen von **5a - c** sind im folgenden abgebildet (Abb. 12 - 14).

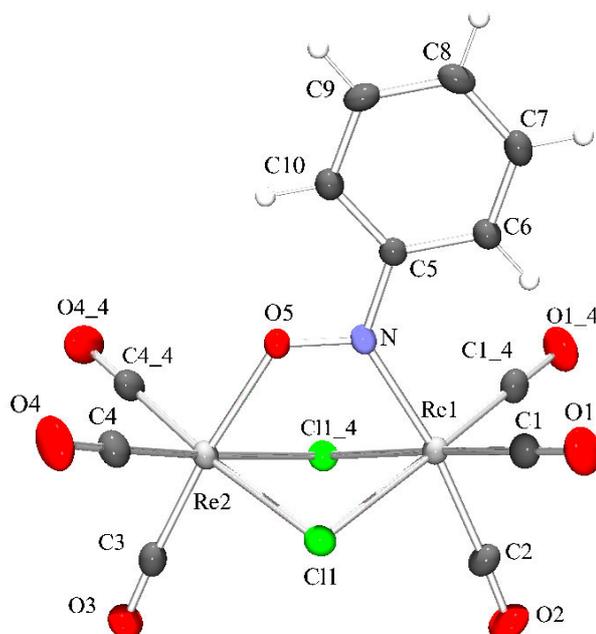


Abbildung 12: Molekülstruktur von **5a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(1)-N 2.092(5), Re(2)-O(5) 2.106(4), Re(1)-Cl(1) 2.4829(11), Re(1)-Cl(1_4) 2.4829(11), Re(2)-Cl(1) 2.4829(11), Re(2)-Cl(1_4) 2.4829(11), O(5)-N 1.282(6), N-C(5) 1.439(7), Re(1)-C(1_4) 1.906(5), Re(1)-C(1) 1.906(5), Re(1)-C(2) 1.977(6), , Re(2)-C(4_4) 1.905(5), Re(2)-C(4) 1.905(5), Re(2)-C(3) 1.930(7); N-Re(1)-Cl(1) 84.50(10), N-Re(1)-Cl(1_4) 84.50(10), Cl(1)-Re(1)-Cl(1_4) 81.84(5), O(5)-Re(2)-Cl(1) 82.47(9), O(5)-Re(2)-Cl(1_4) 82.47(9), Cl(1)-Re(2)-Cl(1_4) 81.84(5), N-O(5)-Re(2) 124.4(3), O(5)-N-C(5) 110.5(5), O(5)-N-Re(1) 118.2(4).

Das Grundgerüst von **5a** (Abb. 12) besteht aus zwei verzerrten flächenverknüpften Oktaedern mit zwei Chlor- und einem Nitroso-Brückenliganden. Der N-O(1)-Abstand beträgt 1.282(6) Å. Re(2)-O(5) ist mit 2.106(4) Å nur geringfügig länger als die Re(1)-N-Bindung mit 2.092(5) Å. Die leicht verzerrte oktaedrische Konformation resultiert aus den beiden analogen Cl-Re-Cl-Winkeln mit jeweils 81.84°. Die Re-Cl-Abstände sind mit 2.4829(11) Å relativ kurz. Die Diederwinkel Re(2)-O(5)-N-Re(1) und O(5)-N-C(5)-C(10) betragen 0°, d. h. der Phenylring liegt exakt in der Spiegelebene von **5a**. Zwischen den beiden Rhenium(I)-Atomen treten keine Wechselwirkungen auf (Re(1)-Re(2) = 3.463 Å).

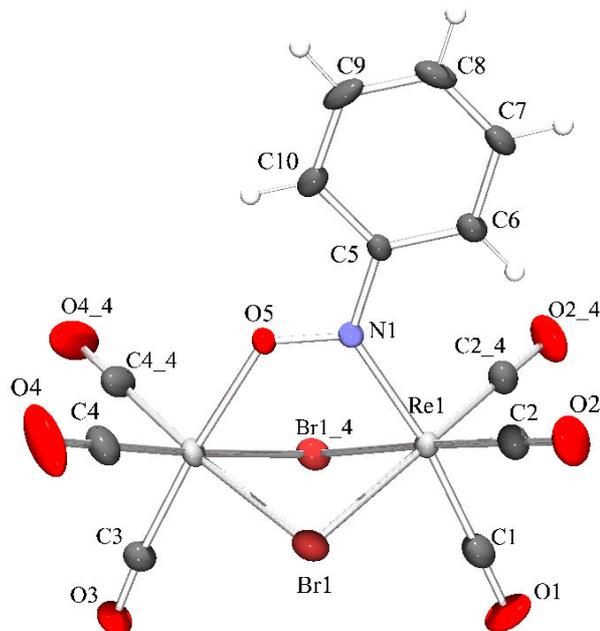


Abbildung 13: Molekülstruktur von **5b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(1)-N(1) 2.103(9), Re(2)-O(5) 2.101(8), Re(1)-Br(1_4) 2.6043(11), Re(1)-Br 2.6043(11), Re(2)-Br 2.6025(11), Re(2)-Br(1_4) 2.6025(11), O(5)-N(1) 1.294(12), N(1)-C(5) 1.427(14), Re(1)-C(2) 1.891(12), Re(1)-C(2_4) 1.891(12), Re(1)-C(1) 1.948(15), Re(2)-C(4_4) 1.902(13), Re(2)-C(4) 1.902(13), Re(2)-C(3) 1.931(13), N(1)-Re(1)-Br(1_4) 85.7(2), N(1)-Re(1)-Br 85.7(2), Br(1_4)-Re(1)-Br 83.65(5), O(5)-Re(2)-Br 83.84(17), O(5)-Re(2)-Br(1_4) 83.84(16), Br-Re(2)-Br(1_4) 83.72(5), N(1)-O(5)-Re(2) 125.4, O(5)-N(1)-C(5) 111.3(9), O(5)-N(1)-Re(1) 118.5(7).

Auch bei **5b** (Abb. 13) sind die Rhenium(II)-Zentren verzerrt-oktaedrisch von den Liganden umgeben. Die Br-Re-Br Winkel betragen hier jeweils 83.72(4)°; die Re-Br-Abstände sind ca. 2.6 Å lang. Der N-O(5)-Abstand beträgt 1.294(12) Å. Die Diederwinkel Re(2)-O(5)-N-Re(1) und O(5)-N-C(5)-C(10) liegen wie bei **5a** exakt bei 0°; auch bei **5b** liegt der Ligand genau in der Spiegelebene des Moleküls. Der Re-Re-Abstand beträgt 3.518 Å, und spricht somit gegen eine Re-Re-Wechselwirkung.

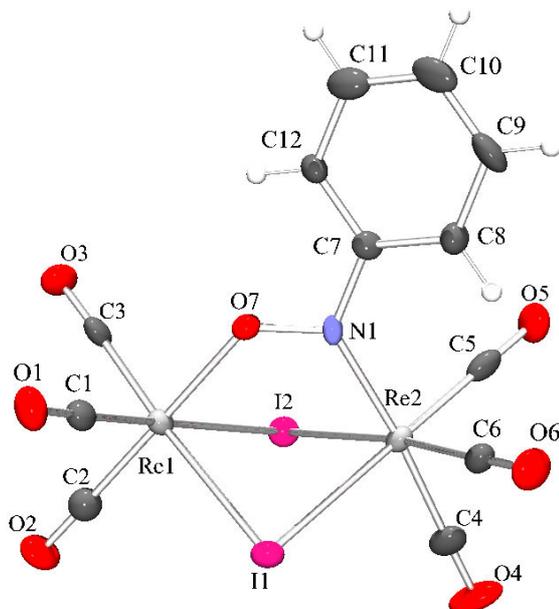


Abbildung 14: Molekülstruktur von **5c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(2)-N(1) 2.071(6), Re(1)-O(7) 2.102(5), Re(1)-I(1) 2.8062(6), Re(1)-I(2) 2.8138(7), Re(2)-I(1) 2.8214(6), Re(2)-I(2) 2.8217(6), O(7)-N(1) 1.296(7), N(1)-C(7) 1.429(9), Re(1)-C(1) 1.898(9), Re(1)-C(2) 1.914(9), Re(1)-C(3) 1.907(8), Re(2)-C(4) 1.975(8), Re(2)-C(5) 1.917(10), Re(2)-C(6) 1.919(9); O(7)-Re(1)-I(1) 87.12(13), O(7)-Re(1)-I(2) 84.80(13), I(1)-Re(1)-I(2) 83.203(17), N(1)-Re(2)-I(1) 89.69(15), N(1)-Re(2)-I(2) 86.95(17), I(1)-Re(2)-I(2) 82.786(18), N(1)-O(7)-Re(1) 127.8(4), O(7)-N(1)-C(7) 109.3(5), O(7)-N(1)-Re(2) 120.5(4).

Die leicht verzerrt-oktaedrische Umgebung der Rhenium(I)-Zentren in **5c** (Abb. 14) kommt durch die Winkel I-Re-I von jeweils ca. 83.5° zustande. Die Re-I-Abstände betragen ca. 2.821 Å. Im Gegensatz zu **5a** und **5b** weichen die Diederwinkel Re(2)-N(1)-O(7)-Re(1) und O(7)-N(1)-C(7)-C(12) mit 1.17° und 24.09° bei **5c** deutlich von 0° ab. Das bedeutet, dass die NO-Gruppe nur leicht, der Phenylring mit ca. 24° sehr deutlich aus der Spiegelebene gedreht ist. Trotzdem weist **5c** ebenfalls dichroitisches Verhalten auf. Der Abstand zwischen den beiden Rhenium(I)-Atomen beträgt 3.639 Å.

ALLGEMEINER TEIL

1.1.3.2 Vergleich der Strukturen von **5a - c**

Tabelle 6: Struktureller Vergleich von **5a - c**

Bindungslänge bzw. -winkel	$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2-(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_5)]$ (5a)	$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2-(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_5)]$ (5b)	$[\{(\text{CO})_3\text{ReI}\}_2-(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_5)]$ (5c)
Re-O (ON)	2.106(4)	2.101(8)	2.102(8)
Re-N	2.092(5)	2.103(9)	2.071(6)
N-O	1.282(6)	1.294(12)	1.296(7)
Re-X	2.4829(11)	2.6043(11)	ca. 2.81
Re-X-Re	ca. 88.42	ca. 85.02	ca. 80.50
X-Re-X	ca. 81.84	ca. 83.70	ca. 83.00
N-O-Re	124.4(3)	125.4(6)	127.8(4)
O-N-Re	118.2(4)	118.5(7)	120.5(4)
O-Re-X	82.47(9), 82.47(9)	83.84(16), 83.84(17)	87.12(13), 84.80(13)
N-Re-X	84.50(10), 84.50(10)	85.7(2)	86.69(15), 86.95(17)

Beim Vergleich der Bindungslängen stellt man eine Zunahme der Bindungslängen von N-O und Re-X vom Chlor- (**5a**) zum Iod-Komplex (**5c**) hin fest. Diese Änderung ist auf die unterschiedliche Atomgröße der im Komplex gebundenen Halogenatome zurückzuführen. Die Diederwinkel Re(2)-O(5)-N-Re(1) und O(5)-N-C(5)-C(10) von **5a** und **5b** sind exakt 0°, was bedeutet, dass sowohl die NO-Gruppe als auch der Phenylring exakt in der Spiegelebene des Moleküls liegen. Bei **5c** kommt es nur zu einer geringen Verdrillung der NO-Gruppe (um 1.17°), aber einer unerwartet starken des Phenylrings (ca. 24°) aus der Spiegelebene. Ein möglicher Grund hierfür ist der größere Platzbedarf der Iodo-Brücken, der nicht mehr kompensiert werden kann. Der Re-Re-Abstand wächst von Cl < Br < I (3.463 Å < 3.518 Å < 3.639 Å). Die Re-X-Re-Winkel nehmen wieder vom Cl zum I stark ab (**3a**: 88.42°, **3b**: 85.02°, **3c**: 80.50°), die Winkel X-Re-X dagegen leicht zu. Die Re-X-Bindungslängen von Cl < Br < I (2.483 Å < 2.604 Å < 2.821 Å) liegen in derselben Größenordnung, die bereits für ähnlich gebaute Komplexe mit Halogenverbrückung beschrieben wurde.^[59]

1.1.3.3 Spektroskopische Charakterisierung von **5a - c**

Beim Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **5a - c** zeigt sich, dass die Signale von **5a** am besten aufgelöst sind, denn im Gegensatz zu den anderen beiden Komplexen findet man bei ca. 7.56 ppm zwei Dubletts, bei 8.04 ppm ein Triplett und bei ca. 8.20 ppm wiederum zwei Dubletts. Bei **5b** und **5c** hingegen liegen lediglich zwei Triplett und ein Dublett vor. Somit tritt nicht wie bei den Verbindungen **3a - c** eine

ALLGEMEINER TEIL

Verbreiterung der Signale vom Chlor- zum Iod-Komplex hin auf, da der Nitrosobenzol- (**4**) im Gegensatz zum 4-Nitroso-*N,N*-dimethylanilin-Liganden (**2**) keine stabile chinoide Struktur ausbilden kann. Abbildung 15 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5c**.

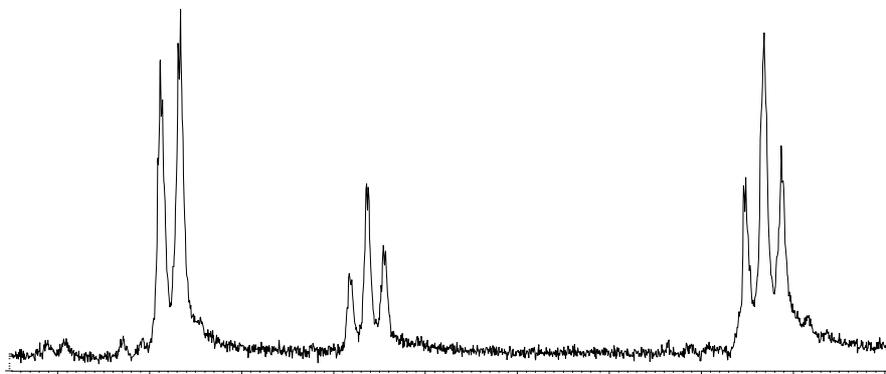


Abbildung 15: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5c**.

Tabelle 7: $^1\text{H-NMR}$ Daten [ppm] von **4** in CD_2Cl_2 und **5a - c** in CDCl_3 .

Verbindung	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_5)]$ (5a)	7.56, 7.59	8.05	8.21, 8.22
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_5)]$ (5b)	7.59	8.01	8.21
$[\{(\text{CO})_3\text{ReI}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_5)]$ (5c)	7.52	7.95	8.17
$\text{ON-C}_6\text{H}_5$ (4)	7.63	7.73	7.88

Wie aus Tabelle 7 ersichtlich, gibt es zwischen den Verschiebungen der Komplexe **5a - c** nur marginale Unterschiede. Es kommt von **5a** zu **5c** zu einer geringen Hochfeldverschiebung der Signale, was auf die Elektronegativitätsunterschiede der verschiedenen, an der Verbrückung beteiligten Halogene zurückzuführen ist. Im Vergleich zum Edukt **4** sind die Signale von **5a - c** bei ca. 8.0 und 8.2 ppm um ca. 0.2 ppm tieffeldverschoben; das Signal bei 7.5 ppm ist dagegen um ca. 0.1 ppm hochfeldverschoben.

ALLGEMEINER TEIL

Tabelle 8: ^{13}C -NMR Daten [ppm] von **4** in CD_2Cl_2 und **5a - c** in CDCl_3 .

Verbindung	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ (ON-C_q)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_5)]$ (5a)	126.0	131.0	138.3	170.3
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_5)]$ (5b)	125.6	130.8	137.4	171.1
$[\{(\text{CO})_3\text{ReI}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_5)]$ (5c)	124.2	130.9	135.9	172.7
$\text{ON-C}_6\text{H}_5$ (4)	120.8	129.4	135.7	166.1

Wie in den ^1H -NMR-Spektren sind auch die Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren von **5a** bis **5c** geringfügig hochfeldverschoben. Bei dem an die NO-Gruppe gebundenen, quartären Kohlenstoffatom ist jedoch ein gegenläufiger Trend erkennbar; die Signale von **5a - c** werden im Vergleich zum Edukt **4** bei etwas tieferem Feld gefunden.

Durch die lokale C_{3v} -Symmetrie an den zwei verschiedenen $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragmenten sind in den IR-Spektren von **5a - c** je zwei CO-Valenzschwingungen der Rassen $A_1 + E$ vorhanden (Abb. 16).

Tabelle 9: CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum [cm^{-1}] von **5a - c** in CH_2Cl_2 .

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)			
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_5)]$ (5a)	2067 (A_1)	2024 (A_1)	1988 (E)	1945 (E)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_5)]$ (5b)	2066 (A_1)	2024 (A_1)	1988 (E)	1945 (E)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReI}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_5)]$ (5c)	2061 (A_1)	2022 (A_1)	1987 (E)	1946 (E)

Die IR-Banden bei 2022 - 2024 cm^{-1} und 1945 - 1946 cm^{-1} kann man wiederum dem an Sauerstoff gebundenen $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragment zuordnen. Auch hier ist die Bindungslänge der zum Sauerstoff *trans*-ständigen CO-Gruppe um 0.03 Å länger als bei der zum Stickstoff *trans*-ständigen CO-Gruppe. Die $\nu(\text{NO})$ -Bande des unkoordinierten Nitrosobenzols (**4**) liegt bei 1485 cm^{-1} . Durch dessen Komplexierung (**5a**: 1379 cm^{-1} , **5b**: 1377 cm^{-1} , **5c**: 1377 cm^{-1}) ist eine Verschiebung der NO-Bande von ca. 107 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen festzustellen.

ALLGEMEINER TEIL

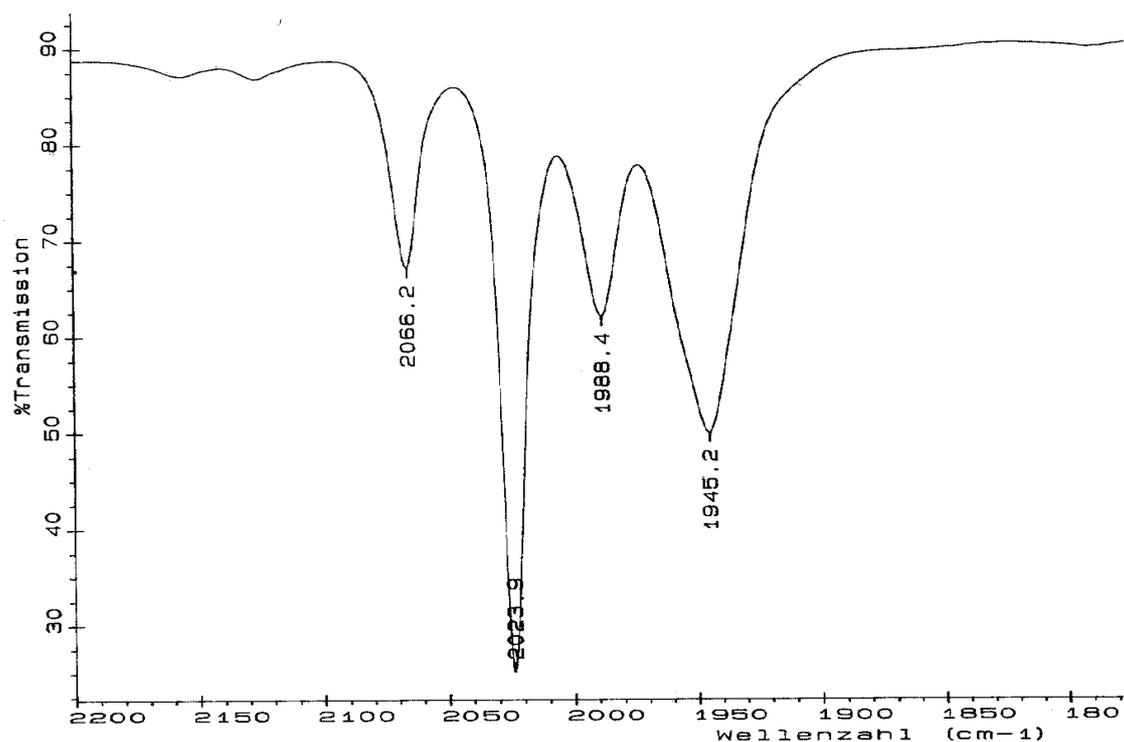


Abbildung 16: IR-Spektrum von **5b** in CH₂Cl₂.

Die Verbindungen konnten auch bei der massenspektrometrischen Untersuchung eindeutig mit dem jeweiligen Molekülionenpeak M⁺ (**5a**: 901.0, **5b**: 807.0, **5c**: 718.7) sowie dem typischen Fragmentierungsmuster nach Abspaltung von CO-Liganden belegt werden.

5a - c wurden auch UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Es zeigte sich, dass **5a - c** zwei ausgeprägte Absorptionsmaxima bei ca. 500 und 715 nm besitzen, die für die Farbgebung verantwortlich sind (Tabelle 10).

Tabelle 10: Absorptionsmaxima im UV/Vis-Spektrum [nm] von **4** und **5a - c** in CH₂Cl₂.

Verbindung	$\lambda_{\max 1}$ (log ϵ)	$\lambda_{\max 2}$ (log ϵ)
[{(CO) ₃ ReCl} ₂ (μ_2 -ON-C ₆ H ₅)] (5a)	505 (14919)	709 (6408)
[{(CO) ₃ ReBr} ₂ (μ_2 -ON-C ₆ H ₅)] (5b)	501 (14639)	706 (6228)
[{(CO) ₃ ReI} ₂ (μ_2 -ON-C ₆ H ₅)] (5c)	497 (3608)	734 (1416)
ON-C ₆ H ₅ (4)	283 (8793)	307 (7574)

Bei den Verbindungen **5a,b** sind die Bandenlagen und -intensitäten (Extinktionswerte) nur sehr geringfügig unterschiedlich. Bei **5c** hingegen resultiert

ALLGEMEINER TEIL

eine starke Abnahme der Extinktion und eine Verschiebung der zweiten Bande um ca. 25 nm. Dies ist womöglich darauf zurückzuführen, dass der Phenylring bei **5c** nicht mehr wie bei **5a,c** in der Spiegelebene des Moleküls liegt.

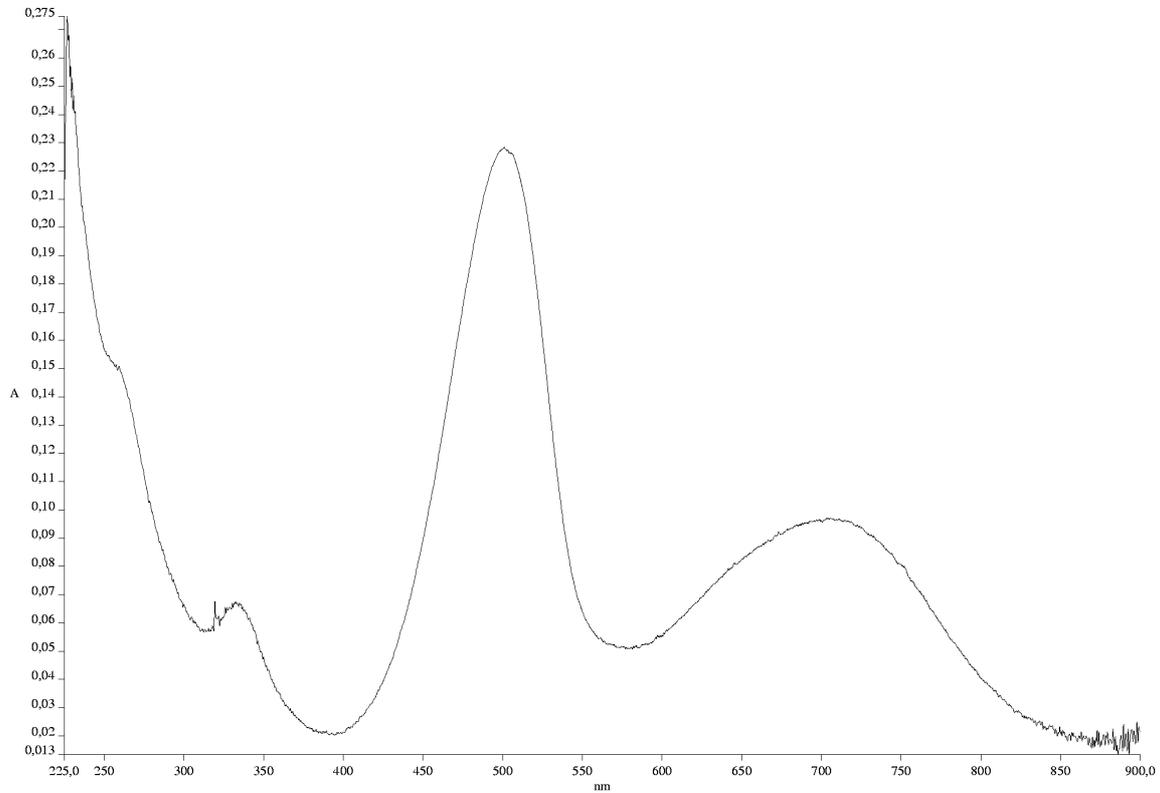
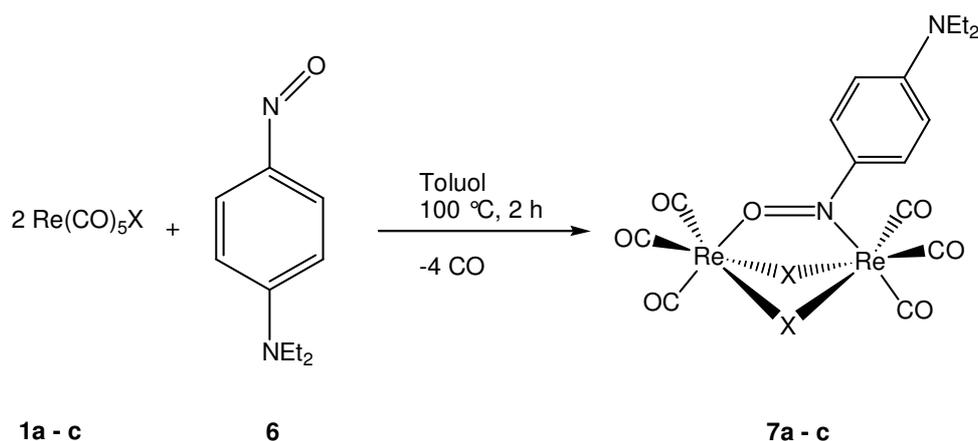


Abbildung 17: UV/Vis-Spektrum [nm] von **5b** in CH_2Cl_2 .

ALLGEMEINER TEIL

1.1.4 Darstellung von $[\{(\text{CO})_3\text{ReX}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NEt}_2)]$ (X = Cl, Br, I) (**7a - c**)

Bei der Darstellung von **7a - c** geht man wiederum so vor wie bei den Verbindungen **3a - c** und **5a - c**. Als Edukte werden die Halogeno-Komplexe **1a - c** und 4-Nitroso-*N,N*-diethylanilin (**6**) verwendet. Man erhält **7a - c** in Form von blau-roten dichroitischen Kristallen, die luftstabil und in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Chloroform gut löslich sind. In unpolaren Lösemitteln wie z. B. Pentan sind sie nahezu unlöslich.



Schema 7: Darstellung von **7a - c** aus **1a - c** (X = Cl, Br, I).

1.1.4.1 Molekülstrukturen von **7a - c**

Für die Röntgenstrukturanalyse konnten Einkristalle durch Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung von **7a - c** in Chloroform erhalten werden. **7a** und **7b** kristallisieren triklin in der Raumgruppe *P*-1, Komplex **7c** weist eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe *P*2₁/*n* auf. Im folgenden sind die Molekülstrukturen von **7a - c** abgebildet (Abb. 18 - 20).

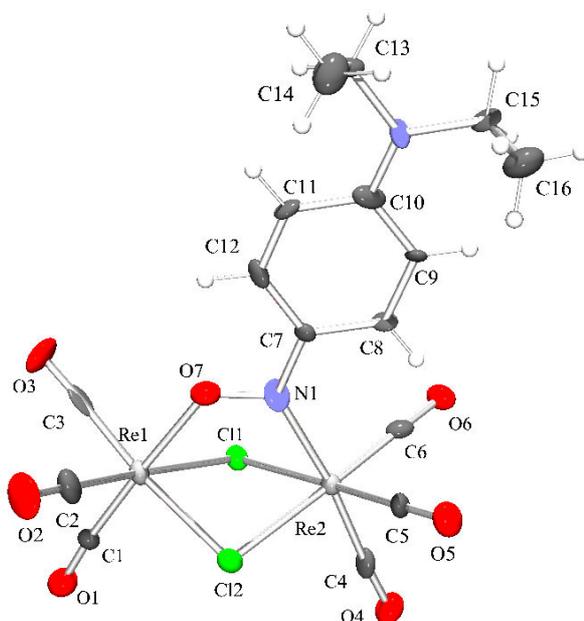


Abbildung 18: Molekülstruktur von **7a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(2)-N(1) 2.174(19), Re(1)-O(7) 2.165(15), Re(1)-Cl(2) 2.491(5), Re(1)-Cl(1) 2.510(5), Re(2)-Cl(2) 2.490(5), Re(2)-Cl(1) 2.503(5), O(7)-N(1) 1.28(2), N(1)-C(7) 1.37(3), Re(1)-C(1) 1.88(2), Re(1)-C(2) 1.90(3), Re(1)-C(3) 1.86(3), Re(2)-C(4) 1.91(2), Re(2)-C(5) 1.86(2), Re(2)-C(6) 1.88(2); O(7)-Re(1)-Cl(2) 82.0(4), O(7)-Re(1)-Cl(1) 81.7(5), Cl(2)-Re(1)-Cl(1) 81.31(17), N(1)-Re(2)-Cl(2) 83.5(5), N(1)-Re(2)-Cl(1) 81.9(4), Cl(2)-Re(2)-Cl(1) 81.47(16), N(1)-O(7)-Re(1) 123.0(13), O(7)-N(1)-C(7) 109.5(18), O(7)-N(1)-Re(2) 119.4(13).

Die beiden Rhenium(I)-Atome von **7a** (Abb. 18) sind verzerrt-oktaedrisch von den Liganden umgeben. Der Abstand zwischen N(1) und O(7) beträgt 1.28(2) Å. Re(1)-O(7) ist mit 2.165(15) Å wieder etwas kürzer als die Re(2)-N(1)-Bindung (2.174(19)). Die Rhenium(I)-Atome schließen mit den Chlor-Atomen jeweils einen Winkel von ca. 82.5° ein, wodurch die verzerrt-oktaedrische Konfiguration an den beiden Rhenium(I)-Atomen resultiert. Die Re-Cl-Abstände betragen ca. 2.49 Å. Die Diederwinkel Re(1)-O(7)-N(1)-Re(2) und O(7)-N(1)-C(7)-C(12) liegen bei 3.56° und 1.06°, was bedeutet, dass die NO-Gruppe und der Phenylring nur leicht aus der Spiegelebene verdreht sind. Der Abstand zwischen den beiden Rhenium(I)-Atomen beträgt 3.535 Å.

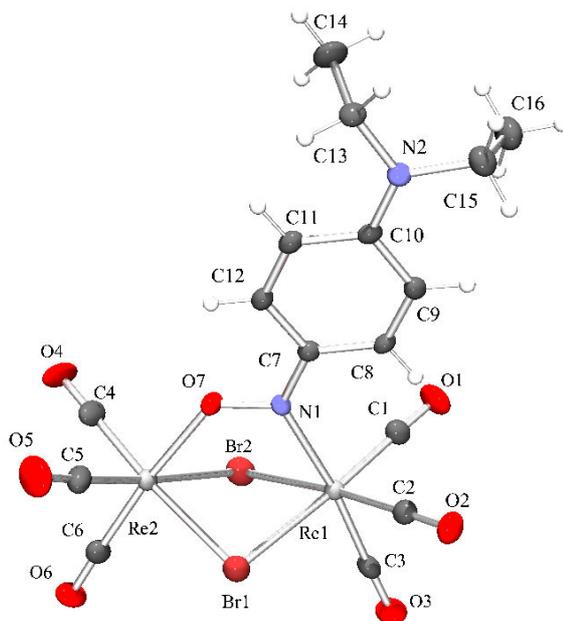


Abbildung 19: Molekülstruktur von **7b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(1)-N(1) 2.199(6), Re(2)-O(7) 2.126(5), Re(1)-Br(2) 2.5954(9), Re(1)-Br(1) 2.6209(8), Re(2)-Br(2) 2.5852(10), Re(2)-Br(1) 2.6097(9), O(7)-N(1) 1.308(8), N(1)-C(7) 1.360(9), Re(1)-C(1) 1.907(8), Re(1)-C(2) 1.902(8), Re(1)-C(3) 1.929(8), Re(2)-C(4) 1.908(10), Re(2)-C(5) 1.906(10), Re(2)-C(6) 1.911(8); N(1)-Re(1)-Br(2) 85.32(15), N(1)-Re(1)-Br(1) 82.45(15), Br(2)-Re(1)-Br(1) 82.86(3), O(7)-Re(2)-Br(2) 83.17(16), O(7)-Re(2)-Br(1) 82.51(15), Br(2)-Re(2)-Br(1) 83.28(3), N(1)-O(7)-Re(2) 126.8(4), O(7)-N(1)-C(7) 113.2(6), O(7)-N(1)-Re(1) 116.8(4).

In Abb. 19 ist die Molekülstruktur von **7b** wiedergegeben. **7b** besteht aus zwei flächenverknüpften Oktaedern, die etwas verzerrt sind, denn die Br-Re-Br-Winkel betragen ca. 83°. Die Re-N-Bindung ist auch hier etwas länger als die Re-O-Bindung. Die Re-Br-Abstände sind mit jeweils ca. 2.6 Å etwa gleich lang. Die Diederwinkel Re(1)-O(7)-N(1)-Re(2) und O(7)-N(1)-C(7)-C(12) betragen 5.31° und 1.41°, was bedeutet, dass die NO-Gruppe und der Phenylring nur leicht gegen die Spiegelebene verkippt sind. Der Abstand zwischen den beiden Rhenium(I)-Atomen beträgt 3.568 Å.

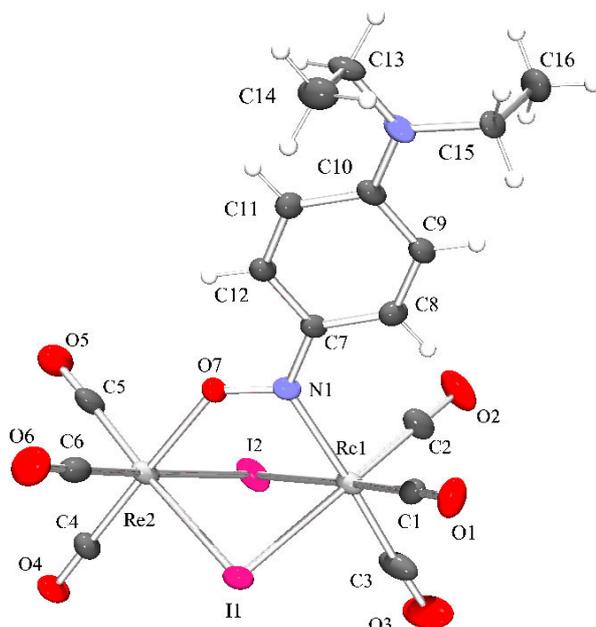


Abbildung 20: Molekülstruktur von **7c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(1)-N(1) 2.196(4), Re(2)-O(7) 2.139(3), Re(1)-I(2) 2.8075(4), Re(1)-I(1) 2.8232(4), Re(2)-I(2) 2.7998(4), Re(2)-I(1) 2.8094(4), O(7)-N(1) 1.297(5), N(1)-C(7) 1.354(6), Re(1)-C(1) 1.902(5), Re(1)-C(2) 1.908(5), Re(1)-C(3) 1.926(6), Re(2)-C(4) 1.910(5), Re(2)-C(5) 1.913(6), Re(2)-C(6) 1.909(6); N(1)-Re(1)-I(2) 85.41(10), N(1)-Re(1)-I(1) 86.68(10), I(2)-Re(1)-I(1) 83.512(11), O(7)-Re(2)-I(2) 84.22(9), O(7)-Re(2)-I(1) 85.00(9), I(2)-Re(2)-I(1) 83.906(12), N(1)-O(7)-Re(2) 129.1(3), O(7)-N(1)-C(7) 113.0(4), O(7)-N(1)-Re(1) 118.7(3).

Auch im Falle von **7c** (Abb. 20) sind die Rhenium(I)-Zentren verzerrt-oktaedrisch von den Liganden umgeben. Die Winkel zu den Iod-Atomen betragen hier jeweils ca. 83.7°. Die Diederwinkel Re(1)-N(1)-O(7)-Re(2) und O(7)-N(1)-C(7)-C(12) betragen 1.48° und 2.05°. Daraus folgt, dass die Nitrosogruppe und der Phenylring nicht exakt in der Spiegelebene des Moleküls liegen. Der Abstand von 3.709 Å zwischen den beiden Rhenium(I)-Atomen spricht wieder gegen eine Re-Re-Wechselwirkung.

1.1.4.2 Vergleich der Molekülstrukturen von **7a - c**

Bei den Verbindungen **7a - c** ändert sich der N-O-Abstand nicht linear mit der Größe des Brückenatoms, denn **7a** mit dem kleinsten Brückenliganden zeigt erstaunlicherweise die kürzeste N-O-Bindung. Die Änderung der Re-X-Bindung von Cl < Br < I ist wieder auf die Größe der jeweiligen Halogenatome zurückzuführen.

ALLGEMEINER TEIL

Tabelle 11: Struktureller Vergleich von **7a - c**.

Bindungslänge bzw. -winkel	[[{(CO)₃ReCl}₂(μ₂-ON- C₆H₄-NEt₂)] (7a)	[[{(CO)₃ReBr}₂(μ₂-ON- C₆H₄-NEt₂)] (7b)	[[{(CO)₃ReI}₂(μ₂-ON- C₆H₄-NEt₂)] (7c)
Re-O (ON)	2.165(15)	2.126(5)	2.139(3)
Re-N	2.274(19)	2.199(6)	2.196(4)
N-O	1.28(2)	1.308(8)	1.297(5)
Re-X	ca. 2.5	ca. 2.6	ca. 2.8
Re-X-Re	ca. 90.05	ca. 87.10	ca. 82.60
X-Re-X	81.39	82.57	84.71
N-O-Re	123.0(13)	126.8(4)	129.1(3)
O-N-Re	119.4(13)	116.8(4)	118.7(3)
O-Re-X	81.7(5), 82.0(4)	82.51(15), 83.17(16)	84.22(9), 85.00(9)
N-Re-X	81.9(4), 83.5(5)	82.45(15), 85.32(15)	85.41(10), 86.68(10)

Die Diederwinkel Re(1)-N(1)-O(7)-Re(2) und O(7)-N(1)-C(7)-C(12) sind in allen Fällen kleiner als 6° bzw 2°. Das bedeutet, dass die NO-Gruppe und der Phenylring nur geringfügig aus der Spiegelebene des Moleküls herausgedreht sind. Die Re-X-Bindungslängen von Cl < Br < I (ca. 2.5 Å < ca. 2.6 Å < ca. 2.8 Å) sind mit anderen verbrückenden Halogenatomen vergleichbar.^[59] Je nach Größe des Brückenliganden Cl, Br, oder I verkleinert sich der Re-X-Re-Winkel bzw. vergrößert sich der X-Re-X-Winkel. Zwischen den Rhenium(I)-Zentren herrschen keine Wechselwirkungen, da der Re-Re-Abstand bei allen Komplexen größer als ca. 3.5 Å ist.

ALLGEMEINER TEIL

1.1.4.3 Spektroskopische Charakterisierung von **7a - c**

Aus Tabelle 12 ist ersichtlich, dass es nur marginale Unterschiede zwischen den Verschiebungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **7a - c** gibt. Außerdem zeigt sich wie bei **3a - c** auch hier, dass die Signale vom Chlor- (**7a**) zum Iod-verbrückten Komplex (**7c**) hin immer breiter werden.

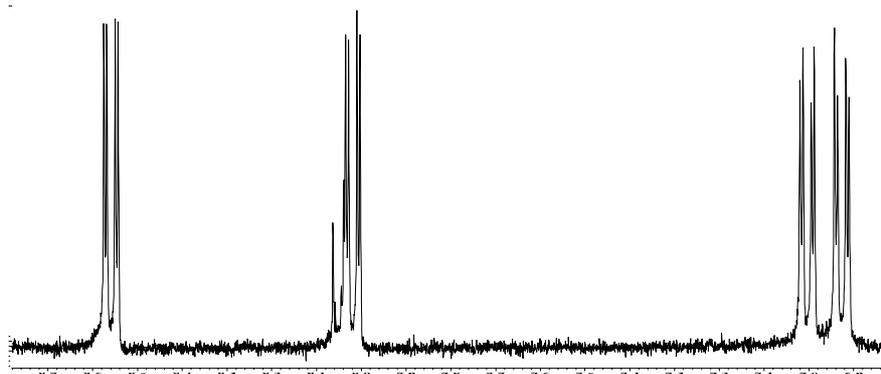


Abbildung 21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7a** in CD_2Cl_2 .

Diese Verbreiterung lässt sich wie bei **3a - c** durch die mesomeren Grenzformeln des verwendeten Anilin-Liganden erklären.

Tabelle 12: $^1\text{H-NMR}$ -Daten [ppm] von **6** und **7a - c** in CD_2Cl_2 .

Verbindung	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NEt}_2)]$ (7a)	6.94	7.02	8.03	8.57
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NEt}_2)]$ (7b)	6.93	7.01	7.99	8.61
$[\{(\text{CO})_3\text{ReI}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NEt}_2)]$ (7c)	6.92	7.01	7.90	8.63
$\text{ON-C}_6\text{H}_4\text{-NEt}_2$ (6)	6.57	8.03		

ALLGEMEINER TEIL

Tabelle 13: ^{13}C -NMR-Daten [ppm] von **6** und **7a - c** in CD_2Cl_2 .

Verbindung	δ (N-CH ₂)	δ (CH _{arom.})	δ (N-C _q)	δ (ON-C _q)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NEt}_2)]$ (7a)	48.3	115.6, 117.6, 128.1, 139.8	158.4	161.2
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NEt}_2)]$ (7b)	48.2	115.3, 117.3, 128.0, 139.7	158.1	162.0
$[\{(\text{CO})_3\text{ReI}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NEt}_2)]$ (7c)	48.1	114.7, 116.7, 127.8, 139.5	157.9	162.7
ON-C ₆ H ₄ -NEt ₂ (6)	45.5, 45.0	109.9, 110.3, 126.5	153.8	162.4

Vergleicht man die ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **7a - c** untereinander, so kann man keinen eindeutigen Trend in den Verschiebungen erkennen. Im Vergleich zum unkomplexierten Liganden **6** wird eine Tieffeldverschiebung der Komplexe **7a - c** beobachtet (Tabelle 13).

In den IR-Spektren treten je zwei CO-Valenzschwingungen der Rassen $A_1 + E$ auf, die aus der lokalen C_{3v} -Symmetrie der zwei verschiedenen $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragmente resultieren.

Tabelle 14: CO-Valenzschwingungen [cm^{-1}] im IR-Spektrum von **7a - c** in CH_2Cl_2 .

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)			
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NEt}_2)]$ (7a)	2041 (A_1)	2024 (A_1)	1946 (E)	1916 (E)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NEt}_2)]$ (7b)	2040 (A_1)	2023 (A_1)	1946 (E)	1917 (E)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReI}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NEt}_2)]$ (7c)	2037 (A_1)	2021 (A_1)	1946 (E)	1918 (E)

Bei den Verbindungen **7a - c** kann nur eine sehr geringe Vergrößerung (0.006 Å) der zum Sauerstoff *trans*-ständigen C-O-Bindung im Vergleich zu der zum Stickstoff *trans*-ständigen C-O-Bindung festgestellt werden. Trotzdem werden die IR-Absorptionen bei 2024 - 2021 cm^{-1} und 1916 - 1918 cm^{-1} dem an Sauerstoff gebundenen Fragment zugeordnet; die Banden bei 2037 - 2041 cm^{-1} und 1946 cm^{-1} hingegen dem an Stickstoff gebundenen Fragment. Außerdem ist eine Verschiebung der $\nu(\text{NO})$ -Banden von **7a - c** (**7a**: 1421 cm^{-1} , **7b**: 1420 cm^{-1} , **7c**: 1420 cm^{-1}) im Vergleich zum Edukt **6** (1547 cm^{-1}) zu niedrigeren Wellenzahlen hin zu erkennen.

ALLGEMEINER TEIL

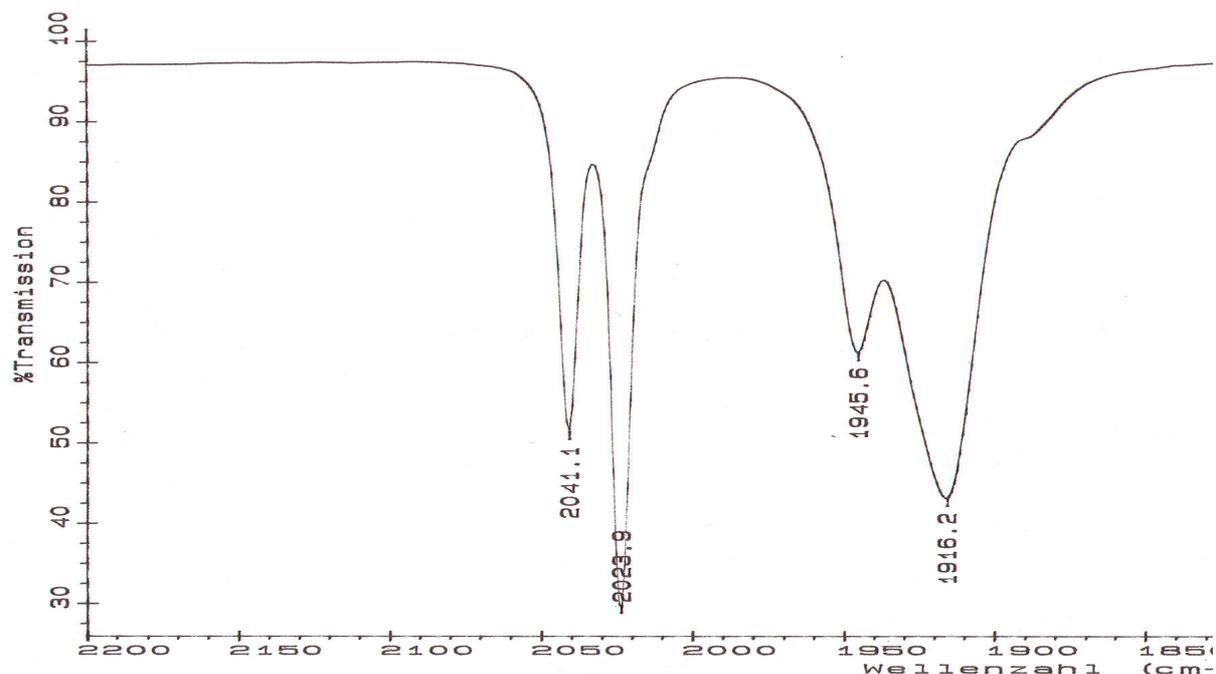


Abbildung 22: IR-Spektrum [cm^{-1}] von **7a** in CH_2Cl_2 .

In den Massenspektren von **7a** - **c** konnten jeweils wieder sowohl die Molekülionenpeaks (**7a**: 971.3, **7b**: 877.7, **7c**: 789.7) als auch die sukzessive Abspaltung der Carbonylliganden von den Komplexen nachgewiesen werden.

UV/Vis-spektroskopisch zeigen **7a** - **c** je zwei ausgeprägte Absorptionsmaxima bei ca. 270 nm und 610 nm. Die intensivere Bande mit einem Extinktionskoeffizienten von ca. 31000 kann durch einen Ligand-zu-Metall-Charge-Transfer-Übergang ([NO-Re(I)]) erklärt werden. Die Bande ist im Vergleich zu dem π - π^* -NO-Übergang des freien Liganden zu höheren Wellenlängen hin verschoben. Abbildung 23 zeigt exemplarisch das UV/Vis-Spektrum von **7b**.

Tabelle 15: Absorptionsmaxima im UV/Vis-Spektrum [nm] von **7a** - **c** und **6** in CH_2Cl_2 .

Verbindung	$\lambda_{\text{max}1}$ (log ϵ)	$\lambda_{\text{max}2}$ (log ϵ)
$\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NEt}_2)$ (7a)	265 (10104)	599 (32898)
$\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NEt}_2)$ (7b)	268 (10003)	608 (31401)
$\{(\text{CO})_3\text{ReI}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NEt}_2)$ (7c)	273 (10739)	621 (32786)
ON-C ₆ H ₄ -NEt ₂ (6)	273 (6322)	424 (32567)

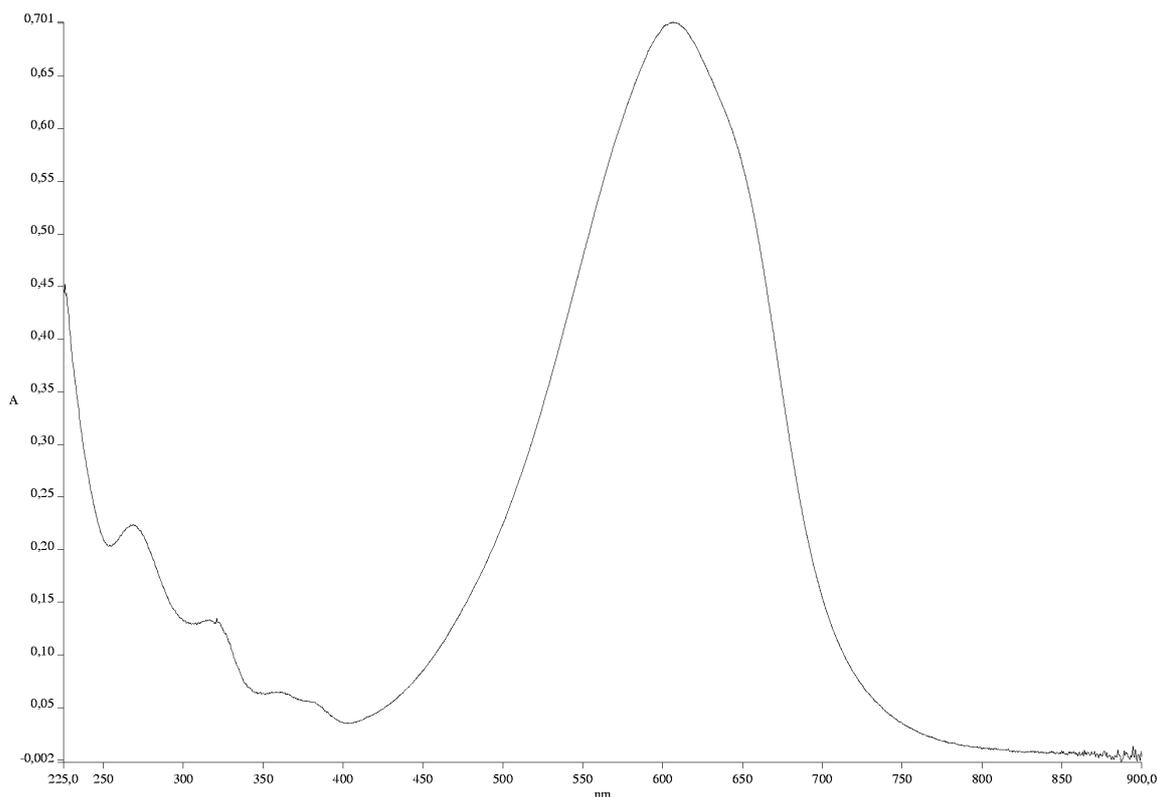
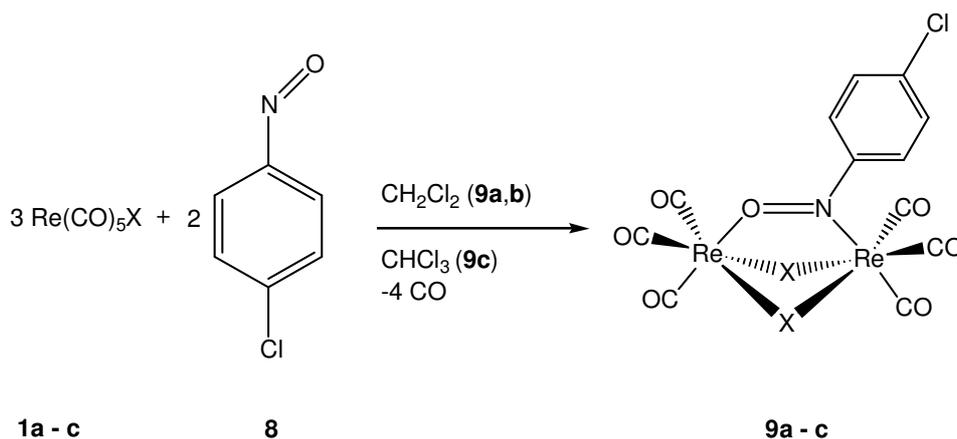


Abbildung 23: UV/Vis-Spektrum [nm] von **7b** in CH₂Cl₂.

Offensichtlich ist die Absorption von der Halogenbrücke abhängig. Jedoch ist kein allgemeiner Trend in der Änderung von Extinktion und Wellenlänge erkennbar.

1.1.5 Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{ReX}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Cl})$ (X = Cl, Br, I) (**9a - c**)

Drei Äquivalente des entsprechenden Pentacarbonylhalogenorhenium(I) (**1a - c**) werden in CH₂Cl₂ (**1a,b**) bzw. in CHCl₃ (**1c**) gelöst, mit zwei Äquivalenten 4-Chloronitrosobenzol (**8**) versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (CH₂Cl₂) des Rohproduktes an Kieselgel erhält man **9a - c** in Form von blau-roten dichroitischen Kristallen. Die Verbindungen **9a - c** sind luftstabil, in polaren Lösemitteln wie Dichlormethan oder Chloroform gut löslich, in unpolaren Lösemitteln wie Pentan hingegen schwer löslich.



Schema 8: Darstellung von **9a - c** aus **1a - c** (X = Cl, Br, I).

1.1.5.1 Molekülstruktur von **9a**

Durch Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung von **9a** in Chloroform konnten Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. Dabei wurde eine trikline Elementarzelle mit der Raumgruppe *P*-1 festgestellt. Da es sich um einen Zwillingskristall handelte, konnten nicht alle Atome anisotrop verfeinert werden.

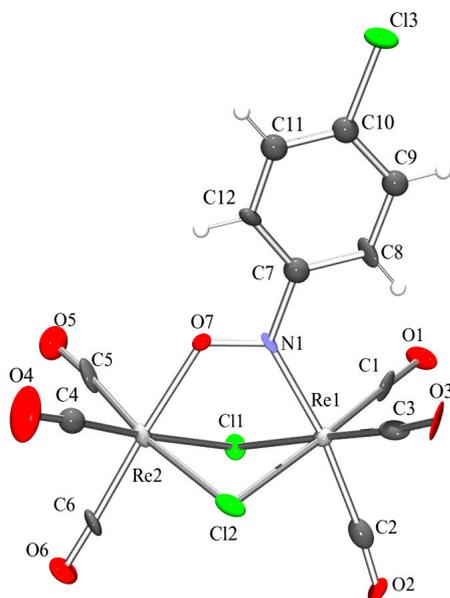


Abbildung 24: Molekülstruktur von **9a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(1)-N(1) 2.053(15), Re(2)-O(7) 2.102(13), Re(1)-Cl(1) 2.473(4), Re(1)-Cl(2) 2.489(5), Re(2)-Cl(1) 2.479(4), Re(2)-Cl(2) 2.484(5), O(7)-N(1) 1.282(18), N(1)-C(7) 1.46(2), Re(1)-C(1) 1.93(2), Re(1)-C(2) 1.99(3), Re(1)-C(3) 1.94(2), Re(2)-C(4) 1.919(18), Re(2)-C(5) 1.89(2), Re(2)-C(6) 1.96(2), Re(1)-Re(2) 3.449; N(1)-

ALLGEMEINER TEIL

Re(1)-Cl(1) 85.6(4), N(1)-Re(1)-Cl(2) 84.1(4), Cl(1)-Re(1)-Cl(2) 81.56(15), O(7)-Re(2)-Cl(1) 83.6(3), O(7)-Re(2)-Cl(2) 82.5(3), Cl(1)-Re(2)-Cl(2) 81.54(15), N(1)-O(7)-Re(2) 122.8(10), O(7)-N(1)-C(7) 110.1(14), O(7)-N(1)-Re(1) 120.1(11), O(7)-N(1)-C(7)-C(12) 11.79, Re(1)-N(1)-O(7)-Re2 0.58.

9a ist aus zwei oktaedrisch-koodinierten Rhenium(I)-Zentren aufgebaut, die über zwei Chlor-Atome sowie über eine μ_2 -Nitroso-Gruppe verbrückt sind. Aus den Cl-Re-Cl Winkeln von ca. 81.5° resultiert die beobachtete Verzerrung des Systems. Die Re-Cl-Bindungslängen betragen etwa 2.48 Å. Der Abstand O(7)-N(1) beträgt 1.282(18) Å. Anhand der kleinen Torsionswinkel von O(7)-N(1)-C(7)-C(12) (11.79°) und Re(1)-N(1)-O(7)-Re(2) (0.58°) ist ersichtlich, dass der Phenylring nur leicht aus der Re(1)-Re(2)-Achse gedreht ist. Der Abstand zwischen den beiden Rhenium(I)-Zentren beträgt ca. 3.449 Å.

1.1.5.2 Spektroskopische Charakterisierung von **9a - c**

Im aromatischen Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **9a - c** werden stets zwei Dubletts bei ca. 7.58 bzw. 7.84 ppm registriert (siehe Abbildung 25). Es zeigt sich, dass die unterschiedlichen Halogenobrücken auf die Verschiebung im $^1\text{H-NMR}$ nur einen geringen Einfluß besitzen.

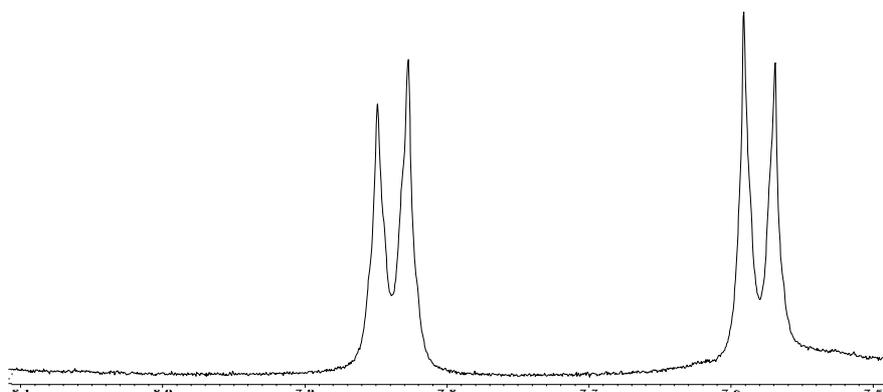


Abbildung 25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9a** in CDCl_3 .

Die Protonen im Komplex erfahren eine Hochfeldverschiebung von ca. 0.09 ppm vom Chlor- (**9a**) zum Iod- Derivat (**9c**) (siehe Tabelle 14). Im Vergleich zu der Ausgangsverbindung **8** sind in **9b,c** lediglich die Signale bei ca. 7.5 ppm leicht hochfeldverschoben.

ALLGEMEINER TEIL

Tabelle 16: $^1\text{H-NMR}$ -Daten [ppm] von **8** und **9a - c** in CDCl_3 .

Verbindung	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Cl})]$ (9a)	7.58	7.84
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Cl})]$ (9b)	7.53	7.84
$[\{(\text{CO})_3\text{ReI}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Cl})]$ (9c)	7.49	7.85
$\text{ON-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$ (8)	7.58	7.84

Tabelle 17: $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten [ppm] von **8** und **9a - c** in CDCl_3 .

Verbindung	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ (ON-C_q)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Cl})]$ (9a)	123.7, 127.1, 129.0, 129.7, 142.5	163.8
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Cl})]$ (9b)	124.3, 126.4, 129.4, 131.2, 145.1	169.2
$[\{(\text{CO})_3\text{ReI}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Cl})]$ (9c)	123.8, 127.2, 129.1, 132.3, 143.3	170.9
$\text{ON-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$ (8)	122.3, 129.8, 142.6	-

Für **9a - c** lassen sich im aromatischen Bereich sechs Signale registrieren. Die vier Signale bei ca. 124 - 132 ppm werden den *ortho*- und *meta*-ständigen Kohlenstoffatomen zugeordnet, die tiefeldverschobenen Signale bei 142.5 - 145.1 ppm (Cl-C_q) und 163.8 - 170.9 den quartären Kohlenstoffatomen. Lediglich bei den quartären C-Atomen an der NO-Brücke lässt sich vom Chlor- (**9a**) zum Iod- Derivat (**9c**) hin eine Tieffeldverschiebung von ca. 6 ppm feststellen. Es konnte kein Vergleich mit dem Edukt **8** gemacht werden, da dort das NO-gebundene Kohlenstoffatom trotz hoher Pulszahlen nicht genau bestimmt werden konnte.

In den IR-Spektren der Verbindungen **9a - c** treten jeweils vier CO-Banden auf. Der Grund hierfür ist zum einen die unterschiedliche Elektronendichte an den Rhenium(I)-Zentren, von denen eines an Stickstoff, das andere an Sauerstoff gebunden ist. Beim Sauerstoff als besserem σ -Donor- π -Donor in der Nitroso-Funktion wird mehr Ladungsdichte für die Re-C-Rückbindung bereitgestellt. Außerdem liegen die unterschiedlichen $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragmente in der C_{3v} -Lokalsymmetrie vor, was zur Ausbildung von je zwei CO-Valenzschwingungen der Rassen A_1 und E führt.

ALLGEMEINER TEIL

Tabelle 18: CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum [cm^{-1}] von **9a - c** in CH_2Cl_2 .

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)			
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Cl})]$ (9a)	2068 (A_1)	2024 (A_1)	1989 (E)	1945 (E)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Cl})]$ (9b)	2067 (A_1)	2024 (A_1)	1988 (E)	1945 (E)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReI}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Cl})]$ (9c)	2068 (A_1)	2023 (A_1)	1990 (E)	1946 (E)

Aufgrund der um 0.008 \AA größeren Bindungslänge der zum Sauerstoff *trans*-ständigen CO-Gruppe gegenüber der zum Stickstoff *trans*-ständigen lassen sich die bei **9a** auftretenden IR-Schwingungen bei $2023 - 2024 \text{ cm}^{-1}$ und $1945 - 1946 \text{ cm}^{-1}$ dem an Sauerstoff gebundenen Fragment zuordnen. Für die Verbindungen **9b,c** wird auf eine analoge Zuordnung geschlossen.

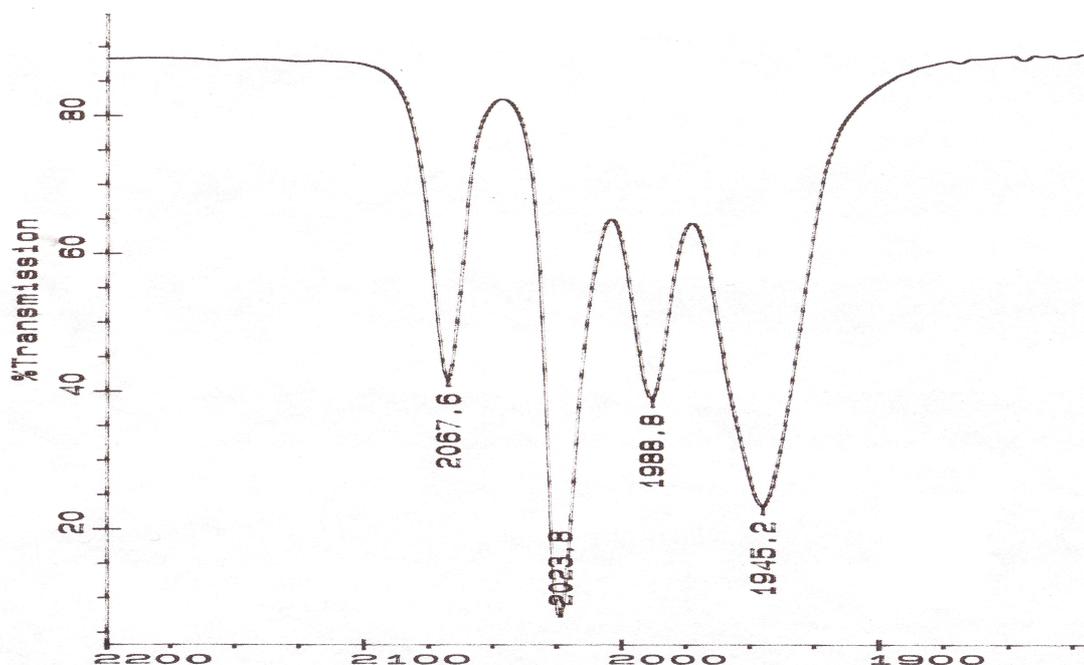


Abbildung 26: IR-Spektrum von **9a** in CH_2Cl_2 .

Die $\nu(\text{NO})$ -Banden der Komplexe (**9a**: 1375 cm^{-1} , **9b**: 1373 cm^{-1} , **9c**: 1370 cm^{-1}) weisen durch die Schwächung der N-O-Bindung im Vergleich zum unkoordinierten Edukt **8** (1482 cm^{-1}) eine erhebliche Verschiebung von etwa 109 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen auf.

Die Verbindungen **9a - c** wurden ebenfalls massenspektrometrisch vermessen. Dabei konnten alle Komplexe eindeutig durch den Molekülpeak nachgewiesen

ALLGEMEINER TEIL

werden. Ihr Fragmentierungsmuster ist nahezu identisch, da die Carbonyl-Liganden nacheinander vom jeweiligen Komplex abgespalten werden.

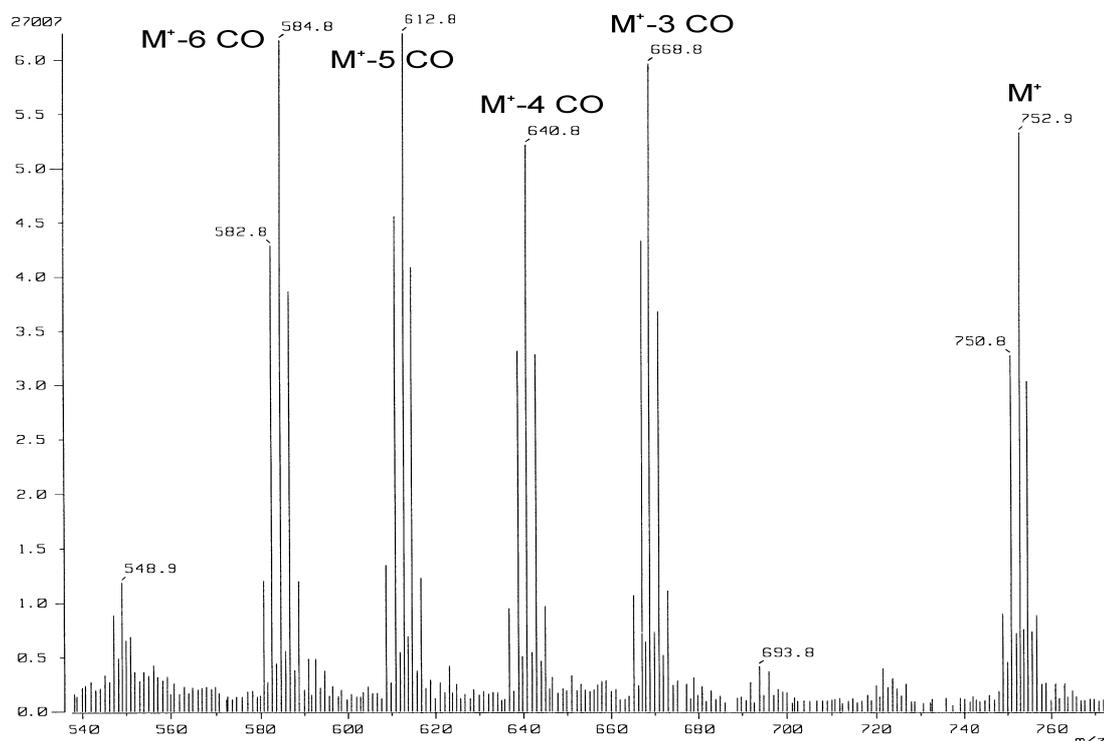


Abbildung 27: DEI-Massenspektrum von **9a**.

Bei der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung von **9a - c** zeigen sich jeweils zwei Absorptionsmaxima.

Tabelle 19: Absorptionsmaxima im UV/Vis-Spektrum [nm] von **9a - c** und **8** in CH_2Cl_2 .

Verbindung	$\lambda_{\text{max}2}$ (log ϵ)	$\lambda_{\text{max}3}$ (log ϵ)
$[(\text{CO})_3\text{ReCl}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Cl})$ (9a)	524 (22459)	719 (7676)
$[(\text{CO})_3\text{ReBr}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Cl})$ (9b)	518 (6920)	720 (2448)
$[(\text{CO})_3\text{ReI}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Cl})$ (9c)	515 (6795)	751 (2321)
$\text{ON-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$ (8)	239 (6717)	333 (9304)

Die ausgeprägteste Bande liegt bei $\lambda = 515 - 524$ nm und wird durch einen Ligand-zu-Metall-Charge-Transfer-Übergang verursacht, der auch für die intensive Färbung der Komplexe (violett) maßgeblich ist. Dieses Absorptionsmaximum 1 verschiebt sich von **9a - c** zu immer kürzeren Wellenlängen, wobei die Extinktion drastisch abnimmt. Eine Abnahme der Extinktion ist auch bei Maximum 2 mit größerer Halogenbrücke zu

beobachten, λ steigt dabei allerdings an. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **8** (deren Absorptionsmaxima bei 239 und 333 nm liegen) sind die Absorptionen **9a - c** zu höheren Wellenlängen verschoben.

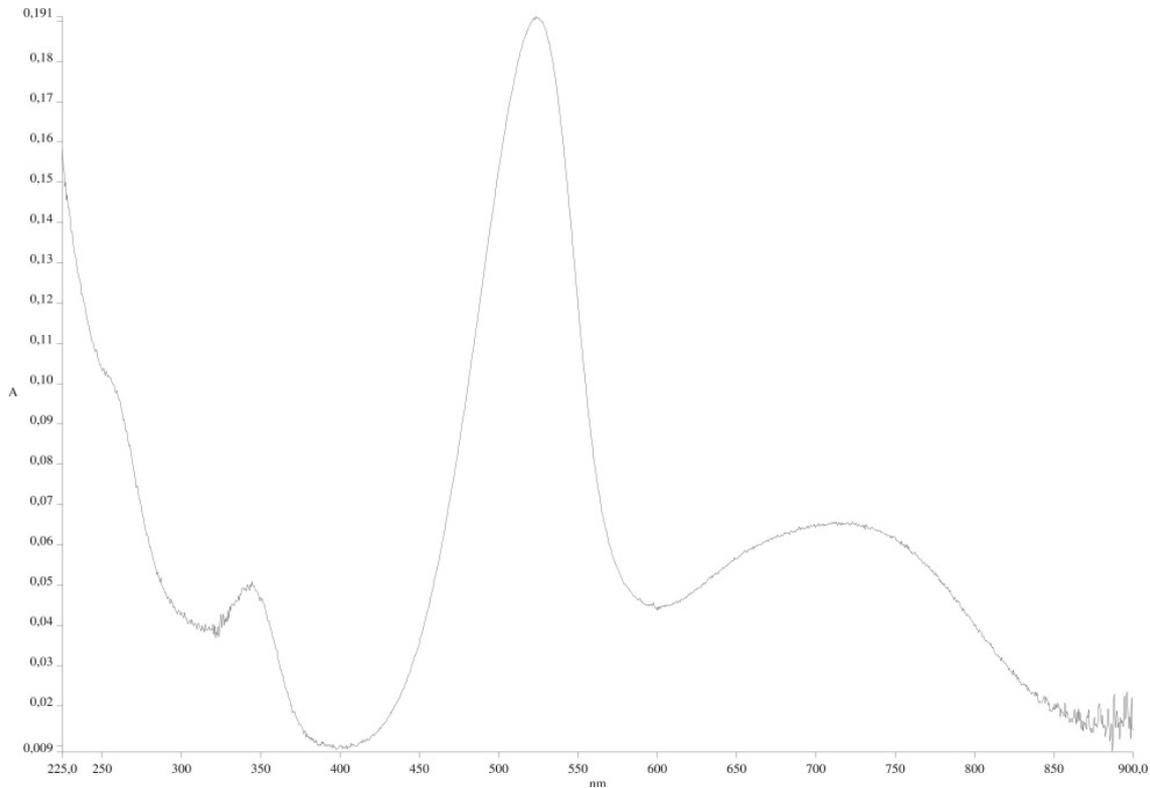
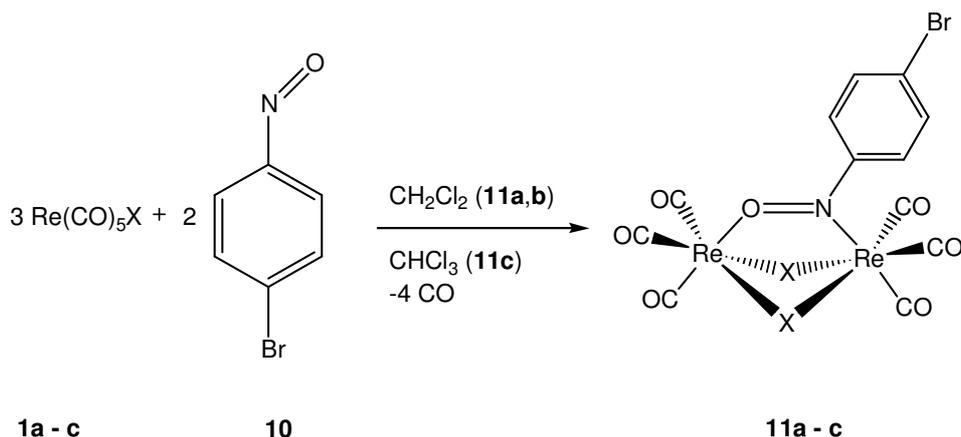


Abbildung 28: UV/Vis-Spektrum [nm] von **9a** in CH_2Cl_2 .

1.1.6 Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{ReX}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Br})$ (X = Cl, Br, I) (**11a - c**)

Bei der Darstellung von **11a - c** verfährt man analog zu den Verbindungen **9a - c**, wobei 4-Bromo-nitrosobenzol (**10**) als zweite Komponente eingesetzt wird. Man erhält grün-blaue Kristalle, die luftstabil und in polaren Lösemitteln wie Dichlormethan und Chloroform gut löslich, in unpolaren Lösemitteln wie Pentan schwer löslich sind.



Schema 9: Darstellung von **11a - c** aus **1a - c** (X = Cl, Br, I).

1.1.6.1 Molekülstrukturen von **11a - c**

Durch Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung von **11a - c** in Chloroform erhält man Einkristalle, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Für Komplex **11a** wurde eine monokline Elementarzelle mit der Raumgruppe $P2_1/m$ und für **11b,c** jeweils eine trikline Elementarzelle mit der Raumgruppe $P-1$ gefunden. Die folgenden Abbildungen 29 - 31 zeigen die Molekülstrukturen von **11a - c**.

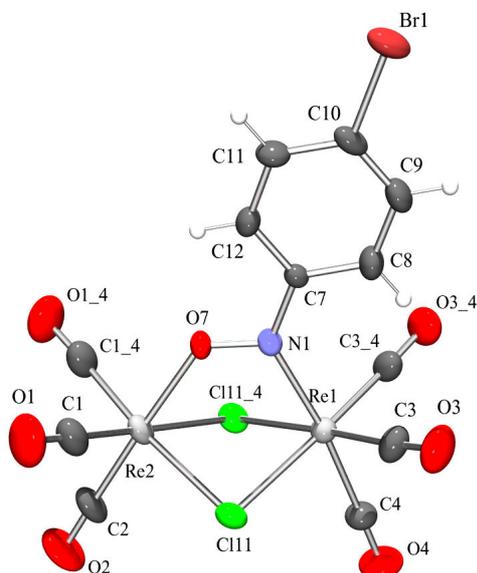


Abbildung 29: Molekülstruktur von **11a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(1)-N(1) 2.085(8), Re(2)-O(7) 2.100(7), Re(1)-Cl(11_4) 2.4938(18), Re(1)-Cl(11_4) 2.4938(18), Re(2)-Cl(1_4) 2.4954(18), Re(2)-Cl(1) 2.4954(18), O(7)-N(1) 1.284(10), N(1)-C(7) 1.412(12), Re(2)-C(1) 1.906(9), Re(2)-C(2) 1.900(12),

ALLGEMEINER TEIL

Re(2)-C(11_4) 1.906(9), Re(1)-C(3) 1.912(8), Re(1)-C(3_4) 1.912(8), Re(1)-C(4) 1.986(11), Re(1)-Re(2) 3.458; N(1)-Re(1)-Cl(11_4) 85.65(17), N(1)-Re(1)-Cl(11) 85.65(17), Cl(11_4)-Re(1)-Cl(11) 81.72(9), O(7)-Re(2)-Cl(11_4) 82.68(13), O(7)-Re(2)-Cl(11) 82.68(13), Cl(11_4)-Re(2)-Cl(1) 81.65(9), N(1)-O(7)-Re(2) 126.0(5), O(7)-N(1)-C(7) 112.5(7), O(7)-N(1)-Re(1) 116.7(6), O(7)-N(1)-C(7)-C(12) 0.00, Re(1)-N(1)-O(7)-Re(2) 0.00.

Das Grundgerüst von **11a** ist aus zwei oktaedrisch umgebenen Rhenium(I)-Zentren mit zwei Chlor- sowie einer μ_2 -Nitroso-Brücke aufgebaut. Die Re-Cl-Abstände liegen bei ca. 2.49 Å. Der Abstand O(7)-N(1) beträgt 1.284(10) Å. Die Torsionswinkel O(7)-N(1)-C(7)-C(12) und Re(1)-N(1)-O(7)-Re(2) betragen jeweils 0°. Der Aromat liegt damit exakt auf der Spiegelebene des Moleküls. Auch hier tritt zwischen den Rhenium(I)-Atomen mit einem Abstand von 3.458 Å keine Wechselwirkung auf.

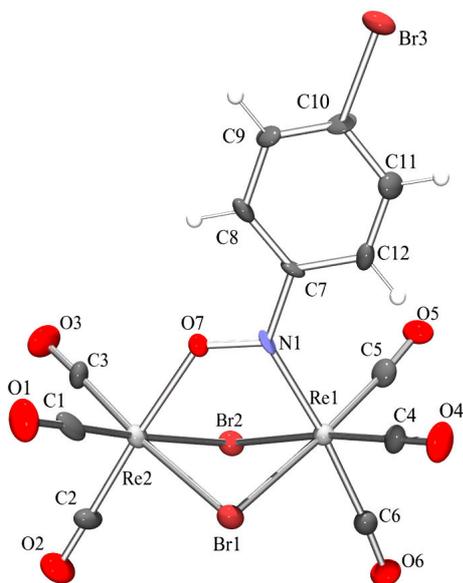


Abbildung 30: Molekülstruktur von **11b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(1)-N(1) 2.074(13), Re(2)-O(7) 2.104(9), Re(1)-Br(2) 2.6170(18), Re(1)-Br(1) 2.6186(19), Re(2)-Br(2) 2.614(2), Re(2)-Br(1) 2.6228(18), O(7)-N(1) 1.288(14), N(1)-C(7) 1.441(18), Re(2)-C(1) 1.869(19), Re(2)-C(2) 1.885(17), Re(2)-C(3) 1.916(16), Re(1)-C(4) 1.925(16), Re(1)-C(5) 1.902(18), Re(1)-C(6) 1.995(18), Re(1)-Re(2) 3.531; N(1)-Re(1)-Br(2) 87.3(3), N(1)-Re(1)-Br(1) 85.2(3), Br(2)-Re(1)-Br(1) 83.36(5), O(7)-Re(2)-Br(2) 84.0(3), O(7)-Re(2)-Br(1) 82.5(2), Br(2)-Re(2)-Br(1) 83.34(6), N(1)-O(7)-Re(2) 126.9(8), O(7)-N(1)-C(7) 111.8(12), O(7)-N(1)-Re(1) 118.1(8), O(7)-N(1)-C(7)-C(12) 4.32, Re(1)-N(1)-O(7)-Re(2) 1.63.

ALLGEMEINER TEIL

Auch bei **11b** sind die Rhenium(I)-Zentren verzerrt-oktaedrisch von den Liganden umgeben. Beide Br-Re-Br Winkel betragen hier beide $83.35(5)^\circ$. Die Re-Br-Bindungen sind ca. 2.61 \AA lang. In der μ_2 -Nitroso-Brücke liegt ein N-O-Abstand von $1.288(14) \text{ \AA}$ vor. Die Torsionswinkel $O(7)-N(1)-C(7)-C(12)$ und $Re(1)-N(1)-O(7)-Re(2)$ betragen 4.32° und 1.63° . Der Ligand ist also etwas aus der Spiegelebene herausgedreht. Der Re-Re-Abstand liegt bei 3.531 \AA .

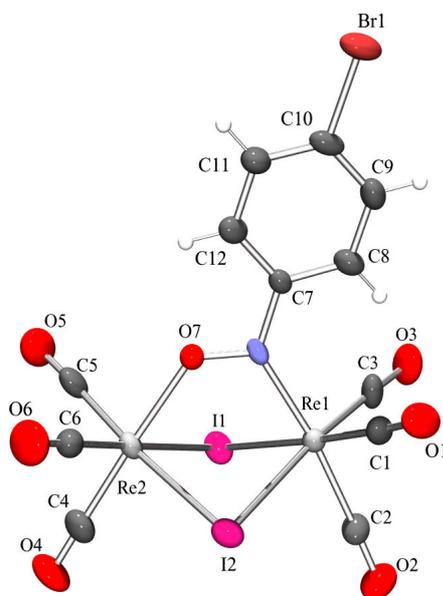


Abbildung 31: Molekülstruktur von **11c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$): $Re(1)-N(1) 2.086(9)$, $Re(2)-O(7) 2.115(7)$, $Re(1)-I(2) 2.7791(11)$, $Re(1)-I(1) 2.7928(13)$, $Re(2)-I(2) 2.7826(13)$, $Re(2)-I(1) 2.7846(12)$, $O(7)-N(1) 1.287(11)$, $N(1)-C(7) 1.429(13)$, $Re(1)-C(1) 1.905(12)$, $Re(1)-C(2) 1.959(12)$, $Re(1)-C(3) 1.904(12)$, $Re(2)-C(4) 1.937(13)$, $Re(2)-C(5) 1.893(14)$, $Re(2)-C(6) 1.914(13)$, $Re(1)-Re(2) 3.610$; $N(1)-Re(1)-I(2) 89.1(2)$, $N(1)-Re(1)-I(1) 84.9(2)$, $I(2)-Re(1)-I(1) 85.83(3)$, $O(7)-Re(2)-I(2) 85.46(19)$, $O(7)-Re(2)-I(1) 83.2(2)$, $I(2)-Re(2)-I(1) 85.92(3)$, $O(7)-Re(2)-I(2) 127.8(6)$, $O(7)-N(1)-C(7) 110.3(8)$, $O(7)-N(1)-Re(1) 119.4(6)$, $O(7)-N(1)-C(7)-C(12) 3.10$, $Re(1)-N(1)-O(7)-Re(2) 3.87$.

Bei **11c** treten wiederum zwei verzerrt-oktaedrische Rhenium(I)-Zentren auf. Der Winkel zu den Iod-Atomen beträgt ca. 85.9° , deren Abstand zum Rhenium ca. 2.78 \AA . Die Bindungslänge $Re(2)-O(7)$ ist mit $2.115(7) \text{ \AA}$ beträchtlich länger als der $Re(1)-N(1)$ -Abstand mit $2.086(9) \text{ \AA}$. Die Torsionswinkel $O(7)-N(1)-C(7)-C(12)$ und $Re(1)-N(1)-O(7)-Re(2)$ wurden mit 3.10° und 3.87° gemessen. Der Re-Re-Abstand beträgt 3.610 \AA .

ALLGEMEINER TEIL

1.1.6.2 Vergleich der Molekülstrukturen von **11a - c**

Das Einfügen eines immer größeren Brückenelements hat erwartungsgemäß die Verlängerung einiger Bindungen zur Folge. Der Re-X-Abstand steigt von 2.49 Å bei Chlor über 2.62 Å bei Brom bis hin zu 2.78 Å bei Iod als verbrückendem Halogen. Ebenso wächst der Re-Re-(3.458 Å < 3.531 Å < 3.610 Å) und der Re-O-Abstand (2.100(7) Å < 2.104(9) Å < 2.115(7) Å) durch den immer größeren Platzbedarf der Brücke an.

Tabelle 20: Struktureller Vergleich von **11a - c**.

Bindungslänge bzw. -winkel	[[{(CO)₃ReCl}]₂(μ₂-ON-C₆H₄-Br)] (11a)	[[{(CO)₃ReBr}]₂(μ₂-ON-C₆H₄-Br)] (11b)	[[{(CO)₃ReI}]₂(μ₂-ON-C₆H₄-Br)] (11c)
Re-O (ON)	2.100(7)	2.104(9)	2.115(7)
Re-N	2.085(8)	2.074(13)	2.086(9)
N-O	1.284(10)	1.288(14)	1.287(11)
Re-X	ca. 2.49	ca. 2.62	ca. 2.78
Re-X-Re	ca. 87.76	ca. 83.70	ca. 80.80
X-Re-X	81.65(9), 81.72(9)	83.34(6), 83.36(5)	85.83(3), 85.92(3)
N-O-Re	126.0(5)	126.9(8)	127.8(6)
O-N-Re	116.7(6)	118.1(8)	119.4(6)
O-Re-X	82.68(13), 82.68(13)	82.5(2), 84.0(3)	83.2(2), 85.46(19)
N-Re-X	85.65(17), 85.65(17)	85.2(3), 87.3(3)	84.9(2), 89.1(2)

Eine Veränderung, aber keine lineare Tendenz ist auch bei der Re-N-Bindung zu beobachten, wobei allerdings auffällt, dass sie bei **11b** am geringsten ist und um 0.011 Å unter dem Wert von **11a,c** liegt. Die N-O-Bindung wird anscheinend nur unwesentlich beeinflusst.

Der X-Re-X-Winkel, der für die Verzerrung der Oktaeders maßgeblich ist, wird von **11a** nach **11c** immer mehr aufgeweitet. Ebenso verhält es sich bei den Winkeln N-O-Re (126.0(5)° < 126.9(8)° < 127.8(6)°) und O-N-Re-Winkel (116.7(6)° < 118.1(8)° < 119.4(6)°). Verbindung **11a** unterscheidet sich allerdings in einem wesentlichen Punkt von **11b,c** weil beide Torsionswinkel O(7)-N(1)-C(7)-C(12) und Re(1)-N(1)-O(7)-Re(2) exakt 0° betragen, liegen die Nitroso-Brücke und der Aromat genau auf der Spiegelebene des Moleküls. Bei **11b,c** wurden für diese Winkel Werte zwischen 1.5 und 4.5° gemessen, was eine leichte Drehung des Liganden anzeigt. In diesem Zusammenhang ist noch ein weiterer Aspekt von Interesse. Verbindung **11a** zeigt für

ALLGEMEINER TEIL

die Winkel O-Re-X und N-Re-X für beide Chlor-Atome exakt gleiche Werte. Bei **11b,c** werden dagegen jeweils unterschiedliche Winkel gefunden. Es resultiert ein genereller Anstieg dieser Winkel von **11a** nach **11c**, allerdings steigt auch der Unterschied zwischen den Werten für X(1) und X(2). Bei N-Re-X bedeutet dies eine Zunahme der Differenz von 0° bei **11a** über 2.1° bei **11b** bis hin zu 4.2° bei **11c**. Die Re-X-Re-Winkel werden von **11a** nach **11c** deutlich kleiner.

1.1.6.3 Spektroskopische Charakterisierung von **11a - c**

11a - c zeigen nahezu identische ¹H-NMR-Spektren. Im Vergleich zu **9a - c** sind die beiden Dubletts bei ca. 7.70 und 8.08 ppm um ca. 0.15 ppm Tieffeld-verschoben.

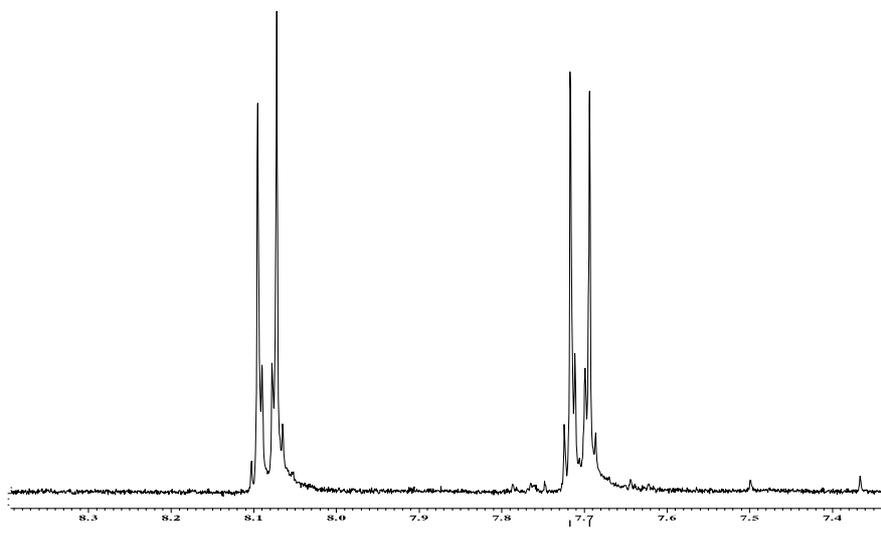


Abbildung 32: ¹H-NMR-Spektrum von **11b** in CDCl₃.

Wiederum tritt nur eine leichte Hochfeldverschiebung von 7.72 ppm (**11a**) hin zu 7.66 ppm (**11c**) auf. Das zweite Dublett bei ca. 8.08 ppm bleibt nahezu lagekonstant. Im Spektrum der Ausgangsverbindung **10** wird im Gegensatz dazu nur ein breites Signal bei 7.77 ppm registriert.

ALLGEMEINER TEIL

Tabelle 21: ^1H -NMR-Daten [ppm] von **10** und **11a - c** in CDCl_3 .

Verbindung	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Br})]$ (11a)	7.72	8.08
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Br})]$ (11b)	7.70	8.08
$[\{(\text{CO})_3\text{ReI}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Br})]$ (11c)	7.66	8.06
$\text{ON-C}_6\text{H}_4\text{-Br}$ (10)	7.77	-

Vergleicht man die ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe **11a - c** untereinander, so lässt sich nur bei den ON-C_q -Signalen ein eindeutiger Trend erkennen. Von **11a** nach **11c** ist eine leichte, aber stetige Tieffeldverschiebung festzustellen, wobei alle Produktsignale in Bezug auf **10** tieffeldverschoben sind.

Tabelle 22: ^{13}C -NMR-Daten [ppm] von **10** und **11a - c** in CDCl_3 .

Verbindung	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ (ON-C_q)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Br})]$ (11a)	122.1, 126.7, 132.7, 134.2	168.7
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Br})]$ (11b)	126.3, 134.2	169.5
$[\{(\text{CO})_3\text{ReI}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Br})]$ (11c)	124.4, 125.2, 132.4, 134.4	171.2
$\text{ON-C}_6\text{H}_4\text{-Br}$ (10)	122.1, 131.7, 132.7	163.8

Alle drei Verbindungen **11a - c** zeigen in ihren IR-Spektren vier in Lage und Intensität vergleichbare Banden.

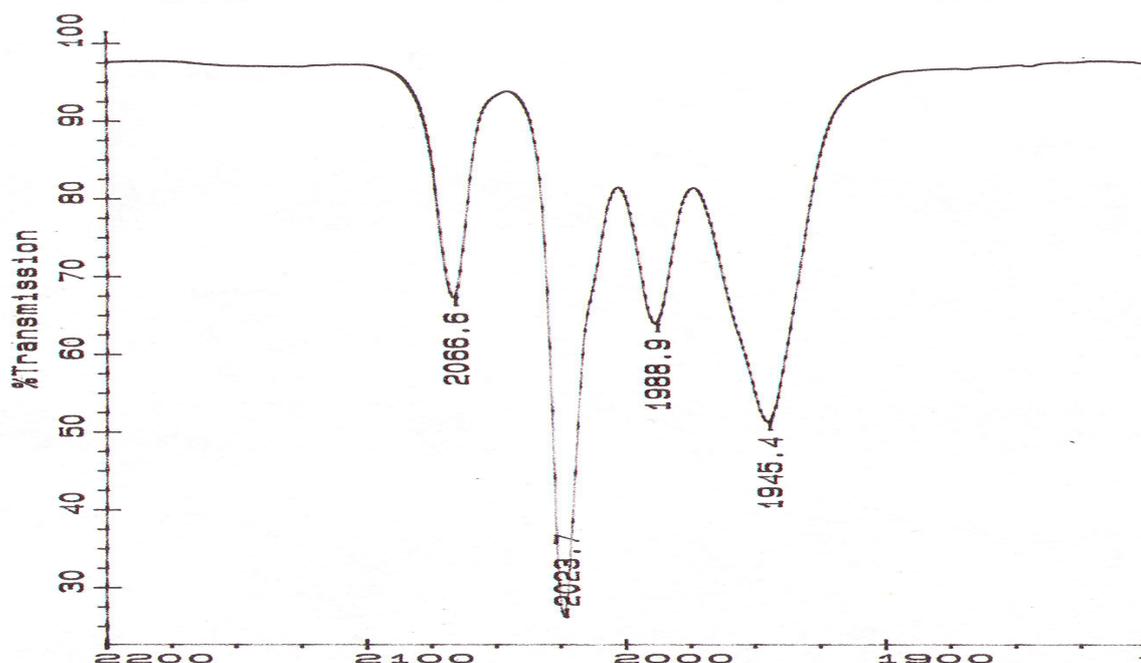


Abbildung 33: IR-Spektrum von **11b** in CH_2Cl_2 .

Die lokale C_{3v} -Symmetrie an den unterschiedlichen $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragmenten führt zum Auftreten von je zwei CO-Valenzschwingungen der Rassen A_1 und E in den IR-Spektren. Abbildung 33 zeigt als Beleg den sog. „Carbonyl-Bereich“ im IR-Spektrum von **11b**.

Tabelle 23: IR-Daten [cm^{-1}] von **11a - c** in CH_2Cl_2 .

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)			
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Br})]$ (11a)	2068 (A_1)	2024 (A_1)	1989 (E)	1945 (E)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Br})]$ (11b)	2067 (A_1)	2024 (A_1)	1989 (E)	1945 (E)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReI}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Br})]$ (11c)	2063 (A_1)	2023 (A_1)	1988 (E)	1946 (E)

Die Zuordnung der Schwingungen lässt sich für **11a,b** wieder anhand der Bindungslänge der *trans*-ständigen CO-Gruppen durchführen, die beim Sauerstoff um ca. 0.02 \AA länger ist als beim Stickstoff. Somit gehören die Peaks bei $2023 - 2024 \text{ cm}^{-1}$ und $1945 - 1946 \text{ cm}^{-1}$ eindeutig zu dem an Sauerstoff gebundenem $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragment. Bei **11c** ist überraschenderweise das Verhältnis der Bindungen genau umgekehrt. Die Bindungslänge der Carbonyl-Gruppe am Stickstoff übertrifft die am Sauerstoff um 0.015 \AA . Eine eindeutige Zuordnung der Schwingungen ist bei dieser Verbindung also nicht möglich. Die NO-Banden der Produkte (**11a**: 1373 cm^{-1} , **11b**: 1373 cm^{-1} , **11c**: 1372 cm^{-1}) weisen durch die Komplexbildung eine Verschiebung von

ALLGEMEINER TEIL

ca. 119 cm^{-1} im Vergleich zum unkoordinierten 4-Bromo-nitrosobenzol **10** (1492 cm^{-1}) zu niedrigeren Wellenzahlen auf.

Bei massenspektrometrischen Untersuchungen konnten die Verbindungen **11a - c** durch ihren Molekülpeak M^+ und ihr Fragmentierungsmuster, dass durch die sukzessive Abspaltung der Carbonyl-Liganden erzeugt wird, eindeutig identifiziert werden.

11a - c wurden auch UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Es zeigt sich, dass **11a - c** zwei Absorptionsmaxima zwischen 519 - 532 nm und 559 - 748 nm besitzen. Bei dem ersten Maxima ist eine Verschiebung von **11a** zu **11c** zu kürzeren Wellenlängen zu beobachten, jedoch sind die Unterschiede marginal. Bei der zweiten Bande hingegen kommt es von **11a** zu **11c** zu einer erheblichen bathochromen Verschiebung zu höheren Wellenlängen. Außerdem sinkt der Betrag der Extinktion von 13407 (**11a**) auf 4779 (**11c**). Im Vergleich zu **10** sind die Banden der Komplexe zu höheren Wellenlängen verschoben. Die Intensität ist auf einen CT-Übergang zurückzuführen.

Tabelle 24: Absorptionsmaxima im UV/Vis-Spektrum [nm] von **10** und **11a - c** in CH_2Cl_2 .

Verbindung	λ_{max1} (log ϵ)	λ_{max2} (log ϵ)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Br})]$ (11a)	532 (18456)	659 (13407)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Br})]$ (11b)	524 (22041)	720 (7432)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReI}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Br})]$ (11c)	519 (16787)	748 (4779)
ON-C ₆ H ₄ -Br (10)	294 (8813)	319 (12876)

ALLGEMEINER TEIL

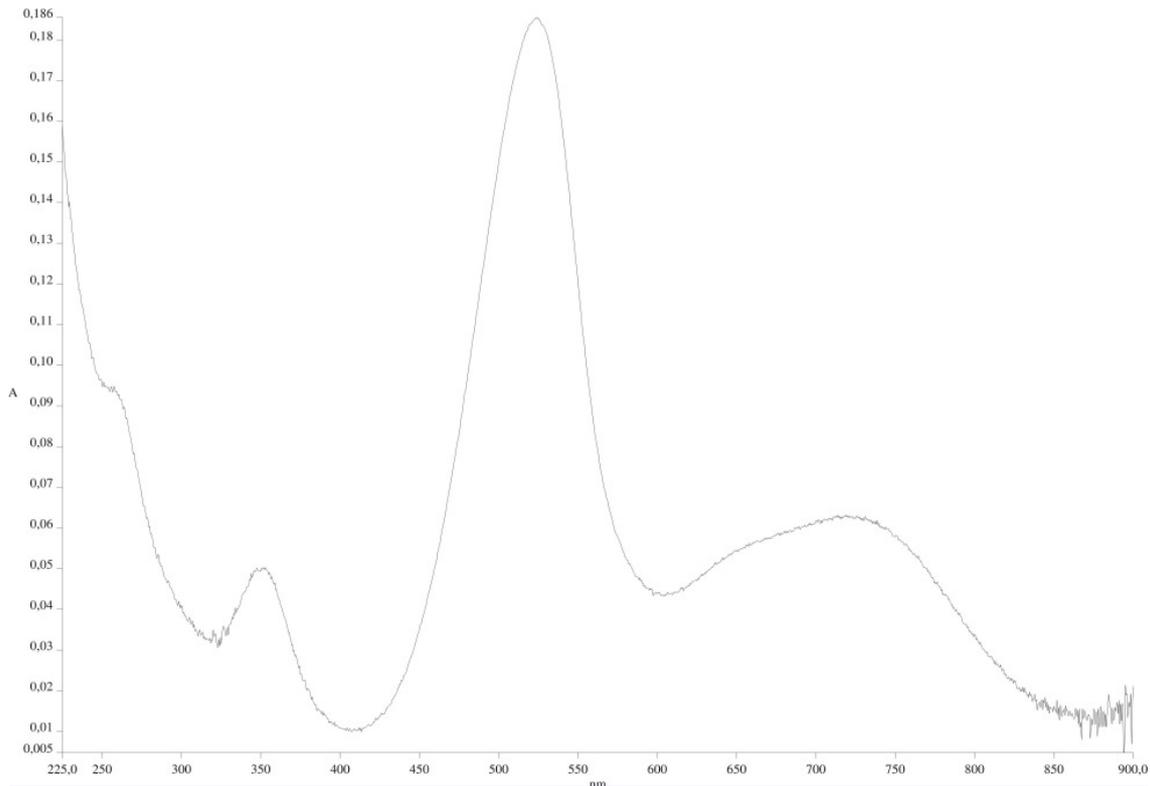
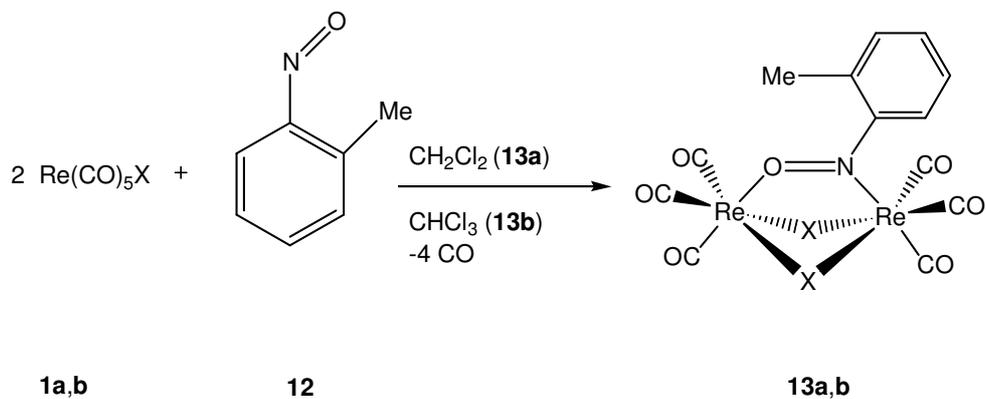


Abbildung 34: UV/Vis-Spektrum von **11b** in CH_2Cl_2 .

1.1.7 Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{ReX}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Me})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (**13a,b**)



Schema 10: Darstellung von **13a,b** aus **1a,b** ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

1.1.7.1 Molekülstruktur von **13a**

Zwei Äquivalente des entsprechenden Pentacarbonylhalogenorhenium(I) (**1a,b**) werden mit einem Äquivalent 2-Nitrosotoluol (**12**) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel erhält man **13a,b** in Form von blau-roten dichroitischen Kristallen. Der Iod-verbrückte Nitroso-

ALLGEMEINER TEIL

Komplex **13c** konnte vermutlich wegen der sperrigen Methylgruppe in 2-Position nicht synthetisiert werden. **13a,b** sind sowohl in polaren Lösemitteln wie Dichlormethan und Chloroform als auch in unpolaren wie Pentan gut löslich. Durch langsames Verdunsten des Lösemittels einer Lösung von **13a** in CH₂Cl₂ wurden Einkristalle erhalten, die einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen wurden. Es wurde eine trikline Elementarzelle mit der Raumgruppe *P*-1 registriert.

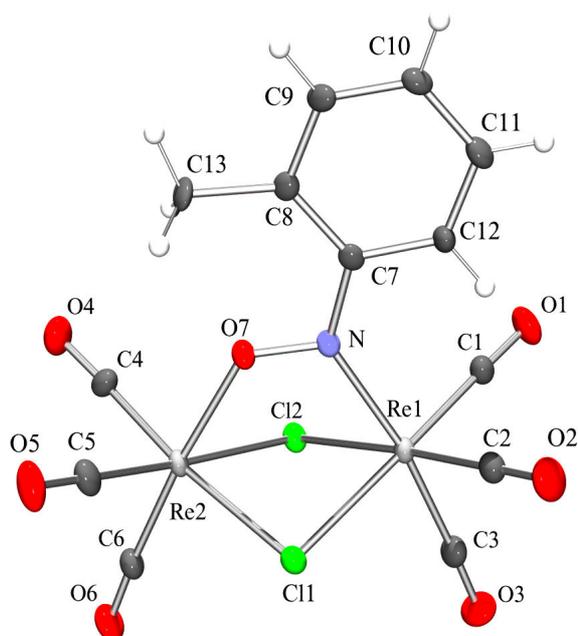


Abbildung 35: Molekülstruktur von **13a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(1)-N(1) 2.123(6), Re(2)-O(7) 2.090(6), Re(1)-Cl(1) 2.4831(18), Re(1)-Cl(2) 2.492(2), Re(2)-Cl(1) 2.479(2), Re(2)-Cl(2) 2.4802(18), O(7)-N 1.287(8), N-C(7) 1.410(10), Re(1)-C(1) 1.923(8), Re(1)-C(2) 1.908(10), Re(1)-C(3) 1.953(9), Re(2)-C(4) 1.883(8), Re(2)-C(5) 1.936(9), Re(2)-C(6) 1.945(9); N-Re(1)-Cl(1) 84.31(16), N(1)-Re(1)-Cl(2) 83.76(19), Cl(1)-Re(1)-Cl(2) 82.26(6), O(7)-Re(2)-Cl(1) 81.72(17), O(7)-Re(2)-Cl(2) 81.75(16), Cl(1)-Re(2)-Cl(2) 82.56(6), N(1)-O(7)-Re(2) 126.9(5), O(7)-N(1)-C(7) 111.5(6), O(7)-N(1)-Re(1) 115.7(5).

Es zeigt sich, dass trotz der sperrigen Methylgruppe wieder ein analoger Komplex, der aus zwei verzerrten flächenverknüpften Oktaedern mit zwei Chlor-Atomen und einer μ_2 -Nitrosogruppe als Brückenliganden besteht, dargestellt werden konnte. Der Abstand O(7)-N(1) beträgt 1.287(8) Å. Die Diederwinkel C(12)-C(7)-N(1)-O(7) und Re(1)-N(1)-O(7)-Re(2) betragen 1.12° und 4.40°, was zur Folge hat, dass der Phenylring trotz der *ortho*-Methylgruppe nahezu in der Verbindungsachse der beiden Rhenium(I)-Atome liegt.

1.1.7.2 Spektroskopische Charakterisierung von **13a,b**

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **13a,b** werden stets zwei Dubletts sowie zwei Tripletts registriert (siehe Abbildung 36).

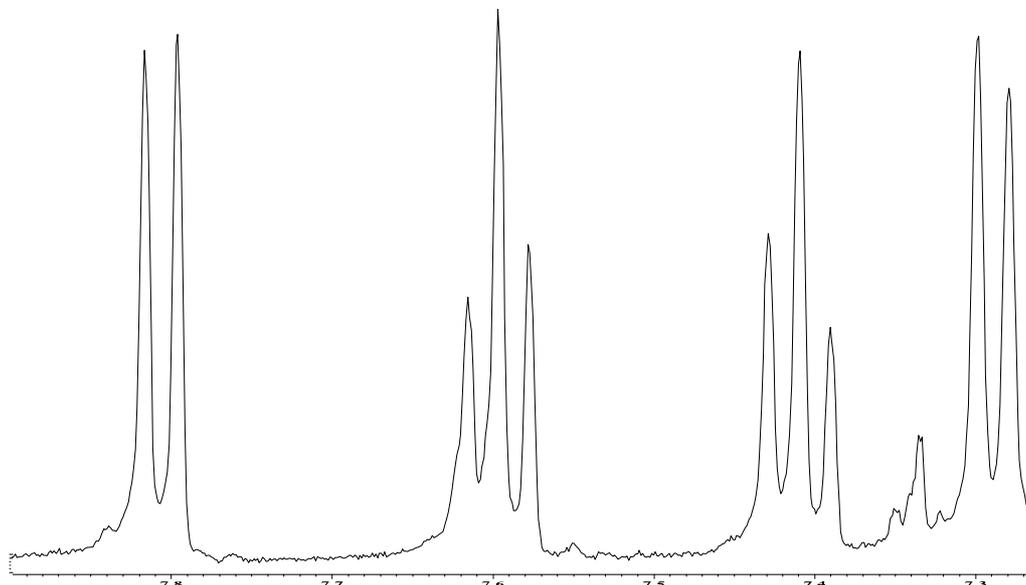


Abbildung 36: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [ppm] von **13a** in CDCl_3 .

Die Dubletts erscheinen zwischen 7.26 - 7.28 ppm und 7.74 - 7.80, die beiden Tripletts zwischen 7.38 - 7.40 ppm und 7.54 - 7.59 ppm. Die Protonen der Methyl-Gruppe für **13a,b** werden bei ca. 2.16 ppm detektiert. Die Verschiebungen der beiden Komplexe sind nahezu gleich. Im Vergleich zum Edukt **12** erscheinen die Signale von **13a,b** etwas Tieffeld-verschoben.

Tabelle 25: $^1\text{H-NMR}$ -Daten [ppm] von **12** und **13a,b** in CDCl_3 .

Verbindung	δ	δ	δ	δ
	($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	($\text{CH}_{\text{arom.}}$)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Me})]$ (13a)	7.28	7.40	7.59	7.80
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Me})]$ (13b)	7.26	7.38	7.54	7.74
$\text{ON-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ (12)	6.26	7.16	7.57	7.59

Die Signale der Methylgruppen im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **13a,b** erscheinen bei ca. 30 ppm, die aromatischen Signale zwischen 121.8 und 133.2 ppm. Die quartären, an die NO-Gruppen gebunden Kohlenstoffatome sind stark tieffeldverschoben und werden bei 171.4 ppm detektiert. Im Vergleich zum Edukt **12** sind die Signale der

ALLGEMEINER TEIL

Methylgruppe und des quartären, an NO-gebundenen Kohlenstoffatoms stark tieffeldverschoben.

Tabelle 26: ^{13}C -NMR-Daten [ppm] von **12** und **13a,b** in CDCl_3 .

Verbindung	δ (CH_3)	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ (C_q)	δ (ON-C_q)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Me})]$ (13a)	29.7	123.2, 127.3, 129.4, 133.2	133.4	171.4
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Me})]$ (13b)	29.7	121.8, 127.0, 128.6	132.9	171.4
$\text{ON-C}_6\text{H}_4\text{-Me}$ (12)	16.9	125.7; 133.0; 136.4; 142.5	142.5	165.2

Im IR-Spektrum von **13a,b** treten im Gegensatz zu den bisher besprochenen Verbindungen im Carbonylbereich fünf $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen auf. Dies ist ein Resultat der sperrigen Methylgruppe in der *ortho*-Position des Aromaten. Die beiden $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragmente besitzen zwar formal C_{3v} -Symmetrie, wodurch für die zwei verschiedenen Fragmente wieder jeweils zwei Schwingungen der Rassen A_1 und E auftreten sollten. Durch die sterische Beanspruchung der Methylgruppe wird die Symmetrie des am Sauerstoff gebundenen $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragments zur C_s -Symmetrie erniedrigt. Aus diesem Grund treten drei Schwingungen ($2A' + A''$) auf.

Tabelle 27: CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum [cm^{-1}] von **13a,b** in CH_2Cl_2 .

Verbindung	$\tilde{\nu}(\text{CO})$				
13a	2075 (A')	2046 (A')	2004 (A_1)	1991 (A'')	1955 (E)
13b	2075 (A')	2028 (A')	2003 (A_1)	1955 (A'')	1938 (E)

13a: $[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Me})]$, **13b:** $[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Me})]$.

Die $\nu(\text{NO})$ -Bande des unkoordinierten 2-Nitrosotoluols wird bei 1485 cm^{-1} registriert. Im Vergleich dazu ist die NO-Bande in den komplexierten Liganden um 107 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (**13a:** 1378 cm^{-1} , **13b:** 1378 cm^{-1}).

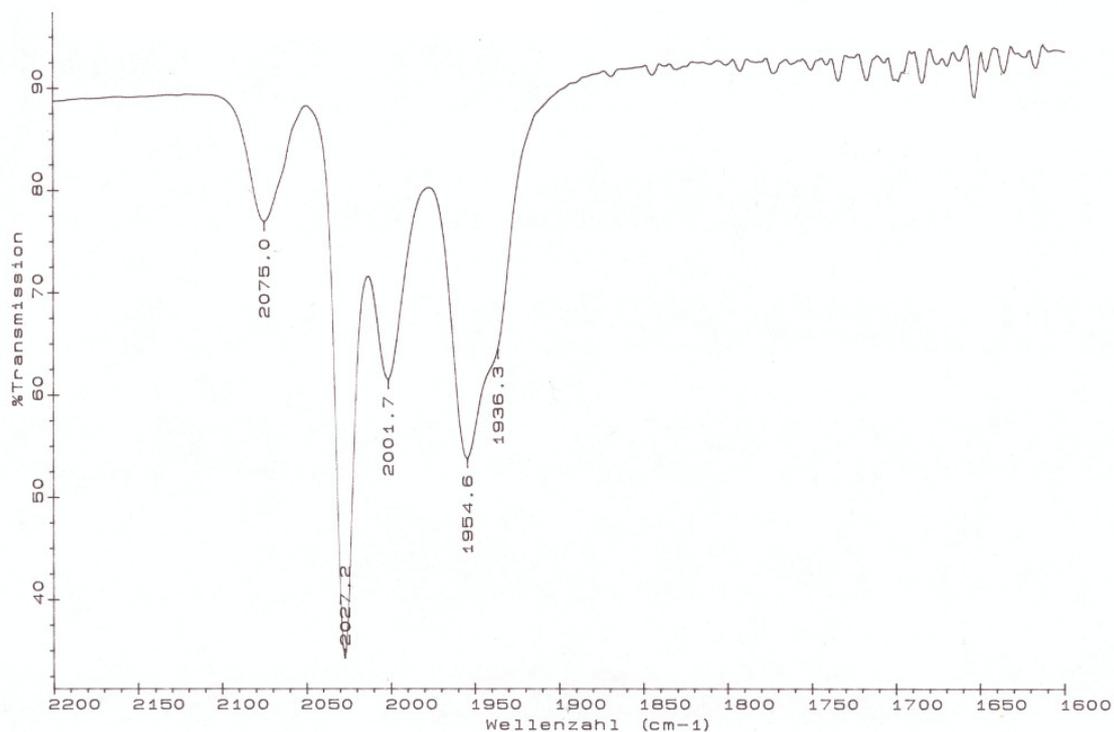


Abbildung 37: IR-Spektrum von **13b** in CH₂Cl₂.

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung konnten die Verbindungen **13a,b** durch ihren Molekülionenpeak M⁺ und ihr Fragmentierungsmuster, dass durch die sukzessive Abspaltung der Carbonyl-Liganden erzeugt wird, eindeutig identifiziert werden.

In den UV/Vis-Spektren von **13a,b** werden zwei Absorptionsmaxima zwischen 489 - 495 nm und 664 - 667 nm beobachtet. Im Vergleich zu **12** sind sie zu höheren Wellenzahlen verschoben, die Extinktion nimmt jedoch stark ab.

Tabelle 28: Absorptionsmaxima im UV/Vis-Spektrum [nm] von **12** und **13a,b**.

Verbindung	$\lambda_{\max 1}$ (log ϵ)	$\lambda_{\max 2}$ (log ϵ)
[[{(CO) ₃ ReCl] ₂ (μ_2 -ON-C ₆ H ₄ -Me)] (13a)	495 (3489)	664 (2983)
[[{(CO) ₃ ReBr] ₂ (μ_2 -ON-C ₆ H ₄ -Me)] (13b)	489 (3358)	667 (3526)
ON-C ₆ H ₄ -Me (12)	290 (7969)	314 (6522)

Für die grau-grüne Farbe der Komplexe ist ein Ligand-zu-Metall-CT-Übergang verantwortlich.

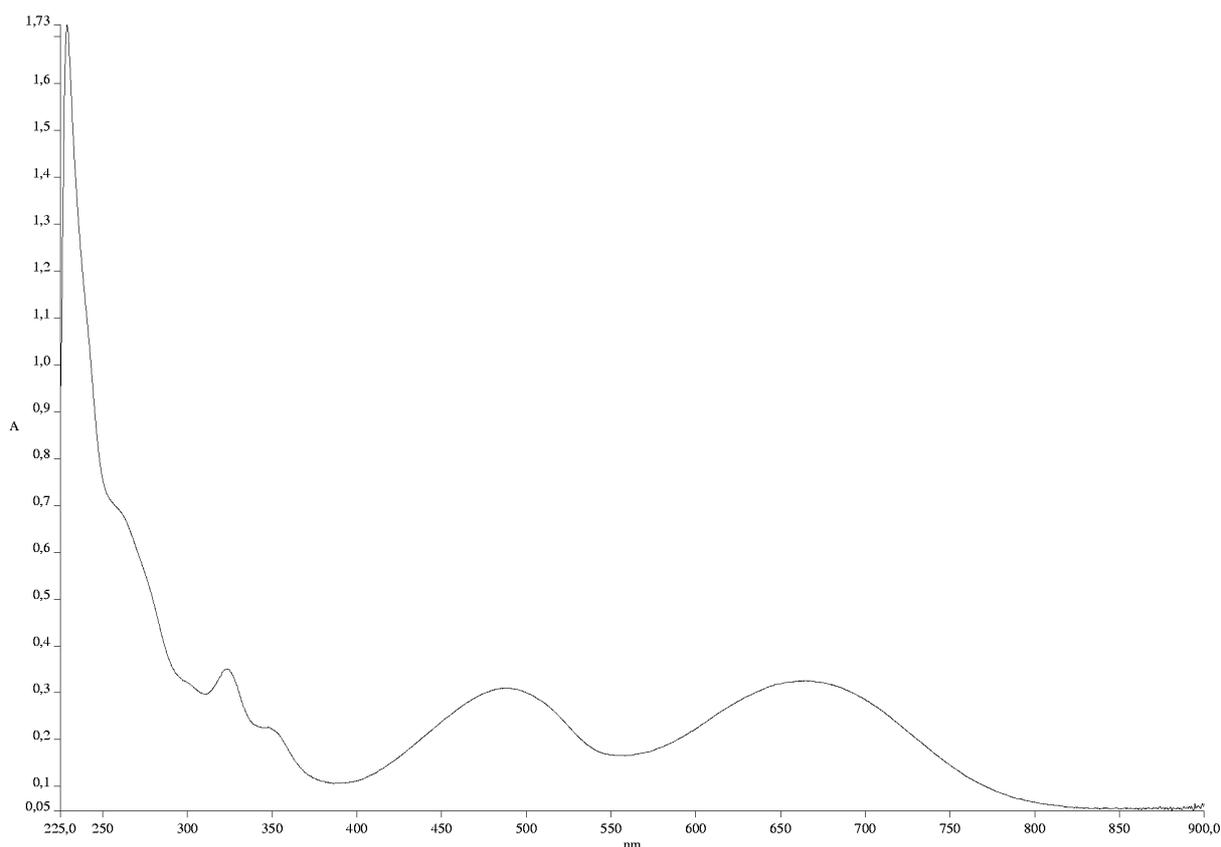
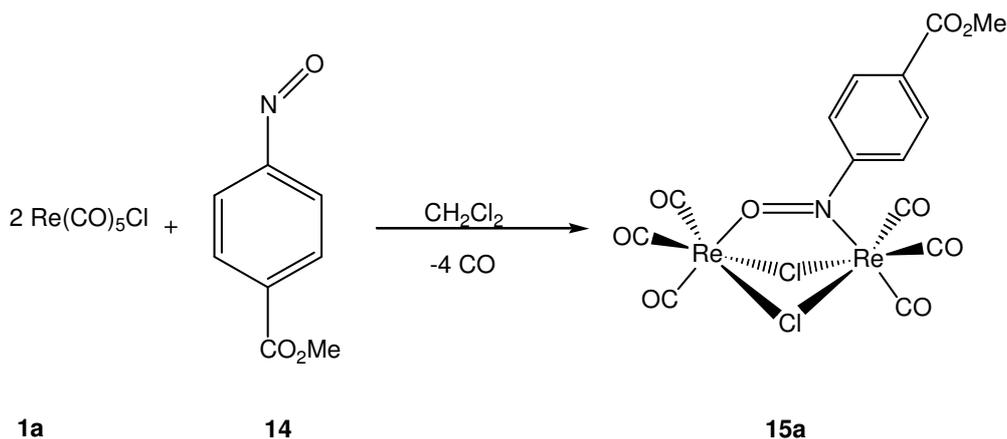


Abbildung 38: UV/Vis-Spektrum von **13a** in CH₂Cl₂.

1.1.8 Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{ReCl}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{Me})$ (**15a**)

Zwei Äquivalente von Pentacarbonylchlororhenium(I) (**1a**) werden mit 4-Nitrosobenzoesäure (**14**) versetzt, in CH₂Cl₂ gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man **15a** als braunes Pulver. **15a** ist in polaren Lösemitteln wie CH₂Cl₂ und Chloroform gut löslich, in unpolaren Lösemitteln wie Pentan schlecht löslich. Die analoge Brom-Verbindung **15b** konnte nur in sehr geringen Mengen und in ungenügender Reinheit isoliert werden. **15c** konnte unter den Reaktionsbedingungen, vermutlich wegen des -I-Effekts der Ester-Gruppe, nicht erhalten werden.



Schema 11: Darstellung von **15a** aus **1a**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **15a** registriert man für die OMe-Gruppe bei 3.98 ppm ein Singulett, für die aromatischen Protonen ein Dublett bei 8.20 ppm. Das Ausgangsprodukt **14** hingegen zeigt im aromatischen Bereich zwei Dublett-Dubletts bei ca. 6.64 und 7.92 ppm. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum tritt das Signal für die OMe-Gruppe bei 53.2 ppm auf. Die Signale für die Phenyl-C-Atome werden bei 131.7, 136.7, 165.5 und 171.3 ppm registriert, die der Carbonyl bei 187.1 und 192.6 ppm.

Die lokale C_{3v} -Symmetrie an den unterschiedlichen $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragmenten von **15a** führt erneut zum Auftreten von je zwei CO-Valenzschwingungen der Rassen A_1 und E im IR-Spektrum von **15a**. Die Schwingungen bei 2072 und 1993 cm^{-1} können dem N-gebundenen $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragment zugeordnet werden, die beiden anderen dem O-gebundenen. Außerdem tritt bei 1729 cm^{-1} die CO-Bande der Ester-Gruppe auf. Die $\nu(\text{NO})$ -Bande konnte nicht genau zugeordnet werden.

15a konnte auch durch sein DEI-MS-Spektrum mit dem Molekülpeak sowie seinem Fragmentierungsmuster, bei dem die Carbonyl-Liganden der Reihe nach abgespalten werden, belegt werden.

Im UV/Vis-Spektrum von **15a** treten zwei markante Absorptionsmaxima bei 499 und 731 nm auf. Die Farbigkeit (rot-braun) von **15a** kann wieder durch einen CT-Übergang erklärt werden. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **14**, das zwei Maxima bei 276 und 307 nm besitzt, ist die Absorption von **15a** zu viel höherer Wellenlänge verschoben.

ALLGEMEINER TEIL

1.1.10 Vergleich der strukturellen und spektroskopischen Daten von **3a**, **5a**, **7a**, **9a**, **11a**, **13a** und **15a**.

In allen Komplexen sind die Rhenium(I)-Atome verzerrt-oktaedrisch von den Liganden umgeben. Die Abstände Re-O (ON) betragen ca. 2.131 Å (**3a**), 2.106 Å (**5a**), 2.165 Å (**7a**), 2.102 Å (**9a**), 2.100 Å (**11a**) und 2.090 Å (**13a**), d. h. die mit NR₂ substituierten Komplexe **3a** und **7a** besitzen eine längere Re-O-Bindung. Ebenso ist die Re-N-Bindung mit 2.208 Å (**3a**) und 2.274 Å (**7a**) deutlich länger als bei den anderen Komplexen (jeweils ca. 2.100 Å). Der N-O-Abstand wird bei allen Verbindungen, mit Ausnahme von **3a** (1.319 Å), bei etwa 1.280 Å gefunden. Die Re-Cl-Bindungen sind erwartungsgemäß bei allen Komplexen ca 2.500 Å lang; die Cl-Re-Cl-Winkel liegen ausnahmslos im Bereich von ca. 82°. In allen Komplexen liegen der Phenylring sowie die Nitroso-Funktion fast, bei **5a** und **11a** sogar exakt in der Spiegelebene, die durch beide Rhenium-Atome verläuft. Weitere Versuche, analoge Komplexe mit nicht-aromatischen Ringen zu synthetisieren, glückten, und es zeigte sich, dass diese nicht dichroitisch sind. Demzufolge scheint ein planarer Ring, der nahezu in der Re-Re-Achse liegt, eine wichtige Voraussetzung für die dichroitischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse zu sein.

Es zeigte sich, dass die Komplexe **3a**, **5a**, **7a**, **9a**, **11a** und **15a** jeweils zwei Schwingungen der Rassen *A*₁ und *E* besitzen. Wegen der sperrigen Methylgruppe in 2-Position von **13a** erniedrigt sich an einem Re(CO)₃-Fragment die Symmetrie, weshalb fünf CO-Valenzschwingungen (zwei für das eine Re(CO)₃-Fragment (*C*_{3v}) und drei für das zweite Re(CO)₃-Fragment (*C*_s)) registriert werden. Erstaunlicherweise sind die Absorptionen der Rassen *A*₁ von **3a**, **5a**, **7a**, **9a** und **11a** intensiver sind als die der Rassen *E*, welche aber stets breitere Absorptionsbanden aufweisen. Im Fall von **13a** liegt genau das Gegenteil vor, dort ist die Intensität von *A*₁ schwächer als die von *E*. In folgender Tabelle sind die Schwingungen der Verbindungen **3a**, **5a**, **7a**, **9a** und **11a** aufgeführt.

Tabelle 29: CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum [cm⁻¹] von **3a**, **5a**, **7a**, **9a**, **11a** und **15a** in CH₂Cl₂.

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)			
$[(\text{CO})_3\text{ReCl}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)$ (3a)	2041 (<i>A</i> ₁)	2024 (<i>A</i> ₁)	1946 (<i>E</i>)	1917 (<i>E</i>)
$[(\text{CO})_3\text{ReCl}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_5)$ (5a)	2067 (<i>A</i> ₁)	2024 (<i>A</i> ₁)	1988 (<i>E</i>)	1945 (<i>E</i>)
$[(\text{CO})_3\text{ReCl}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-NEt}_2)$ (7a)	2041 (<i>A</i> ₁)	2024 (<i>A</i> ₁)	1946 (<i>E</i>)	1917 (<i>E</i>)
$[(\text{CO})_3\text{ReCl}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Cl})$ (9a)	2068 (<i>A</i> ₁)	2024 (<i>A</i> ₁)	1989 (<i>E</i>)	1945 (<i>E</i>)
$[(\text{CO})_3\text{ReCl}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Br})$ (11a)	2068 (<i>A</i> ₁)	2024 (<i>A</i> ₁)	1989 (<i>E</i>)	1945 (<i>E</i>)
$[(\text{CO})_3\text{ReCl}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{Me})$ (15a)	2072 (<i>A</i> ₁)	2024 (<i>A</i> ₁)	1993 (<i>E</i>)	1949 (<i>E</i>)

ALLGEMEINER TEIL

Aus Tabelle 29 ist ersichtlich, dass die *para*-Substitution von Nitrosobenzol mit einem Halogen keine Auswirkungen auf die Carbonyl-Schwingungen hat. Im Gegensatz dazu führt die Einführung von NMe₂- bzw. NEt₂-Gruppen in *para*-Position zu einer Erniedrigung der Wellenzahlen. Dies ist durch die chinoide Struktur von **3a** und **7a** (siehe Schema 5, S. 12) zu erklären, die durch die Donor-Gruppe in *para*-Position ermöglicht wird, wodurch deren N-O-Bindung in Lösung im Vergleich zu denen von **5a**, **9a** und **11a** länger ist. Im Fall der elektronenziehenden Esterfunktion von **15a** kommt es, bis auf die zweite A₁-Schwingung, zu einer Erhöhung der Wellenzahlen (4 cm⁻¹).

Tabelle 30: Vergleich der NO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum [cm⁻¹] (KBr) von **3a**, **5a**, **7a**, **9a**, **11a** und **15a**.

Verbindung	Ligand $\tilde{\nu}$ (NO)	Komplex $\tilde{\nu}$ (NO)	Δ $\tilde{\nu}$ (NO)
[[{(CO) ₃ ReCl} ₂ -(μ_2 -ON-C ₆ H ₄ -NMe ₂)] (3a)	1529	1392	137
[[{(CO) ₃ ReCl} ₂ -(μ_2 -ON-C ₆ H ₅)] (5a)	1485	1377	108
[[{(CO) ₃ ReCl} ₂ -(μ_2 -ON-C ₆ H ₄ -NEt ₂)] (7a)	1547	1421	126
[[{(CO) ₃ ReCl} ₂ -(μ_2 -ON-C ₆ H ₄ -Cl)] (9a)	1492	1373	119
[[{(CO) ₃ ReCl} ₂ -(μ_2 -ON-C ₆ H ₄ -Br)] (11a)	1492	1373	119
[[{(CO) ₃ ReCl} ₂ -(μ_2 -ON-C ₆ H ₄ -CO ₂ Me)] (15a)	1485	1378	107

Bei allen Komplexen verschiebt sich die NO-Valenzschwingung durch die Komplexierung um ca. 115 cm⁻¹ zu niedrigeren Frequenzen. Auffällig ist, dass die Anilinderivate **3a** und **7a** im Vergleich zu den anderen Komplexen eine deutlich größere Frequenzdifferenz aufweisen.

ALLGEMEINER TEIL

Tabelle 31: Absorptionsmaxima im UV/Vis-Spektrum [nm] von **3a**, **5a**, **7a**, **9a**, **11a**, **13a** und **15a** in CHCl₃.

Verbindung	$\lambda_{\max 1}$ (log ϵ)	$\lambda_{\max 2}$ (log ϵ)
[{(CO) ₃ ReCl} ₂ -(μ_2 -ON-C ₆ H ₄ -NMe ₂)] (3a)	265 (10638)	617 (32570)
[{(CO) ₃ ReCl} ₂ -(μ_2 -ON-C ₆ H ₅)] (5a)	505 (14919)	709 (6400)
[{(CO) ₃ ReCl} ₂ -(μ_2 -ON-C ₆ H ₄ -NEt ₂)] (7a)	265 (10104)	599 (32898)
[{(CO) ₃ ReCl} ₂ -(μ_2 -ON-C ₆ H ₄ -Cl)] (9a)	524 (22459)	719 (7676)
[{(CO) ₃ ReCl} ₂ -(μ_2 -ON-C ₆ H ₄ -Br)] (11a)	532 (18456)	659 (13407)
[{(CO) ₃ ReCl} ₂ -(μ_2 -ON-C ₆ H ₄ -Me)] (13a)	495 (3489)	599 (2983)
[{(CO) ₃ ReCl} ₂ -(μ_2 -ON-C ₆ H ₄ -CO ₂ Me)] (15a)	499 (17550)	731 (7417)

In den UV-Vis-Spektren aller Komplexe treten zwei Absorptionsmaxima auf. Die Farbgebung der Komplexe kommt durch den jeweiligen Ligand-zu-Metall-CT-Übergang zustande. Die verschiedenen Substituenten an der jeweiligen Nitrosogruppe bewirken die Farbverschiebungen der Komplexe. Ausgehend von **5a** kann ein hypsochromer Shift bei **3a** und **7a** festgestellt werden (beide Verbindungen sind tiefblau gefärbt). Die Einführung des Chlor-Substituenten bewirkt lediglich eine marginale Veränderung der Lage der Maxima. Bei der brom-substituierten Verbindung **11a** hingegen erfährt das zweite Maximum eine erhebliche hypsochrome Verschiebung (ca. 50 nm). Die Lösungen der Komplexe **3a**, **9a** und **11a** in Chloroform sind ausnahmslos violett gefärbt. Im Vergleich zu **5a** bewirkt eine Methyl-Substitution in *ortho*-Position eine Erniedrigung der Extinktion sowie eine moderate hypsochrome Verschiebung. Im Falle eines elektronenziehenden Substituenten wie der Esterfunktion von **15a** kommt es im Vergleich zu **5a** zu einer bathochromen Verschiebung des zweiten Maximums.

1.1.10 Linearer Dichroismus von **3a - c** und **7a - c**

Von den kristallinen Pulvern reflektiertes Licht fast aller Verbindungen schimmerte in verschiedenen Farben. Deshalb untersuchte *Burkacky* die polarisationsabhängigen Absorptionseigenschaften von **3a - c** und **7a - c**, die aber nur als Kristallite im μ -Bereich erhalten wurden. Die optische Betrachtung mit polarisierter Anregung unter dem Mikroskop zeigte, dass alle sechs Verbindungen polarisationsabhängig absorbieren. Lediglich für **7b** ließen sich Kristalle erhalten, die groß genug und somit für die spektroskopischen Untersuchungen geeignet waren. Es stellte sich heraus, dass **7b** einen ausgeprägten linearen Dichroismus mit einem Maximum bei 660 nm aufweist.

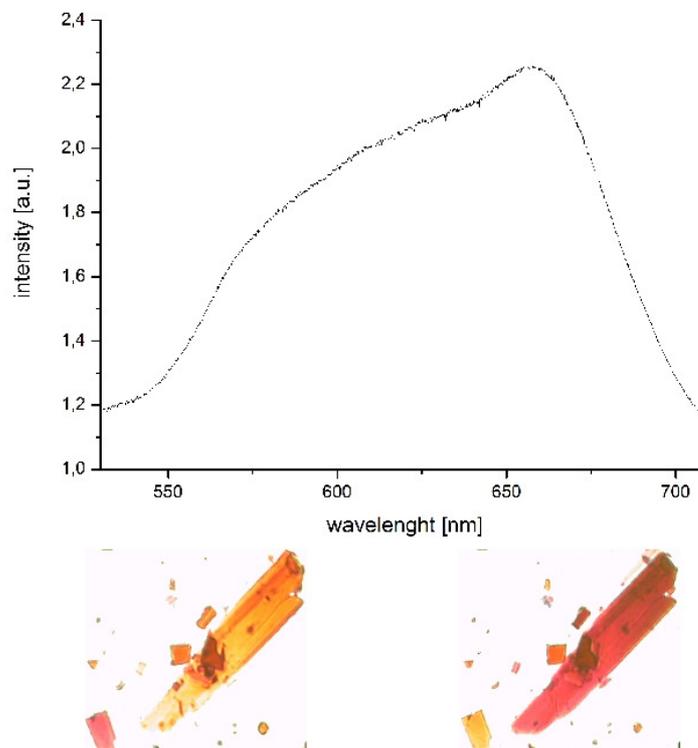


Abbildung 39: Linearer Dichroismus der Kristalle von **7b**.

Um das Spektrum auf der CCD-Kamera eindeutig dem Kristall zuzuordnen zu können, wurde die Position vom Kristall mit einem Laser markiert und konnte somit auf der CCD wieder gefunden werden. Zur Auswertung wurden Transmissionsspektren bei verschiedenen Polarisationssebenen der Halogenlampe aufgenommen. Als optische Achse wurde die Ebene mit der höchsten Transmission zugeordnet. Zusätzlich wurde bei jeder Polarisationsrichtung das Spektrum der Lampe aufgenommen und die Spektren der Kristalle wurden anhand dieser Daten normiert. Als Ergebnis wurde das

ALLGEMEINER TEIL

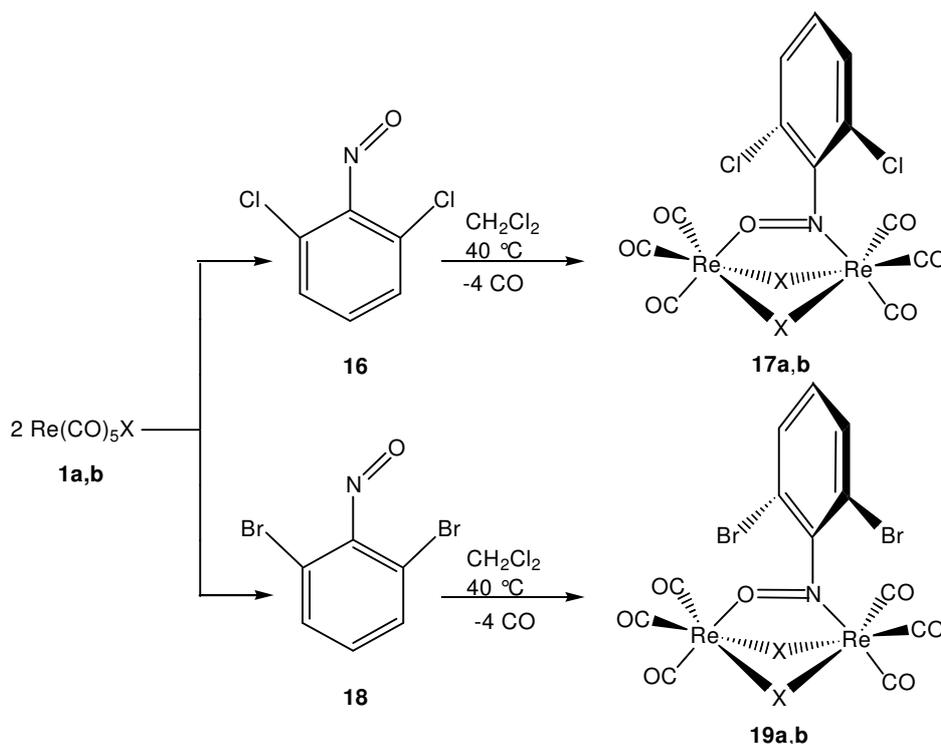
Verhältnis zwischen Transmission in der optischen Achse und senkrecht dazu gegen die Wellenlänge aufgetragen. Zusätzlich wurden Fotos von der Probe bei der jeweiligen Polarisationsrichtung aufgenommen.

1.2 Mit sterisch gehinderten Nitroso-Liganden

Nachdem die Darstellung der beiden Komplexe **13a,b** erfolgreich verlief (siehe S. 49), wurde versucht, weitere Substituenten in *ortho*-Position des Nitroso-Aryl-Liganden einzuführen. Dazu wurden zuerst die leicht zugänglichen Verbindungen 2,6-Dichloro- und 2,6-Dibromonitrosobenzol gewählt. Es zeigte sich, dass zwar die analogen zweikernigen Rhenium-Komplexe gebildet werden, bei denen aber der Phenylring nicht mehr parallel zur Re-Re-Achse liegt, sondern senkrecht dazu, um den sterischen Anspruch der 2,6-disubstituierten Nitrosoverbindungen auszugleichen. Versuche, die Iod-verbrückten Zweikern-Komplexe herzustellen, misslangen leider.

1.2.1 Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{ReX}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)$ (**17a,b**) und $[(\text{CO})_3\text{ReX}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)$ (**19a,b**) (X = Cl, Br)

Zwei Äquivalente der entsprechenden Halogenide **1a,b** werden in Dichlormethan suspendiert, mit einem Äquivalent der jeweiligen Nitrosoverbindung versetzt und unter Rückfluß erhitzt (siehe Schema 12). Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel erhält man **17a,b** sowie **19a,b** als grüne Pulver, die luftstabil und in polaren Lösemitteln wie Dichlormethan und Chlorform gut löslich, in unpolaren Lösemitteln wie z. B. Pentan schlecht löslich sind.



Schema 12: Darstellung von **17a,b** und **19a,b** aus **1a,b** (X = Cl, Br).

1.2.1.1 Molekülstrukturen von **17a,b** und **19a,b**

Durch Eindiffundieren von Pentan in Lösungen von **17a,b** und **19a,b** in Chloroform konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. **17a,b** sowie **19a,b** kristallisieren allesamt triklin in der Raumgruppe *P*-1. Im folgenden sind die Molekülstrukturen von **17a,b** und **19a,b** abgebildet (Abb. 40 - 43).

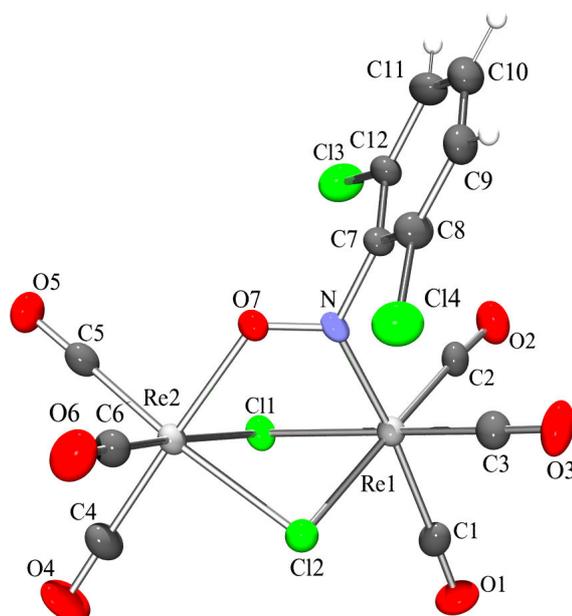


Abbildung 40: Molekülstruktur von **17a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(1)-N(1) 1.994(4), Re(2)-O(7) 2.124(4), Re(1)-Cl(1) 2.4914(14), Re(1)-Cl(2) 2.4726(14), Re(2)-Cl(1) 2.5024(14), Re(2)-Cl(2) 2.5056(14), O(7)-N(1) 1.282(6), N(1)-C(7) 1.457(6), Re(1)-C(1) 2.031(6), Re(1)-C(2) 1.952(6), Re(1)-C(3) 1.917(7), Re(2)-C(4) 1.928(6), Re(2)-C(5) 1.902(6), Re(2)-C(6) 1.908(6); N(1)-O(7)-Re(2) 120.2(3), O(7)-N(1)-Re(1) 123.9(3), O(7)-Re(2)-Cl(2) 82.82, O(7)-Re(2)-Cl(1) 82.82(11), N(1)-Re(1)-Cl(1) 84.52(13), N(1)-Re(1)-Cl(2) 85.96(13), Cl(2)-Re(1)-Cl(1) 80.83(5), Cl(1)-Re(2)-Cl(2) 79.98(5), O(7)-N(1)-C(7) 110.3(4).

Auch bei den sterisch gehinderten Nitroso-Komplexen **17a,b** und **19a,b** sind die Rhenium(I)-Atome verzerrt-oktaedrisch von den Liganden umgeben, d. h. das bisherige Grundgerüst bleibt erhalten. Die Ebene des Phenylrings jedoch liegt nicht mehr innerhalb der Re-Re-Achse, sondern steht senkrecht dazu, so dass die beiden *ortho*-ständigen Chlor-Atome ausreichend Platz finden. Die Rhenium(I)-Atome schließen mit den Chlor-Brücken jeweils einen Winkel von ca. 80° ein, wodurch die verzerrt-oktaedrische Konfiguration zustande kommt. Die Re-Cl-Abstände betragen ca. 2.48 Å. Der Diederwinkel Re(2)-O(7)-N(1)-Re(1) beträgt 1.03°, was bedeutet,

ALLGEMEINER TEIL

dass die Nitroso-Gruppe wieder parallel zur Re-Re-Achse liegt. Der Torsionswinkel O(7)-N(1)-C(7)-C(8) ist dagegen 88.09° , weshalb der Phenylring nahezu senkrecht zur Re-Re-Achse steht. Der Abstand zwischen N(1)-O(7) beträgt $1.282(6)$ Å. Zwischen den Rhenium(I)-Atomen liegt keine Bindung vor (Re(1)-Re(2) 3.467 Å).

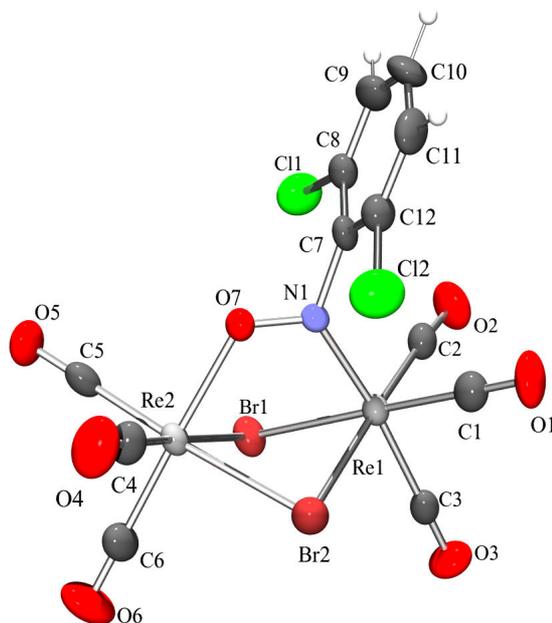


Abbildung 41: Molekülstruktur von **17b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Re(1)-N(1) $1.990(6)$, Re(2)-O(7) $2.116(5)$, Re(1)-Br(1) $2.6115(13)$, Re(1)-Br(2) $2.5965(11)$, Re(2)-Br(1) $2.6199(10)$, Re(2)-Br(2) $2.6305(12)$, O(7)-N(1) $1.299(8)$, N(1)-C(7) $1.451(9)$, Re(1)-C(1) $1.923(9)$, Re(1)-C(2) $1.936(9)$, Re(1)-C(3) $2.020(9)$, Re(2)-C(4) $1.902(8)$, Re(2)-C(5) $1.891(9)$, Re(2)-C(6) $1.907(9)$; N(1)-O(7)-Re(2) $121.8(4)$, O(7)-N(1)-Re(1) $126.5(5)$, O(7)-Re(2)-Br(2) $84.25(14)$, O(7)-Re(2)-Br(1) $83.58(4)$, N(1)-Re(1)-Br(1) $85.84(17)$, N(1)-Re(1)-Br(2) $86.73(17)$, Br(2)-Re(1)-Br(1) $82.89(4)$, Br(1)-Re(2)-Br(2) $82.07(4)$, O(7)-N(1)-C(7) $109.7(5)$.

17b ist aus zwei verzerrt-oktaedrisch koordinierten Rhenium(I)-Zentren aufgebaut, die über zwei Brom-Atome sowie über eine Nitroso-Gruppe verbrückt sind. Die Rhenium(I)-Atome schließen mit den beiden Brom-Brücken jeweils einen Winkel von ca. 82.5° ein. Die Re-Br-Abstände liegen bei ungefähr 2.61 Å, wobei nur Re(2)-Br(2) deutlich länger ist ($2.6305(12)$ Å). Die N-O-Bindung ist 1.299 Å lang. Aus dem Torsionswinkel Re(2)-O(7)-N(1)-Re(1) von 0.53° folgt, dass die Nitrosogruppe in der gedachten Verbindungssachse der beiden Rhenium-Atome liegt. Die Phenylring ist wieder nahezu senkrecht zur Re-Re-Achse angeordnet (O(7)-N(1)-C(7)-C(8) = 85.44°). Auch hier treten keine Wechselwirkungen zwischen den Rhenium(I)-Zentren auf (Re(1)-Re(2) = 3.525 Å).

ALLGEMEINER TEIL

Das Einfügen eines größeren Brückenelements hat die Verlängerung einiger Bindungen zur Folge. Der Re-X-Abstand steigt von ca. 2.49 Å bei Chlor nach ca. 2.61 Å bei Brom als verbrückendem Halogen an. Außerdem wächst der Abstand der beiden Rhenium(I)-Atome um ca. 0.04 Å (Re-Re: **17a**: 3.467 Å, **17b**: 3.525 Å) durch den größeren sterischen Anspruch der Brückenatome. Andere Bindungen - wie z. B. die Re-O- bzw. Re-N-Bindungen - bleiben dagegen nahezu gleich. Der X-Re-X-Winkel ist bei **17a** deutlich größer (ca. 82.5°) als der von **17b** (etwa 80°), wobei dies wieder auf den größeren Platzbedarf der Brom-Brücke zurückzuführen ist. Beiden Verbindungen ist gemein, dass die Nitrosogruppe zwar exakt in der Re-Re-Achse liegt, der Phenylring aber fast senkrecht auf der Re-Re-Achse steht, wie die Torsionswinkel O(7)-N(1)-C(7)-C(8) (**17a**: 88.09°, **17b**: 85.44°) belegen. Der N-O-Abstand liegt in beiden Verbindungen bei rund 1.29 Å.

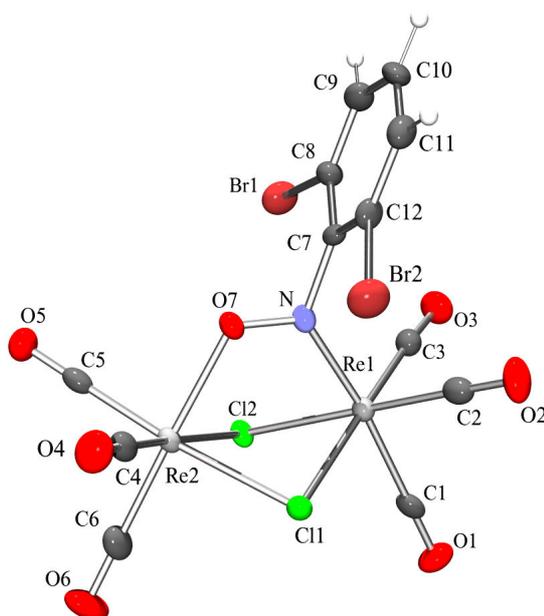


Abbildung 42: Molekülstruktur von **19a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(1)-N(1) 1.991(4), Re(2)-O(7) 2.126(4), Re(1)-Cl(1) 2.4801(12), Re(1)-Cl(2) 2.5000(12), Re(2)-Cl(1) 2.5117(12), Re(2)-Cl(2) 2.5144(11), O(7)-N(1) 1.282(5), N(1)-C(7) 1.460(7), Re(1)-C(1) 2.030(6), Re(1)-C(2) 1.923(6), Re(1)-C(3) 1.930(6), Re(2)-C(4) 1.903(5), Re(2)-C(5) 1.914(6), Re(2)-C(6) 1.920(6); N(1)-O(7)-Re(2) 120.3(3), O(7)-N(1)-Re(1) 126.2(3), O(7)-Re(2)-Cl(2) 82.82(9), O(7)-Re(2)-Cl(1) 83.78(11), N(1)-Re(1)-Cl(1) 86.47(12), N(1)-Re(1)-Cl(2) 84.65(12), Cl(2)-Re(1)-Cl(1) 80.87(4), Cl(1)-Re(2)-Cl(2) 79.98(5), O(7)-N(1)-C(7) 109.9(4).

Auch bei **19a** sind die Rhenium(I)-Zentren verzerrt-oktaedrisch von den Liganden umgeben. Die Cl-Re-Cl Winkel betragen hier jeweils ca. 80.4°. Die Re-Cl-Abstände

ALLGEMEINER TEIL

steigt wegen des größeren Platzbedarfs von Brom im Vergleich zum kleineren Chlor von **19a** zu **19b** hin um 0.066 Å an. Die Re-X-Re-Winkel nehmen wie auch schon bei den sterisch ungehinderten Komplexen von den Chlor-verbrückten (**17a**, **19a**) mit ca. 87.9° zu den Brom-verbrückten Verbindungen mit etwa 84.7° hin ab.

1.2.1.2 Spektroskopische Charakterisierung von **17a,b** und **19a,b**

Im ¹H-NMR-Spektrum von **17a** werden im aromatischen Bereich drei separierte Dubletts bei 7.40 ppm, 7.42 ppm und 7.44 ppm detektiert; **17b** hingegen gibt lediglich ein Multiplett zwischen 7.38 - 7.44 ppm. **19a** zeigt wie **17a** drei gut aufgelöste Signale, zwei Dubletts für die chlor-nahen Protonen bei 7.26 ppm und 7.37 ppm, das Signal für das *para*-Proton spaltet in ein Triplett bei 7.67 ppm auf. Für **19b** detektiert man bei 7.27 ppm ein Triplett, bei 7.38 ppm ein Dublett und zwischen 7.61 - 7.64 ppm ein Multiplett. Ausgangsverbindung **16** zeigt lediglich ein Multiplett bei 7.39 - 7.50 ppm, **18** dagegen zwei Dubletts bei 7.70 ppm und 7.72 ppm sowie ein Triplett-Dublett bei ca. 7.25 ppm. In Tabelle 32 sind alle relevanten Daten nochmals wiedergegeben.

Tabelle 32: ¹H-NMR-Daten [ppm] von **16 - 19** in CD₂Cl₂.

Verbindung	δ (CH _{arom.})	δ (CH _{arom.})	δ (CH _{arom.})
[{(CO) ₃ ReCl] ₂ (μ_2 -ON-C ₆ H ₃ Cl ₂)] (17a)	7.40	7.42	7.44
[{(CO) ₃ ReBr] ₂ (μ_2 -ON-C ₆ H ₃ Cl ₂)] (17b)	7.38 - 7.44	-	-
[{(CO) ₃ ReCl] ₂ (μ_2 -ON-C ₆ H ₃ Br ₂)] (19a)	7.26	7.37	7.67
[{(CO) ₃ ReBr] ₂ (μ_2 -ON-C ₆ H ₃ Br ₂)] (19b)	7.27	7.38	7.39 - 7.50
ON-C ₆ H ₃ Cl ₂ (16)	7.37 - 7.50	-	-
ON-C ₆ H ₃ Br ₂ (18)	7.25	7.70	7.72

Vergleicht man die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten von **17a** mit denen von **17b**, so lässt sich feststellen, dass die entsprechenden Signale im gleichen Bereich auftreten; das gleiche gilt für **19a,b**. Es zeigt sich auch, dass **17a,b** im gleichen Bereich wie das Edukt **16** Signale zeigen; bei **19a,b** hingegen ist das zweite aromatische Signal um ca. 0.3 ppm Hochfeld-verschoben.

In den ¹³C-NMR-Spektren werden die aromatischen Signale von **17a,b** sowie **19a,b** zwischen 124.1 und 133.6 ppm beobachtet, wobei die von **17a,b** im Vergleich zu **19a,b** etwas hochfeldverschoben sind. Das quartäre NO-Kohlenstoffatom tritt stark tieffeldverschoben bei ca. 162 ppm auf. Lediglich beim Edukt **18** konnte das analoge

ALLGEMEINER TEIL

NO-Kohlenstoffatom bei 147.9 ppm detektiert werden, was bedeutet, dass die Komplexierung zu einer starken Tieffeldverschiebung dieses Signals führt.

Tabelle 33: ^{13}C -NMR-Daten [ppm] von **16** - **19** in CD_2Cl_2 .

Verbindung	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ (ON-C_q)
$\{[(\text{CO})_3\text{ReCl}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)\}$ (17a)	124.1	129.2	131.5	161.3
$\{[(\text{CO})_3\text{ReBr}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)\}$ (17b)	126.3	128.8	130.8	161.8
$\{[(\text{CO})_3\text{ReCl}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)\}$ (19a)	132.3	133.1	-	163.7
$\{[(\text{CO})_3\text{ReBr}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)\}$ (19b)	132.9	133.0	133.6	164.5
$\text{ON-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ (16)	123.9	124.5	126.4	147.9
$\text{ON-C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$ (18)	132.6, 133.5	133.5	134.6	-

In den IR-Spektren aller vier Verbindungen treten jeweils fünf Banden auf. Durch die lokalen C_{3v} -Symmetrien an den zwei verschiedenen $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragmenten sollten jedoch nur je zwei Valenzschwingungen der Rassen $A_1 + E$ vorhanden sein. Durch den sterischen Anspruch der beiden *ortho*-Chlor-Substituenten wird die Symmetrie des am Stickstoff gebundenen $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragments jedoch erniedrigt, und es resultiert dadurch C_s -Symmetrie. Deshalb kommt es zur Aufspaltung in drei Carbonylschwingungen der Rassen $2A' + A''$.

Tabelle 34: CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum [cm^{-1}] von **17a,b** und **19a,b**.

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)				
17a	2090 (A')	2033 (A')	2011 (A_1)	1962 (A'')	1941 (E)
17b	2086 (A')	2031 (A')	2011 (A_1)	1962 (A'')	1941 (E)
19a	2089 (A')	2033 (A')	2010 (A_1)	1962 (A'')	1940 (E)
19b	2088 (A')	2032 (A')	2010 (A_1)	1961 (A'')	1943 (E)

17a: $\{[(\text{CO})_3\text{ReCl}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_3\text{-Cl}_2)\}$, **17b:** $\{[(\text{CO})_3\text{ReBr}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_3\text{-Cl}_2)\}$, **19a:** $\{[(\text{CO})_3\text{ReCl}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_3\text{-Br}_2)\}$, **19b:** $\{[(\text{CO})_3\text{ReBr}]_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_3\text{-Br}_2)\}$.

Die Schwingungen bei 2090, 2033 und 1962 cm^{-1} können hier dem *N*-gebundenen $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragment zugeordnet werden. Auch ist die Bindungslänge der zum Sauerstoff *trans*-ständigen CO-Gruppe um 0.03 Å länger als die der zum Stickstoff *trans*-ständigen CO-Gruppe.

ALLGEMEINER TEIL

Die NO-Banden zeigen im Vergleich zu den Edukten (**16**: 1445 cm⁻¹, **18**: 1444 cm⁻¹) eine ähnliche Verschiebung. Bei **17a,b** und **19a,b** liegt diese Differenz zwischen 94 und 112 cm⁻¹ (**17a**: 1350 cm⁻¹, **17b**: 1333 cm⁻¹, **19a**: 1341 cm⁻¹, **19b**: 1343 cm⁻¹).

Bei den massenspektrometrischen Untersuchungen konnten die Verbindungen **17a,b** und **19a,b** eindeutig mit ihren Molekülpeaks sowie ihrem Fragmentierungsmuster, bei dem die Carbonyl-Liganden nacheinander abgespalten werden, belegt werden.

In den UV/Vis-Spektren von **17a,b** und **19a,b** treten zwei breite Absorptionsmaxima zwischen 371 - 376 nm und 670 - 701 nm auf. Das letzte ist auf einen Ligand-zu-Metall CT-Übergang zurückzuführen. Die erste Bande tritt bei allen Komplexen im gleichen Bereich auf, es gibt nur eine geringe Abweichung bei **17b**. Die zweite Bande hingegen ist bei **17a**, im Vergleich zu den anderen Verbindungen, um ca. 30 nm zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Im Vergleich zu den Edukten, die ebenfalls zwei Maxima besitzen (**16**: 305 und 328 nm; **18**: 293 und 322 nm), sind die der synthetisierten Komplexe **17a,b** und **19a,b** zu höheren Wellenlängen verschoben.

Tabelle 35: Absorptionsmaxima im UV/Vis-Spektrum [nm] von **17a,b** und **19a,b** in CH₂Cl₂.

Verbindung	$\lambda_{\max 1}$ (log ϵ)	$\lambda_{\max 2}$ (log ϵ)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]$ (17a)	376 (4685)	670 (7892)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]$ (17b)	371 (4404)	701 (6094)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)]$ (19a)	376 (2551)	699 (3973)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)]$ (19b)	376 (5319)	699 (8244)

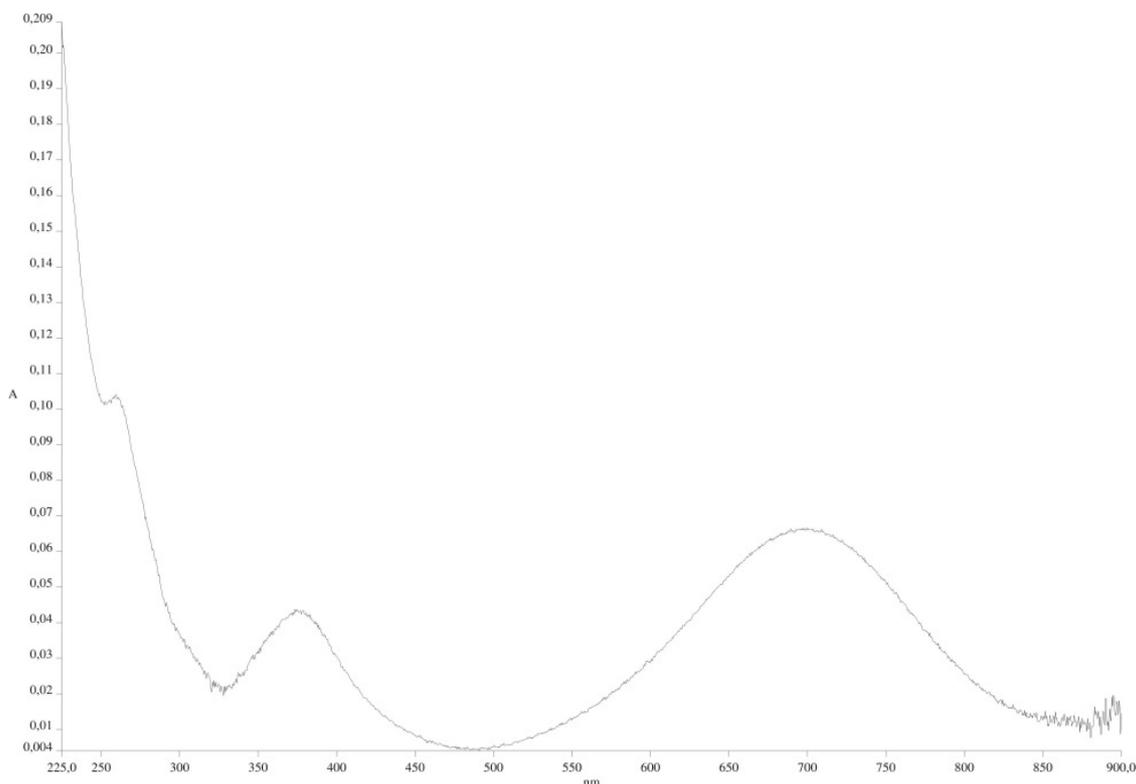
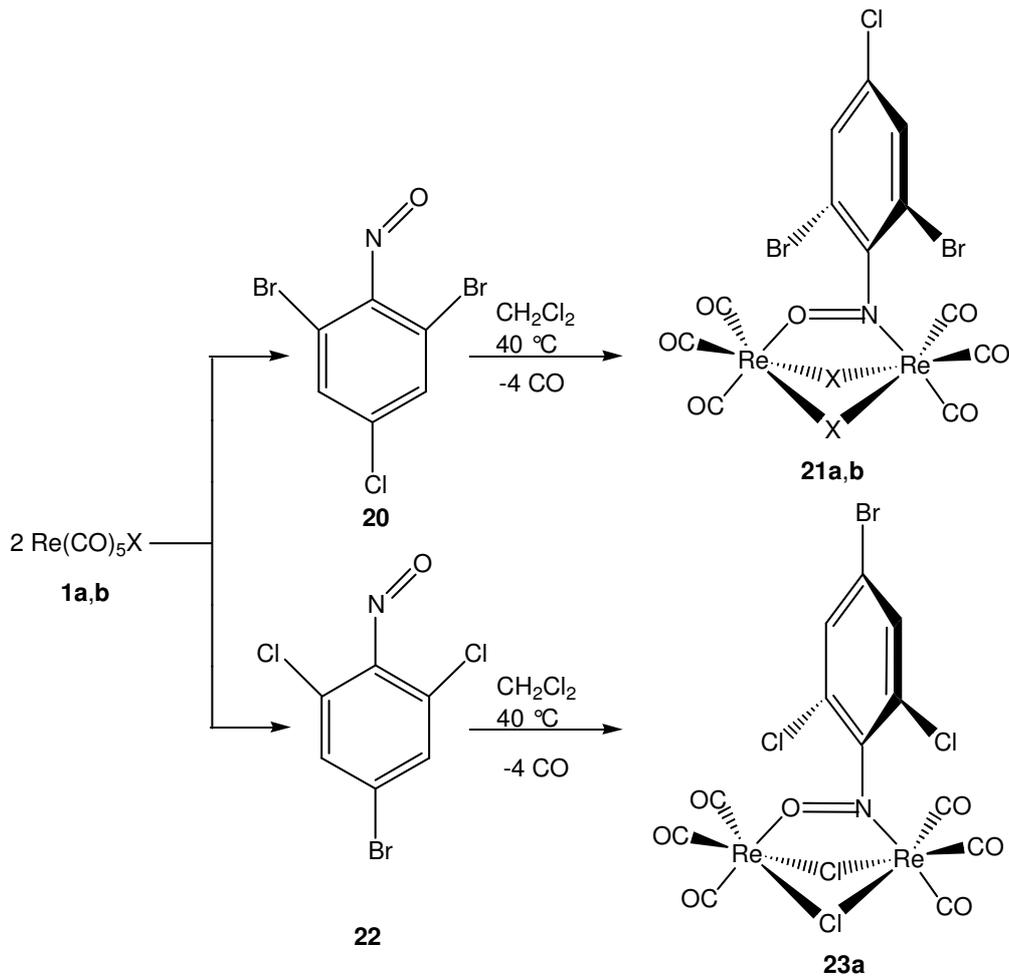


Abbildung 44: UV/Vis-Spektrum von **19b** in CH_2Cl_2 .

1.2.2 Darstellung von $[\{(\text{CO})_3\text{ReX}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{Cl})]$ (**21a,b**) und $[\{(\text{CO})_3\text{ReX}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_2\text{BrCl}_2)]$ (**23a**) (X = Cl, Br)

Bei der Synthese von **21a,b** und **23a** verfährt man analog wie bei **17a,b** sowie **19a,b**, wobei 2,6-Dibromo-4-chloronitrosobenzol (**20**) bzw. 4-Bromo-2,6-dichloronitrosobenzol (**22**) eingesetzt wird. Man erhält dunkelgrüne Kristalle, die luftstabil, in polaren Lösemitteln wie Dichlormethan und Chloroform gut löslich, aber in unpolaren Lösemitteln wie z. B. Pentan schlecht löslich sind. Die Darstellung von **23b** gelang ebenfalls, jedoch in unbefriedigender Ausbeute sowie mäßiger Reinheit.



Schema 13: Darstellung von **21a,b** und **23a** aus **1a,b**.

1.2.2.1 Molekülstrukturen von **21a,b**

Durch Eindiffundieren von Pentan in Lösungen von **21a,b** in Chloroform können Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Dabei wurde eine triklin Elementarzelle der Raumgruppe $P-1$ für **21a** und eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe $C2/c$ für **21b** festgestellt. Die folgenden Abbildungen zeigen die Molekülstrukturen von **21a,b** (Abb. 45 und 46).

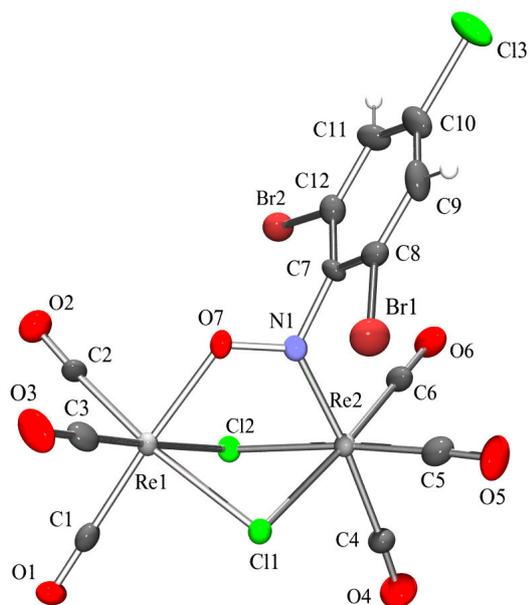


Abbildung 45: Molekülstruktur von **21a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(2)-N(1) 2.007(8), Re(1)-O(7) 2.099(6), Re(1)-Cl(2) 2.497(3), Re(1)-Cl(1) 2.500(2), Re(2)-Cl(2) 2.474(2), Re(2)-Cl(1) 2.482(2), O(7)-N(1) 1.297(10), N(1)-C(7) 1.440(11), Re(1)-C(1) 1.920(11), Re(1)-C(2) 1.927(10), Re(1)-C(3) 1.899(11), Re(2)-C(4) 2.018(10), Re(2)-C(5) 1.934(12), Re(2)-C(6) 1.941(11), Re(1)-Re(2) 3.473; N(1)-O(7)-Re(1) 120.8(5), O(7)-N(1)-Re(2) 123.3(6), O(7)-Re(1)-Cl(1) 83.50(18), O(7)-Re(1)-Cl(2) 83.67(18), N(1)-Re(2)-Cl(2) 85.4(2), N(1)-Re(2)-Cl(1) 85.0(2), Cl(2)-Re(1)-Cl(1) 79.27(8), Cl(2)-Re(2)-Cl(1) 80.06(8), O(7)-N(1)-C(7) 110.9(7).

Das Grundgerüst von Komplex **21a** besteht wieder aus zwei verzerrten flächenverknüpften Oktaedern mit zwei Chlor- und einer Nitroso-Brücke. Die leichte Verzerrung des Systems resultiert aus den Cl-Re-Cl Winkeln, die mit 80.06(8)° und 79.27(8)° fast identisch sind. Die Bindungslänge O(7)-N(1) beträgt 1.297(10) Å. Der Abstand Re(2)-N(1) ist mit 2.007(8) Å erheblich kürzer als Re(1)-O(7) mit 2.099(6) Å. Die Nitroso-Brücke liegt mit einem Torsionswinkel Re(1)-O(7)-N(1)-Re(2) von 0.27° noch parallel zur Re-Re-Achse; der Phenylring dagegen ist - wie der Torsionswinkel O(7)-N(1)-C(7)-C(12) von 84.68° belegt - völlig aus der Spiegelebene gedreht. Die Re-Cl-Abstände liegen alle etwa um 2.49 Å. Zwischen den beiden Rhenium(I)-Atomen treten keine Wechselwirkungen auf (Re(1)-Re(2) 3.473 Å).

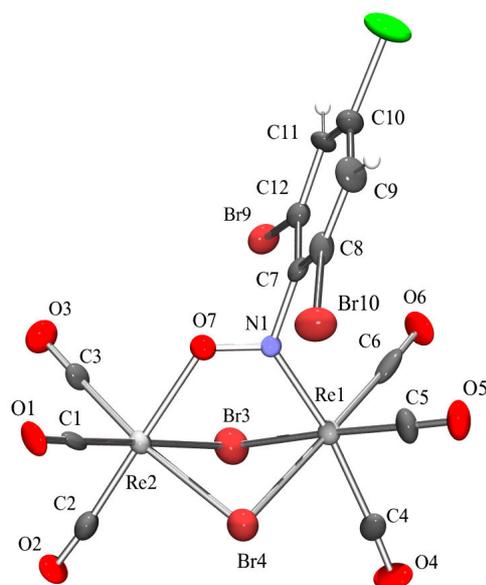


Abbildung 46: Molekülstruktur von **21b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(1)-N(1) 2.001(12), Re(2)-O(7) 2.127(11), Re(1)-Br(3) 2.578(2), Re(1)-Br(4) 2.611(2), Re(2)-Br(3) 2.589(2), Re(2)-Br(4) 2.637(2), O(7)-N(1) 1.257(15), N(1)-C(7) 1.458(19), Re(2)-C(1) 1.963(19), Re(2)-C(2) 1.95(2), Re(2)-C(3) 1.903(17), Re(1)-C(4) 2.08(2), Re(1)-C(5) 1.908(19), Re(1)-C(6) 1.99(2), Re(1)-Re(2) 3.538; N(1)-O(7)-Re(2) 123.7(9), O(7)-N(1)-Re(1) 123.3(10), O(7)-Re(2)-Br(3) 83.5(3), O(7)-Re(2)-Br(4) 83.5(3), N(1)-Re(1)-Br(3) 86.6(3), N(1)-Re(1)-Br(4) 86.4(4), Br(3)-Re(1)-Br(4) 81.10(7), Br(3)-Re(2)-Br(4) 80.40(7), O(7)-N(1)-C(7) 109.9(11).

Komplex **21b** ist ebenfalls aus zwei oktaedrisch-konfigurierten Rhenium(I)-Zentren mit zwei Chloro- und einer Nitroso-Brücke aufgebaut. Die Br-Re-Br Winkel von 81.10(7)° und 80.40(7)° sind für die leichte Verzerrung verantwortlich. Die Nitroso-Brücke ist mit einem Wert von 1.257(15) Å für O(7)-N(1) kürzer als in den bisher diskutierten Verbindungen, der Re(2)-O(7)-Abstand (2.127(11) Å) wiederum deutlich länger als die Re(1)-N(1)-Bindung (2.001(12) Å). Der Torsionswinkel Re(1)-N(1)-O(7)-Re(2) liegt bei 0.82°, der für O(7)-N(1)-C(7)-C(12) bei 83.34°. Der aromatische Ligand steht mit seiner Ebene fast senkrecht zur Re-Re-Achse. Die Re-Br-Bindungslänge beträgt durchschnittlich 2.60 Å. Wechselwirkungen zwischen den Rhenium(I)-Atomen treten nicht auf (Re(1)-Re(2) 3.538 Å).

ALLGEMEINER TEIL

1.2.2.2 Vergleich der Strukturen von **21a,b**

Tabelle 36: Struktureller Vergleich von **21a,b**.

Bindungslänge bzw. -winkel	[[{(CO)₃ReCl}]₂(μ₂-ON-C₆H₂Br₂Cl)] (21a)	[[{(CO)₃ReBr}]₂(μ₂-ON-C₆H₂Br₂Cl)] (21b)
Re-O (ON)	2.099(6)	2.127(11)
Re-N	2.007(8)	2.001(12)
N-O	1.297(10)	1.257(15)
Re-X	ca. 2.49	ca. 2.60
Re-X-Re	ca. 88.5	ca. 85.9
X-Re-X	79.27(8), 80.06(8)	80.40(7), 81.10(7)
N-O-Re	120.8(5)	123.7(9)
O-N-Re	123.3(6)	123.3(10)
O-Re-X	83.50(18), 83.67(18)	83.5(3), 83.5(3)
N-Re-X	85.0(2), 85.4(2)	86.4(4), 86.6(3)

Der größere Platzbedarf der Brom- (**21b**) im Vergleich zu den Chlor-Brücken (**21a**) führt erwartungsgemäß zu einigen längeren Bindungen im Komplex **21b**. Dies trifft vor allem bei Re-X (Cl: 2.49 Å, Br: 2.60 Å) und Re-Re (Cl: 3.473, Br: 3.538), aber auch bei Re-O (ON) (Cl: 2.099(6) Å, Br: 2.127(11) Å) zu. Im Gegensatz dazu steht der Re-N-Abstand, der sich nur leicht, und die N-O-Bindung, die sich wesentlich (0.04 Å) verkürzt.

Bei den Winkeln X-Re-X und N-Re-X ist eine leichte Aufweitung um jeweils ca. 1°, bei N-O-Re sogar um 3° festzustellen. Die Winkel O-Re-X und O-N-Re dagegen bleiben fast identisch (O-N-Re = 123.3°). Auffallend ist vor allem, dass der N-O-Re Winkel bei **21a** kleiner als der O-N-Re Winkel ist; bei **21b** verhält es sich umgekehrt. Der hohe Platzbedarf des mit Halogenen substituierten Aromaten am Stickstoff und die dadurch entstehenden Wechselwirkungen mit den an Re(1) gebundenen Carbonyl-Gruppen verändert bei **21a** anscheinend die gesamte Geometrie der Nitroso-Brücke. Bei **21b** wird dieser Effekt durch zwei Aspekte zum Teil kompensiert. Einerseits steht durch die größeren Brombrücken insgesamt mehr Platz zwischen den beiden Re-Zentren zur Verfügung. Andererseits wird durch die Verkürzung der NO-Bindung der Aromat etwas mehr ins Zentrum des Moleküls und somit von den Carbonyl-Gruppen weg gezogen.

Anhand der Torsionswinkel O(7)-N(1)-C(7)-C(12) und Re(1)-N(1)-O(7)-Re(2) wird deutlich, dass bei **21b** die Nitroso-Brücke zwar etwas weiter aus der gedachten

ALLGEMEINER TEIL

Spiegelebene des Moleküls gekippt ist (+0.55°), der Aromat dafür aber eine etwas geringere Drehung (-1.34°) erfährt als bei **21a**. Die Re-X-Re-Winkel von **21b** sind wieder deutlich kleiner als die von der Chlor-verbrückten Verbindung **21a**.

1.2.2.2 Spektroskopische Charakterisierung von **21a,b** und **23a**

Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt **21a** ein breites Singulett bei 7.66 ppm, **21b** zwei kaum zu trennende Singuletts bei 7.64 ppm und 7.65 ppm. Die beiden Komplexe sind im Vergleich zum unkoordinierten Edukt **20** um ca. 0.08 ppm in Richtung Hochfeld verschoben.

Tabelle 37: ¹H-NMR-Daten [ppm] von **20** - **23a** in CDCl₃.

Verbindung	δ (CH _{arom.})	δ (CH _{arom.})
[{(CO) ₃ ReCl} ₂ (μ_2 -ON-C ₆ H ₂ Br ₂ Cl)] (21a)	7.66	-
[{(CO) ₃ ReBr} ₂ (μ_2 -ON-C ₆ H ₂ Br ₂ Cl)] (21b)	7.64	7.65
[{(CO) ₃ ReCl} ₂ (μ_2 -ON-C ₆ H ₂ BrCl ₂)] (23a)	7.60	7.61
ON-C ₆ H ₂ Br ₂ Cl (20)	7.71	7.75
ON-C ₆ H ₂ BrCl ₂ (22)	7.66	-

Komplex **23a** zeigt ebenfalls zwei Singuletts, die im Vergleich zum Singulett von **22** um 0.05 ppm bei höherem Feld gefunden werden. Die Verbindungen **21a,b** und **23a** zeigen also insgesamt identisches Verhalten, wobei sich die analogen Resonanzen der Komplex- und Eduktsignale nur um 0.05 ppm unterscheiden, was auf das ähnliche Substitutionsmuster der beiden Aromaten zurückzuführen ist.

ALLGEMEINER TEIL

Tabelle 38: ^{13}C -NMR-Daten [ppm] von **20** - **23a** in CDCl_3 .

Verbindung	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ (ON-C_q)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{Cl})]$ (21a)	131.2, 132.7, 133.9, 137.4	162.3
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{Cl})]$ (21b)	131.2, 132.5, 133.9, 140.9	164.3
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_2\text{BrCl}_2)]$ (23a)	124.8, 130.3, 131.6	160.2
$\text{ON-C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{Cl}$ (20)	133.2, 133.9, 140.4	157.4
$\text{ON-C}_6\text{H}_2\text{BrBrCl}_2$ (22)	125.6, 131.8, 132.2, 133.0	-

In den ^{13}C -NMR-Spektren liegen alle Signale der Phenyl-C-Atome von Edukten und Komplexen mit leichten Variationen etwa im selben Bereich, ein eindeutiger Trend kann nicht festgestellt werden. Für ON-C_q ist von **21a** nach **21b** eine leichte Tieffeldverschiebung um 2 ppm festzustellen. Im Komplex **23a** sind die Signale im Vergleich zu **21a,b** um ca. 2 ppm hochfeldverschoben. Alle Komplexe erfahren beim quartären Kohlenstoff-Atom NO-C_q , bezogen auf die Ausgangsverbindungen, eine leichte Hochfeldverschiebung.

Bei den Verbindungen **21a,b** und **23a** treten im IR-Spektrum im Carbonylbereich je fünf vergleichbare Absorptionen auf. Als Resultat der verschiedenartigen $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragmente und der dort vorliegenden lokalen C_{3v} -Symmetrie werden je 2 CO-Valenzschwingungen ($A_1 + E$) erwartet. Dies trifft jedoch nur für die an Sauerstoff gebundene Einheit zu. Die Wechselwirkung der Halogen-Atome am Aromaten mit den Carbonyl-Gruppen des an Stickstoff gebundenen $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragments führt dort zu einer weiteren Differenzierung. Die Symmetrie wird zu C_s erniedrigt, wodurch insgesamt drei Schwingungen auftreten ($2A' + A''$).

ALLGEMEINER TEIL

Tabelle 39: CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum [cm^{-1}] von **21a,b** und **23a** in CH_2Cl_2 .

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)				
21a	2090 (A)	2034 (A')	2010 (A ₁)	1962 (A'')	1941(E)
21b	2086 (A)	2034 (A')	2010 (A ₁)	1962 (A'')	1941(E)
23a	2091 (A)	2034 (A')	2011 (A ₁)	1963 (A'')	1941(E)

21a: $[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{Cl})]$, **21b:** $[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{Cl})]$ **23a:** $[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_2\text{BrCl}_2)]$.

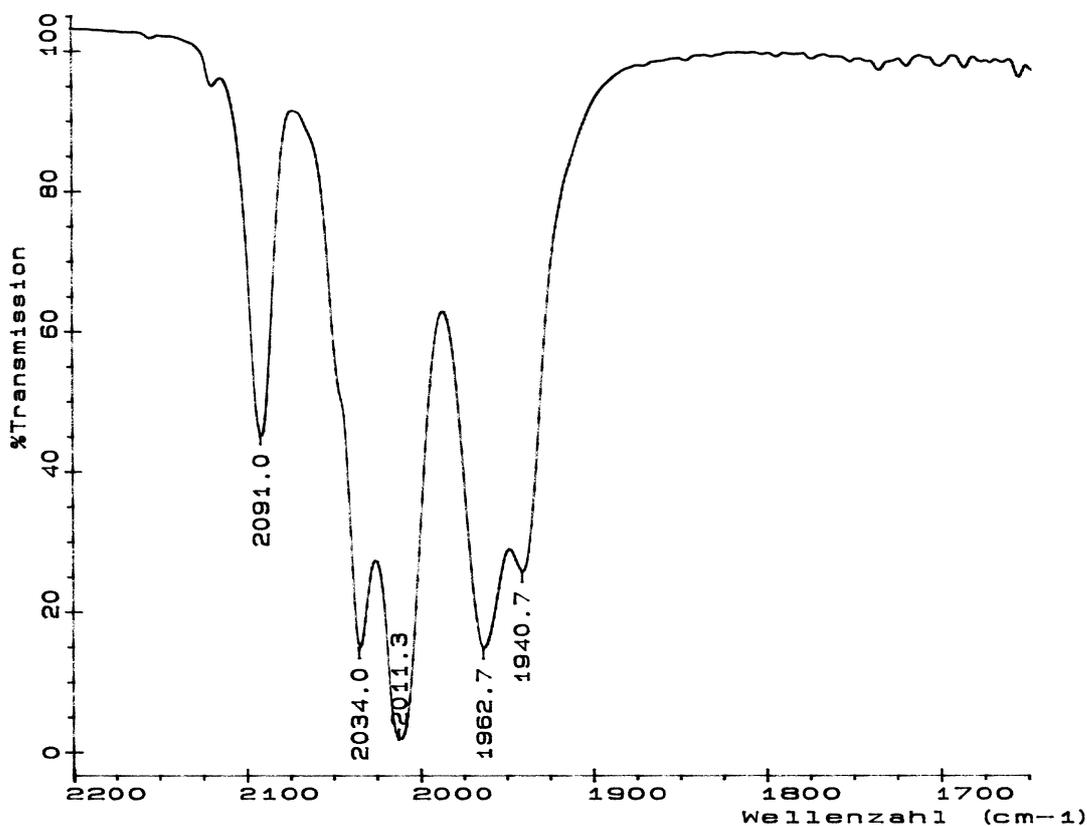


Abbildung 47: IR-Spektrum von **23a** in CH_2Cl_2 .

Die Bindungslängen der zum Sauerstoff *trans*-ständigen Carbonyl-Gruppen sind bei **21a,b** um ca. 0.035 Å länger als die zum analogen Stickstoff-Fragment. Dadurch wird die eindeutige Zuordnung der Bereiche 2010 - 2011 cm^{-1} und 1941 cm^{-1} zum Sauerstoff-Fragment möglich.

Da für Verbindung **23a** keine Strukturdaten zur Verfügung stehen, können die Absorptionen nicht klar zugeordnet werden, es bestehen jedoch keine Gründe für ein von den bisherigen Zuordnungen abweichendes Verhalten. Die $\nu(\text{NO})$ -Banden

ALLGEMEINER TEIL

zeigen im Vergleich zum jeweiligen Edukt eine ähnliche Verschiebung. Bei **21a** (1328 cm^{-1}) und **21b** (1329 cm^{-1}) liegt diese Differenz bei ca. 92 cm^{-1} (**20**: 1439 cm^{-1}). Komplex **23a** (1334 cm^{-1}) weist eine Abweichung um ca. 105 cm^{-1} vom Wert des Edukts (**22**: 1439 cm^{-1}) auf.

Bei massenspektrometrischer Untersuchung konnten die Verbindungen **21a,b** und **23a** eindeutig nachgewiesen werden. Sie zeigen den jeweiligen Molekülionenpeak M^+ und das typische Fragmentierungsmuster, das durch die allmähliche Abspaltung der Carbonyl-Liganden hervorgerufen wird.

Bei UV/Vis-spektroskopischer Untersuchung der Verbindungen **21a,b** und **23a** zeigen sich jeweils zwei Absorptionsmaxima.

Tabelle 40: Absorptionsmaxima im UV/Vis-Spektrum [nm] von **20 - 23a** in CH_2Cl_2 .

Verbindung	λ_{max1} (log ϵ)	λ_{max2} (log ϵ)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{Cl})]$ (21a)	375 (4615)	707 (6304)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReBr}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{Cl})]$ (21b)	373 (3476)	704 (3117)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_2\text{BrCl}_2)]$ (23a)	385 (2952)	491 (1906)
ON-C ₆ H ₂ Br ₂ Cl (20)	312 (5364)	332 (5445)
ON-C ₆ H ₂ BrCl ₂ (22)	304 (8159)	327 (6835)

Für **21a,b** sind die gemessenen Werte nahezu identisch, jedoch sind die Extinktionswerte bei **21b** geringer ausgeprägt. Der Wert des ersten Maximums ist im Falle des Edukts **20** um ca. 62 nm, im Falle des zweiten Maximums sogar um ca. 373 nm niedriger als bei den entsprechenden Komplexen. Die Extinktionswerte sind bei den Edukten **20** und **22** etwas stärker ausgeprägt als bei den Komplexverbindungen **21a,b**.

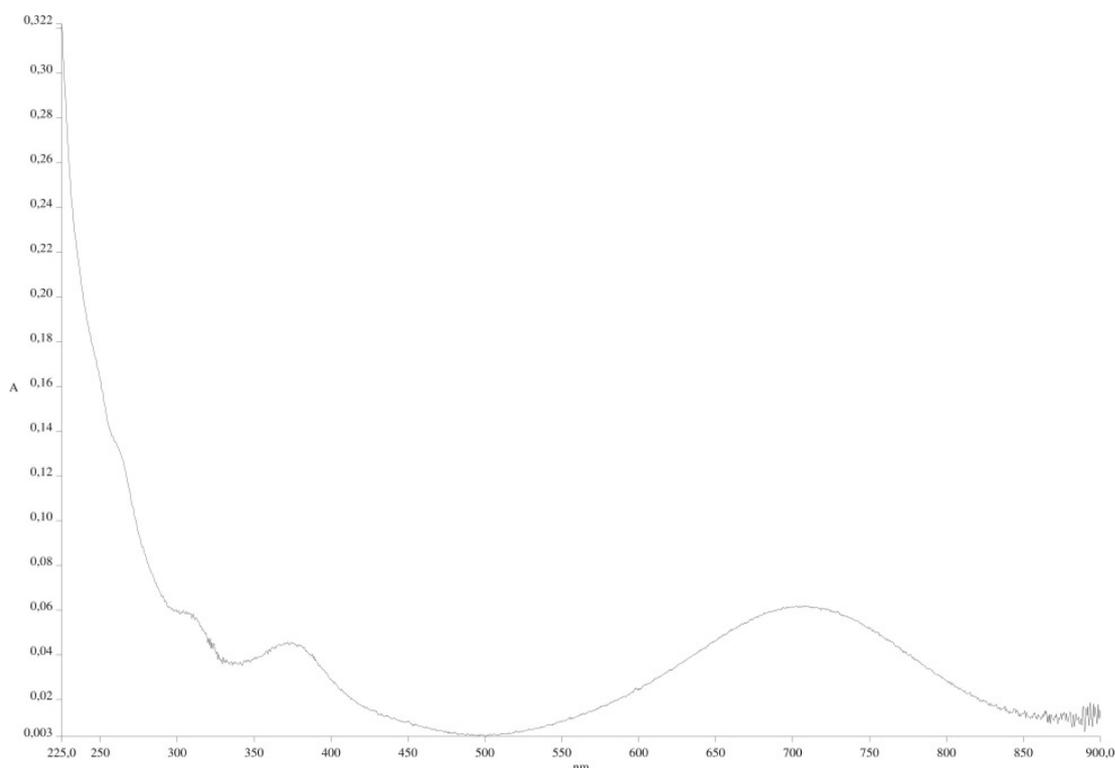


Abbildung 48: UV/Vis-Spektrum von **21a** in CH₂Cl₂.

Komplex **23a** zeigt für $\lambda_{\max 1}$ im Vergleich zu **21a,b** nur eine geringe Abweichung um 10 nm zu größerer Wellenlänge, bei etwas geringerer Extinktion. $\lambda_{\max 2}$ dagegen liegt erstaunlicherweise bei 491 nm, also um ca. 215 nm niedriger als bei den vergleichbaren Verbindungen **21a,b**. Die Ausgangswerte für Maximum eins und zwei von Edukt **22** liegen zwar 5 - 8 nm unterhalb von Edukt **20**, erklären aber eine derart große Differenz für $\lambda_{\max 2}$ bei den entsprechenden Produkten in keiner Weise.

1.2.3 Vergleich der strukturellen und spektroskopischen Daten von **17a** und **21a**

In beiden Komplexen sind die Rhenium(I)-Atome verzerrt oktaedrisch von den Liganden umgeben. Der Re-N-Abstand ist bei **17a** um ca. 0.013 Å kürzer als bei **21a** (**17a**: 1.994(4) Å; **21a**: 2.007(8) Å), im Gegensatz dazu ist der Re-O-Abstand bei **21a** um 0.025 Å länger. Der N-O-Abstand beträgt bei beiden Verbindungen ca. 1.290 Å. Die Rhenium(I)-Atome schließen mit den Chlor-Atomen jeweils einen Winkel von ungefähr 80° ein. Die Re-Cl-Abstände betragen ca. 2.48 Å. Bei beiden Verbindungen liegt die NO-Gruppierung in der Re-Re-Achse, der Phenylring steht nahezu senkrecht dazu. Zwischen beiden Rhenium(I)-Atomen kommt es zu keiner Wechselwirkung (Re-Re \approx 3.46 Å).

ALLGEMEINER TEIL

Bei beiden Komplexen treten wegen Symmetrierniedrigung durch die sperrigen Atome in *ortho*-Position fünf CO-Valenzschwingungen auf. Daraus ist ersichtlich, dass die zusätzliche Substitution der aromatischen Ringe in der Nitrosoverbindung in 4-Position keine nennenswerte Auswirkungen auf die Lage der Signale im IR-Spektrum besitzt. Dies ist auf die Entfernung zur Nitroso-Gruppe zurückzuführen.

Tabelle 41: CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum [cm^{-1}] von **17a** und **21a** in CH_2Cl_2 .

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)				
17a	2090 (A')	2033 (A')	2011 (A_1)	1962 (A'')	1941 (E)
21a	2090 (A')	2034 (A')	2010 (A_1)	1962 (A'')	1941 (E)

17a: $[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]$, **21a:** $[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{Cl})]$.

Die $\nu(\text{NO})$ -Absorption der beiden Komplexe wird bei 1350 cm^{-1} (**17a**) und 1328 cm^{-1} (**21a**) registriert, folglich werden die Schwingungen um ca. 100 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (**16:** 1445 cm^{-1} , **20:** 1439 cm^{-1}).

Für beide Komplexe werden im UV/Vis-Spektrum zwei Absorptionsmaxima detektiert.

Tabelle 42: Absorptionsmaxima im UV/Vis-Spektrum [nm] von **17a** und **21a** in CH_2Cl_2 .

Verbindung	λ_{max1} ($\log \epsilon$)	λ_{max2} ($\log \epsilon$)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]$ (17a)	376 (4685)	670 (7892)
$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{Cl})]$ (21a)	375 (4615)	707 (6304)

Die Farbgebung der Komplexe kommt durch einen Ligand-zu-Metall-CT-Übergang zustande. Die Einführung eines *para*-Substituenten bewirkt lediglich für das zweite Maximum eine bathochrome Verschiebung um 37 nm. Beide Lösungen sind türkisfarben.

ALLGEMEINER TEIL

1.2.4 Vergleich sterisch gehinderter und ungehinderter Nitrosoaryl-Komplexe anhand von **9a** und **17a**

Für die Gegenüberstellung von sterisch gehinderten und ungehinderten Nitrosoaryl-Komplexen wurden die Verbindungen $[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Br})]$ (**9a**) und $[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]$ (**17a**) gewählt, die beide über Chlor-Atome verbrückt sind und sich damit nur durch ihren jeweiligen Liganden unterscheiden. Um einen möglichst objektiven Vergleich der beiden Verbindungstypen zu gewährleisten, werden z. T. auch Daten der anderen untersuchten Komplexe angesprochen.

Tabelle 43: Struktureller Vergleich von **9a** und **17a**.

Bindungslänge bzw. -winkel	$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Br})]$ (9a)	$[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]$ (17a)
Re-O (ON)	2.100(7)	2.099(6)
Re-N	2.085(8)	2.007(8)
N-O	1.284(10)	1.297(10)
Re-X	ca. 2.49	ca. 2.49
Re-Cl-Re	ca. 88.1	ca. 88.5
X-Re-X	81.65(9), 81.72(9)	79.27(8), 80.06(8)
N-O-Re	126.0(5)	120.8(5)
O-N-Re	116.7(6)	123.3(6)
O-Re-X	82.68(13), 82.68(13)	83.50(18), 83.67(18)
N-Re-X	85.65(17), 85.65(17)	85.0(2), 85.4(2)

Tabelle 43 zeigt deutlich, dass sich die Komplexe **9a** und **17a** in vielen Aspekten gleichen: Die Re-X-Abstände sind identisch, die Werte für Re-O, Re-Re unterscheiden sich nur unwesentlich. Die Unterschiede bei den Winkeln X-Re-X, O-Re-X und N-Re-X betragen gerade 0.65° - 2.38° und fallen damit für die strukturelle Differenzierung kaum ins Gewicht. Von größerer Bedeutung ist dagegen die Verkürzung der Re-N-Bindung bei sterisch gehinderten Liganden (**9a**: 2.085(8) Å, **17a**: 2.007(8) Å), die immerhin 0.078 Å liegt. Die Re-Cl-Re-Winkel der beiden Verbindungen liegen mit ca. 88° im gleichen Bereich.

Bei Betrachtung der N-O-Bindungslänge fällt eine leichte Zunahme von **9a** (1.284(10) Å) nach **17a** (1.297(10) Å) um 0.013 Å auf. Wird allerdings der entsprechende Wert von **17b** (1.257(15) Å) ebenfalls mit einbezogen, erkennt man, dass diese

ALLGEMEINER TEIL

Bindungslänge auf sterisch gehinderte Liganden sehr variabel reagiert, d. h. es ist kein genereller Trend zu erkennen.

Die auffälligsten Unterschiede resultieren bei den Werten für die Winkel N-O-Re und O-N-Re. Im Einzelnen betrachtet liegt die Differenz bei 5.2° bzw. 6.6° ; wichtiger jedoch ist jedoch die Umkehrung der Größenverhältnisse: Bei **9a** ist N-O-Re größer, bei **17a** dagegen O-N-Re.

Werden die Werte von **11a** und **17b** in den Vergleich mit eingeschlossen, relativieren sich die bei **9a** und **17a** gefundenen starken Unterschiede wieder. Bei **8a** (ungehindert) ist N-O-Re nur um 2.7° größer, bei **17b** (gehindert) bleibt N-O-Re der größere Winkel, wenn auch nur um 0.4° , da der Platzbedarf des Liganden zum Teil durch die längere Halogenbrücke kompensiert wird. Insgesamt lässt sich also feststellen, dass der Winkel N-O-Re bei sterisch ungehinderten Liganden meist um 8° - 10° , mindestens jedoch ein paar Grad größer ist als O-N-Re.

Der gravierendste Unterschied zwischen **9a** und **17a** ist jedoch die Stellung des Aromaten. Beim Torsionswinkel von je 0° für Re(1)-N(1)-O(7)-Re(2) und O(7)-N(1)-C(7)-C(12) liegt die Nitroso-Brücke und auch der Aromat exakt in der Spiegelebene des Moleküls **9a**. Auch bei den anderen untersuchten sterisch nicht beeinträchtigten Verbindungen treten höchstens minimale Torsionswinkel auf. Bei **17a** hingegen liegen Werte von 0.82° bzw. 83.34° für Re(1)-N(1)-O(7)-Re(2) und O(7)-N(1)-C(7)-C(12) vor. Die NO-Brücke liegt damit praktisch wieder in der Ebene, der Aromat dagegen steht fast senkrecht dazu. Es ist anzunehmen, dass diese Verdrehung des Liganden der Grund für den Verlust der dichroitischen Eigenschaften bei sterisch gehinderten Komplexen ist.

Dieser sterische Einfluss ist auch bei den IR-Spektren deutlich an der zusätzlichen Absorption bei **17a** zu sehen. Bei **9a** treten für die beiden unterschiedlichen $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragmente der Symmetrie C_{3V} je zwei CO-Valenzschwingungen der Rassen $A_1 + E$ auf; **17a** zeigt nur für eines der Fragmente dieses Muster. Die Wechselwirkungen des sterisch anspruchsvollen Liganden mit den Carbonyl-Gruppen am Stickstoffständigen Fragment führt dort zu einer Symmetrie-Erniedrigung nach C_s . Drei anstatt zwei CO-Valenzschwingungen der Rassen $2 A' + A''$ sind die Folge, wie in Tabelle 42 noch einmal aufgeführt ist.

ALLGEMEINER TEIL

Tabelle 44: IR-Daten [cm^{-1}] von **9a** und **17a** in CH_2Cl_2 .

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)				
9a	2068 (A_1)	2024 (A_1)	1989 (E)	-	1945 (E)
17a	2090 (A')	2034 (A')	2010 (A_1)	1962 (A'')	1941 (E)

9a: $[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_4\text{-Br})]$, **17a:** $[\{(\text{CO})_3\text{ReCl}\}_2(\mu_2\text{-ON-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)]$.

Das massenspektroskopische Verhalten der Komplexe ist übereinstimmend. Beide werden durch ihre Molekülpeaks und das typische CO-Fragmentierungsmuster zweifelsfrei identifiziert.

In den UV/Vis-Spektren zeigt sich, dass die Extinktion von **17a** deutlich niedriger ist als bei **9a**. Dieser Trend zwischen sterisch gehinderten und ungehinderten Liganden zeigt sich auch bei den anderen Verbindungen.

2 Einkernige Nitrosoaryl-Komplexe

In diesem Abschnitt werden vier Rhenium(I)-Komplexe beschrieben, die ausgehend von Pentacarbonylhalogenorhenium(I) (**1a - c**) mit 1-Nitroso-2-naphthol hergestellt wurden. 1-Nitroso-2-naphthol war die erste organische Verbindung, mit der das Fällen von Metallionen gelang.^[60] Wegen der starken Tendenz zur Komplexbildung findet 1-Nitroso-2-naphthol nicht nur bei Synthesen, sondern auch in der Analytik von Metallen ein breites Anwendungsgebiet.^[61-65] Der Einsatz in Tier- und Humanmedizin ist ebenfalls bekannt.^[66,67]

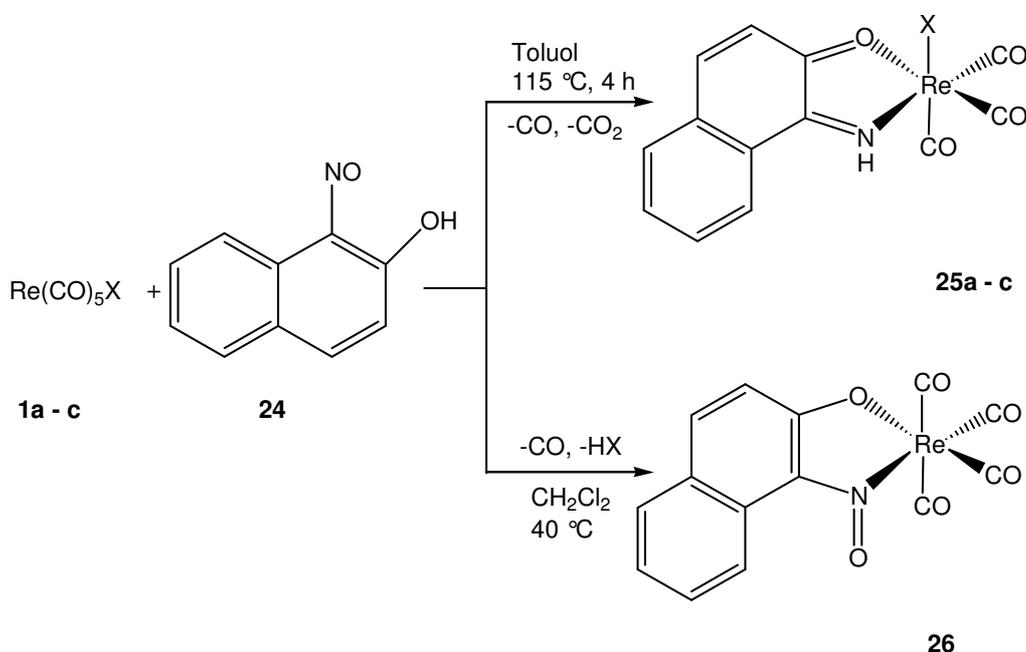
Von 2-Nitrosophenol-Derivaten abgeleitete Metall-Komplexe können als Ausgangsmaterialien in der Synthese einer Vielzahl von organischen Verbindungen verwendet werden.^[68-71] 1982 stellten *Charalambous et al.* einen einkernigen Cu-Komplex mit 2-Nitrosonaphthol her, den sie mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisieren konnten.^[70,71] 1987 synthetisierten sie weitere von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ abgeleitete Komplexe und konnten auch geringe Mengen eines Nebenproduktes isolieren, bei dem eingesetztes 1-Nitroso-2-naphthol am Komplex zum 2-Imino-2*H*-naphthalen-1-on reduziert und das Fe-Zentrum zur Oxidationsstufe II oxidiert worden ist.^[72] *Wing-Tak Wong et al.* gelang 1997 die Synthese und Strukturaufklärung von Komplexen mit 1-Nitroso-2-naphthol sowie von Nebenprodukten, bei denen die NO-Gruppe zur Iminogruppe am Komplex reduziert wurde.^[73,74] In den nächsten Jahren wurden zahlreiche weitere Komplexe, z. T. mit anderen Ligandenfunktionen von 1-Nitroso-2-naphthol dargestellt, unter anderem mit allen Alkalimetall-Kationen, aber auch mit Co, Cd, Zn, Al sowie anderen d-Elementen der zweiten Periode.^[75-81]

2.1 Darstellung von $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO})]$ (X = Cl, Br, I) (25a - c**) und $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)]$ (**26**)**

Ein Äquivalent des jeweiligen Halogeno-Komplexes **1a - c** wird mit 1-Nitroso-2-naphthol versetzt, in Toluol aufgeschlämmt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die Farbe ändert sich über orange zu blau. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Säule ca. 2 cm Durchmesser, mit 3 cm Kieselgel gefüllt) des Rohproduktes an Kieselgel mit Dichlormethan erhält man **25a - c** als blaue Pulver. Diese Reaktion verläuft nicht wie bisher über eine reine Substitutionsreaktion von CO- gegen C-Nitroso-Liganden, sondern wegen der benachbarten OH-Funktion unter zusätzlicher Redoxreaktion. Es kommt zu einer Reduktion des 1-Nitroso-2-naphthols und zur Bildung der einkernigen Komplexe **25a - c**; die Nitrosfunktion wird zum Imin reduziert, wobei CO als Reduktionsmittel fungiert, was nachgewiesen werden konnte. Leitet man das bei der Reaktion gebildete Gas in eine $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung, so fällt nach kurzer Zeit ein farbloser Niederschlag aus, der als BaCO_3 identifiziert werden konnte.

ALLGEMEINER TEIL

Verwendet man als Lösemittel Dichlormethan und erhitzt die Lösung für 40 h unter Rückfluß, bleibt die Lösung beständig orange und die Reaktion kann nach Bildung der nicht reduzierten Verbindung **26** gestoppt werden. Welchen Halogeno-Komplex man verwendet, spielt nur bei der Reaktionsdauer eine entsprechende Rolle. Im Gegensatz zu den Verbindungen **25a - c** ist **26** auf der Säule erheblich stabiler. Die Verbindungen **25a - c** wurden lediglich filtriert. Sollten **25a - c** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhalten werden, gelang dies nur unter Verwendung einer kurzen Säule (ca. 3 cm), da andernfalls Zersetzung der erwünschten Produkte eintrat. **25a - c** und **26** sind luftstabil, in polaren Lösemitteln wie Dichlormethan oder Chloroform gut, in unpolaren Lösemitteln wie Pentan oder Toluol nur mäßig löslich.



Schema 14: Darstellung von **25a - c** und **26** aus **1a - c** ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

2.1.1 Molekülstrukturen **25a - c** und **26**

Durch Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung von **25a - c** und **26** in Chloroform konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Dabei wurde für die Komplexe **25a - c** eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe $C2/c$, für **26** eine trikline Elementarzelle der Raumgruppe $P-1$ ermittelt werden. Die Molekülstrukturen sind in den Abb. 49 - 52 wiedergegeben.

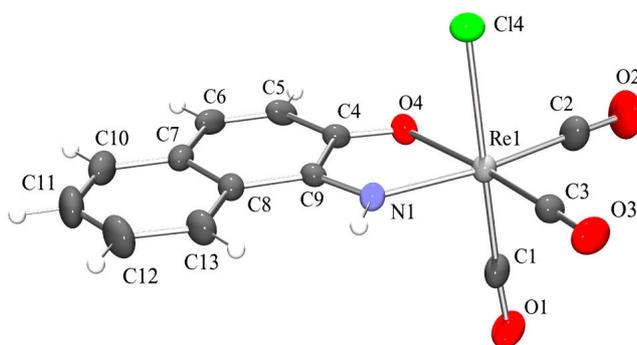


Abbildung 49: Molekülstruktur von **25a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(1)-N(1) 2.109(3), Re(1)-O(4) 2.152(3), Re(1)-Cl(4) 2.4807(12), Re(1)-C(1) 1.916(5), Re(1)-C(2) 1.926(5), Re(1)-C(3) 1.903(5), O(4)-C(4) 1.245(5), N(1)-C(9) 1.290(5); N(1)-Re(1)-O(4) 73.33(12), N(1)-Re(1)-Cl(4) 86.96(9), O(4)-Re(1)-Cl(4) 84.65(8), C(1)-Re(1)-N(1) 94.27(16), C(1)-Re(1)-O(4) 93.57(16), C(1)-Re(1)-Cl(1) 177.46(15), C(4)-O(4)-Re(1) 117.8(3), C(9)-N(1)-Re(1) 119.8(3).

Verbindung **25a** ist aus einem oktaedrischen Rhenium(I)-Zentrum, das über ein Sauerstoff-Atom und eine Imino-Gruppe mit einem Naphthalen-Molekül kantenverknüpft ist, aufgebaut. Am Oktaeder wird durch den Winkel N(1)-Re(1)-O(4) von 73.33(12)° eine beträchtliche Verzerrung hervorgerufen. Die Bindung Re(1)-O(4) ist mit 2.152(3) Å deutlich länger als Re(1)-N(1) mit 2.109(3) Å. Das funktionalisierte Naphthalen-Molekül liegt, wie die Torsionswinkel N(1)-C(9)-C(4)-O(4) (+0.29°) und N(1)-C(9)-C(8)-C(13) (+0.03°) belegen, fast nahezu in der von C(4), C(9) und O(4) aufgespannten Ebene. Die Atome C(2), C(3), N(1) und O(4) liegen alle in einer Ebene. Die Achse Cl(4)-Re(1)-C(1) steht allerdings nicht völlig senkrecht auf der vom aromatischen System gebildeten Ebene. Das Chlor-Atom Cl(4) wird etwas zum Naphthalen hingezogen (O(4)-Re(1)-Cl(4): 84.65(8)°, N(1)-Re(1)-Cl(4): 86.96(9)°, die darunter liegende Carbonyl-Gruppe C(1)-O(1) etwas abgestoßen (C(1)-Re(1)-O(4): 93.57(16)°, C(1)-Re(1)-N(1): 94.27(16)°).

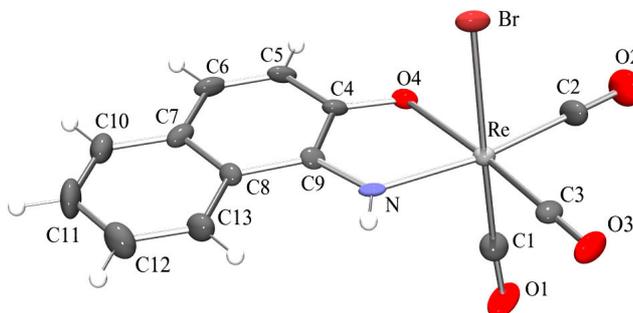


Abbildung 50: Molekülstruktur von **25b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(1)-N(1) 2.105(8), Re-O(4) 2.149(6), Re-Br 2.6118(10), Re-C(1) 1.921(10), Re-C(2) 1.908(10), Re-C(3) 1.908(18), O(4)-C(4) 1.267(11), N-C(9) 1.311(12); N-Re-O(4) 73.7(3), N-Re-Br 87.40(18), O(4)-Re-Br 86.09(16), C(1)-Re-N 94.4(4), C(1)-Re-O(4) 93.0(4), C(1)-Re-Br 177.7(3), C(4)-O(4)-Re 117.5(6), C(9)-N-Re 119.0(6).

Bei Komplex **25b** liegt dieselbe Grundstruktur wie bei **25a** mit einem oktaedrischen Rhenium(I)-Zentrum und *N,O*-verbrückendem Naphthalen-Molekül vor. Der für die Verzerrung verantwortliche Winkel N-Re-O(4) beträgt 73.7(3)°. Der Re-O(4) Abstand (2.149(6) Å) ist wiederum etwas länger als die Re-N-Bindung (2.105(8) Å). Das Naphthalen-Molekül liegt wiederum in der von C(4), C(9) und O(4) aufgespannten Ebene, da die Torsionswinkel N-C(9)-C(4)-O(4) und N-C(9)-C(8)-C(13) nur 1.35° bzw. 1.30° betragen. Die äquatorialen Carbonyle C(2)-O(2) und C(3)-O(3) liegen mit O(4) sowie N exakt in einer Ebene.

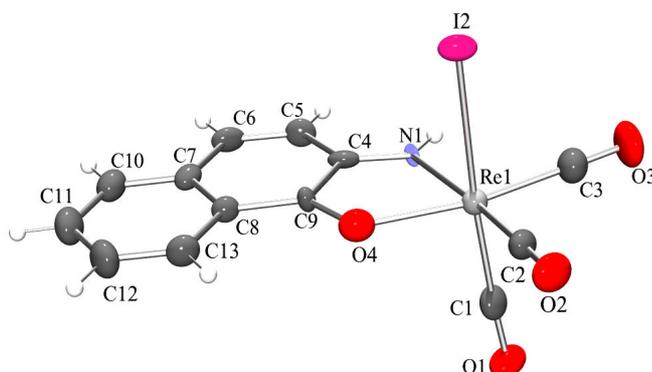


Abbildung 51: Molekülstruktur von **25c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(1)-N(1) 2.129(4), Re(1)-O(4) 2.113(5), Re(1)-I(2) 2.7940(9), Re(1)-C(1) 1.912(8), Re(1)-C(2) 1.902(8), Re(1)-C(3) 1.939(8), O(4)-C(9) 1.301(9), N(1)-C(4) 1.238(8), N(1)-Re(1)-O(4) 73.07(18), N(1)-Re(1)-I(2) 88.24(12), C(1)-Re(1)-N(1) 95.2(2), C(1)-Re(1)-O(4) 95.2(2), C(1)-Re(1)-I(2) 175.7(2), C(9)-O(4)-Re(1) 120.1(4), C(4)-N(1)-Re(1) 119.2(4).

Auch in **25c** ist das Rhenium(I)-Zentrum oktaedrisch von den Liganden umgeben. Der Winkel N(1)-Re(1)-O(4) von 73.07° ist für die Verzerrung des Oktaeders verantwortlich. Bei **25c** ist der Re(1)-N(1)-Abstand mit 2.129(4) Å etwas länger als der Re(1)-O(4)-Abstand mit 2.113(5) Å. Wiederum liegt das Naphtalengerüst in der von C(2), O(4) und N(1) aufgespannten Ebene (N(1)-C(4)-C(9)-O(4): 0.67°, N(1)-C(4)-C(5)-C(6): 0.1°). Die C(1)-Re(1)-I(2)-Achse ist mit 175.2° nicht ganz linear.

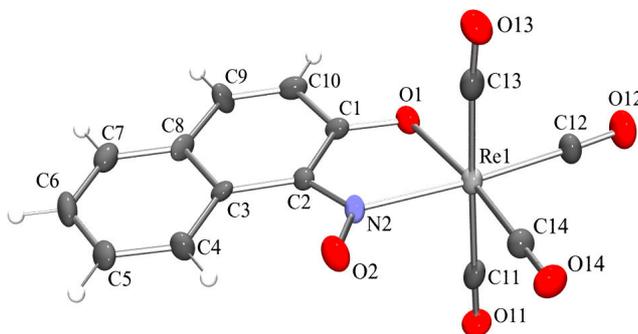


Abbildung 52: Molekülstruktur von **26** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(1)-N(2) 2.155(7), Re(1)-O(1) 2.117(6), N(2)-O(2) 1.246(11), Re(1)-C(11) 2.015(10), Re(1)-C(12) 1.972(9), Re(1)-C(13) 1.983(11), Re(1)-C(14) 1.931(8), O(1)-C(1) 1.297(9), N(2)-C(2) 1.358(10); O(1)-Re(1)-N(2) 75.2(2), C(13)-Re(1)-N(2) 91.6(3), C(11)-Re(1)-N(2) 89.5(3), C(11)-Re(1)-O(1) 90.1(3), C(13)-Re(1)-C(11) 178.3(2), C(2)-N(2)-Re(1) 116.1(5), C(1)-O(1)-Re(1) 115.7(5).

Auf den ersten Blick ähnelt die Struktur von **26** sehr denen von **25a - c**. **26** besitzt ebenfalls ein oktaedrisch-konfiguriertes Rhenium(I)-Zentrum und ein über zwei Koordinationsstellen gebundenes Naphthol-Molekül. Im Gegensatz zu **25a - c** sind aber bei **26** die Nitroso- und die Phenolat-Gruppe noch intakt, und es handelt sich um eine $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Stufe. Das Oktaeder ist wieder wegen des Winkels O(1)-Re(1)-N(2) 75.2° stark verzerrt. Auch bei einer ähnlichen Verbindung konnte der analoge Winkel O(6)-Ru-N(2) von *Wing-Tak Wong et al.* zu 77.8° bestimmt werden.^[80] Die Re-N-Bindung ist mit 2.155(7) Å wieder deutlich länger als die Re-O-Bindung mit 2.117(6) Å. Der N(2)-O(2)-Abstand beträgt 1.246(11) Å und ist damit wieder mit der von *Wing-Tak Wong et al.* synthetisierten Verbindung (N=O = 1.258(5) Å) vergleichbar, aber kürzer als in den bisherigen $\mu\text{-}\eta^2\text{-NO}$ -Komplexen. Der Naphthol-Ring ist nicht mehr planar, da er im Vergleich zu **25a - c** relativ stark verdreht (N(2)-C(2)-C(1)-O(1): 5.42° , N(2)-C(2)-C(3)-C(4): 8.47°) ist. Die Achse C(13)-Re(1)-C(11) steht nahezu senkrecht auf der von C(14), N(2) und O(1) aufgespannten Ebene (C(11)-Re(1)-O(1) = 90.09°).

ALLGEMEINER TEIL

2.1.2 Vergleich der Strukturen von **25a - c** und **26**

Erwartungsgemäß vergrößert sich der Rhenium-Halogen-Abstand beim Einbringen von Brom bzw. Iod anstatt von Chlor. Interessant ist, dass der Abstand auch mit verbrückten Halogen-Atomen zu korrelieren scheint.

Tabelle 45: Struktureller Vergleich von **25a - c**.

Bindungslängen bzw. -winkel	[Re(CO)₃Cl(C₁₀H₇NO)] (25a)	[Re(CO)₃Br(C₁₀H₇NO)] (25b)	[Re(CO)₃I(C₁₀H₇NO)] (25c)
Re-O	2.152(3)	2.149(6)	2.113(5)
O-C(4)/C(9)	1.245(5)	1.267(11)	1.301(9)
Re-N	2.109(3)	2.105(8)	2.129(4)
N-C(9)/C(4)	1.290(5)	1.311(12)	1.238(8)
Re-X	2.4807(12)	2.6118(10)	2.7940(9)
N-Re-O	73.33(12)	73.7(3)	73.07(18)
O-Re-X	84.65(8)	86.09(16)	88.20(13)
N-Re-X	86.96(9)	87.40(18)	88.24(12)
C(1)-Re-O	93.57(16)	93.0(4)	95.2(2)
C(1)-Re-N	94.27(16)	94.4(4)	95.2(2)

Überraschend ist, dass die Re-O-Bindung bei **25a,b** nahezu gleich, bei **25c** aber mit 2.113(5) Å um etwa 0.045 Å verkürzt ist. Die Re-N-Bindung ist hingegen bei **25c** um ca. 0.02 Å im Vergleich zu **25a,b** verlängert. Desweiteren steigt die O(4)-C(4)/(9)-Bindung von **25a** hin zu **25c** (1.245(5) Å < 1.267(11) Å < 1.301(9) Å) an. Bei allen Verbindungen kommt es zu einer Verzerrung der oktaedrischen Struktur durch den N-Re-O-Winkel, der bei **25a-c** mit ca. 73° nahezu konstant bleibt, bei **26** ist er mit ca. 75° etwas größer. Die O-Re-X- bzw. N-Re-X-Winkel werden durch den Platzbedarf in der Reihe Cl < Br < I hin stetig größer.

Die Rhenium(I)-Atome von **25a - c** liegen praktisch in der vom Naphtalenring aufgespannten Ebene, in **26** ist dagegen das Naphtholgerüst zu den koordinierenden N- und O-Atomen etwas verdrillt.

Bei **26** ist wie bei **25c** die Re-O-Bindung mit 2.117(6) Å um etwa 0.04 Å deutlich kürzer als die Re-N-Bindung mit 2.155(7). O(1)-C(1) ist mit 1.297(9) Å ähnlich lang wie bei **25c**.

ALLGEMEINER TEIL

2.1.3 Spektroskopische Charakterisierung von **25a - c** und **26**

Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigen **25a - c** nahezu identisches Verhalten. Die sechs aromatischen Protonen werden im Bereich von 7.05 - 8.49 ppm detektiert. Bei **25b** konnte das Proton der Iminogruppe bei 14.47 ppm registriert werden. Die entsprechenden Signale des Edukts werden bei deutlich höherem Feld detektiert.

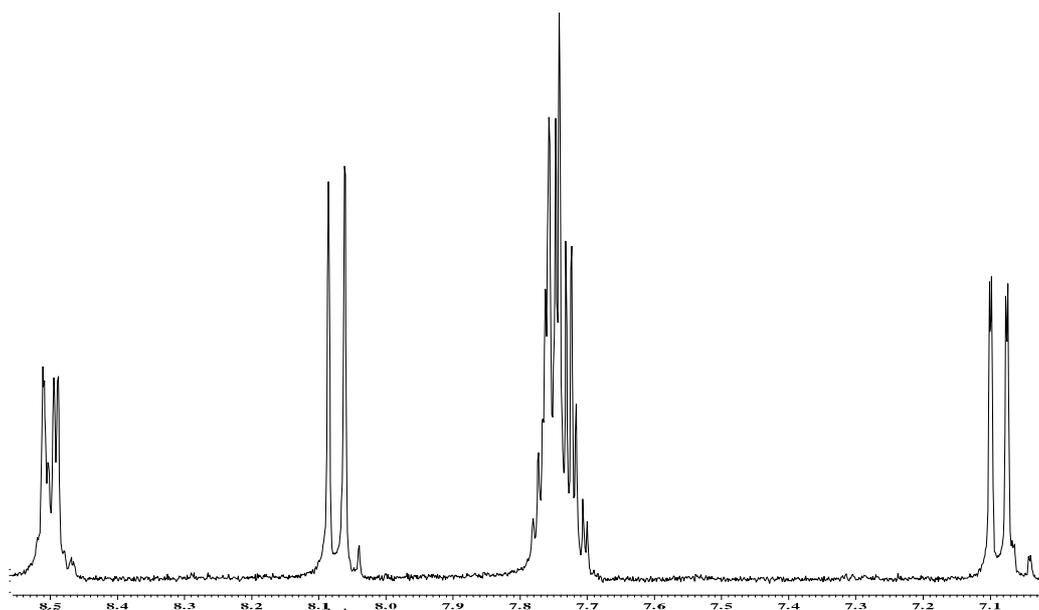


Abbildung 53: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [ppm] von **25b** in $[\text{D}_8]\text{-THF}$.

26 zeigt dagegen drei Dubletts bei 7.04, 7.82 und 9.26 ppm für jeweils ein Proton, bei 7.49 ein Triplet und zwischen 7.62 - 7.65 ppm ein Multiplett, d. h. alle Signale bis auf das Dublett bei 9.26 ppm sind Hochfeld-verschoben. Dies ist wahrscheinlich auf das fehlende elektronenziehende Halogenatom zurückzuführen.

Tabelle 46: $^1\text{H-NMR}$ -Daten [ppm] von **25a - c** in $[\text{D}_8\text{-THF}]$ und **26** in CDCl_3 .

Verbindung	δ	δ	δ	δ	δ
	($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	(NH)
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO})]$ (25a)	7.05	7.70 - 7.76	8.05	8.47 - 8.49	-
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO})]$ (25b)	7.10	7.72 - 7.76	8.07	8.47 - 8.48	14.47
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{I}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO})]$ (25c)	7.16	7.74 - 7.78	8.03	8.28 - 8.33	-
$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO})]$ (26)	7.04	7.49	7.62 - 7.65	7.82 / 9.26	-
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$ (24)	6.55	7.47 - 7.51	7.67	8.27 - 8.33	-

ALLGEMEINER TEIL

In den ^{13}C -NMR-Spektren sind die Signale der aromatischen Kohlenstoff-Atome zwischen 125 und 134 ppm detektierbar, nur bei **25a** und **25c** tritt jeweils ein Signal eines quartären Kohlenstoff-Atoms bei ca. 149 ppm zusätzlich auf. Das an Stickstoff gebundene Kohlenstoffatom wird im Bereich von 160 - 167 ppm registriert, das Signal der Carbonylgruppe des Sechsrings liegt bei etwa 180 ppm. Im Vergleich zum Ausgangsprodukt **24** sind die Signale ($\text{CH}_{\text{arom.}}$) der Komplexe **25a - c** etwas Tieffeldverschoben (ca. 2 ppm).

Die Signale von Verbindung **26** werden um ca. 2 ppm bei höherem Feld gefunden.

Tabelle 47: ^{13}C -NMR-Daten [ppm] von **25a - c** [D_8 -THF] und **26** in CDCl_3 .

Verbindung	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ ($\text{C}_{\text{q,arom.}}$)
[$\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO})$] (25a)	125.4, 127.7, 128.7, 132.3, 132.5, 134.2	150.4, 160.1, 182.4
[$\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO})$] (25b)	125.5, 127.6, 128.6, 132.3, 132.5, 132.6, 134.1	166.4, 181.7
[$\text{Re}(\text{CO})_3\text{I}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO})$] (25c)	124.4, 127.4, 128.3, 132.0, 132.3, 133.7, 134.4	148.0, 165.0, 181.2
[$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO})$] (26)	123.0, 124.1, 125.0, 127.1, 128.0, 129.1, 133.4	156.3, 183.4
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$ (24)	123.1, 125.8, 128.6, 129.7, 130.7, 131.0, 131.1	144.8, 147.9, 182.9

Bei IR-spektroskopischer Untersuchung der Komplexe **25a - c** werden jeweils drei CO-Valenzschwingungen registriert. Der Grund für die Aufspaltung ist die am Rhenium vorliegende C_1 -Symmetrie, weshalb drei Banden der Rasse A auftreten. **26** zeigt hingegen wegen der vorliegenden pseudo- C_{2v} -Symmetrie vier CO-Valenzschwingungen; die Schwingungen sind den Rassen $2A_1$, B_1 und B_2 zuzuordnen.

Tabelle 48: CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum [cm^{-1}] von **25a - c** und **26** in CH_2Cl_2 .

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)			
[$\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO})$] (25a)	2031 (A)	1923 (A)	1945 (A)	-
[$\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO})$] (25b)	2032 (A)	1925 (A)	1951 (A)	-
[$\text{Re}(\text{CO})_3\text{I}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO})$] (25c)	2032 (A)	1925 (A)	1951 (A)	-
[$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO})$] (26)	2113 (A_1)	2017 (A_1)	2002 (B_2)	1957 (B_2)

ALLGEMEINER TEIL

Die $\nu(\text{NO})$ -Bande von 1-Nitroso-2-naphtol bei 1528 cm^{-1} ist bei den Verbindungen **25a - c** erwartungsgemäß verschwunden. Die NH-Schwingungen der Imino-Funktion liegen bei 3162 cm^{-1} (**25a**), 3175 cm^{-1} (**25b**) und 3192 cm^{-1} (**25c**), steigen also von der Chlor- zur Iod-Verbindung hin an.

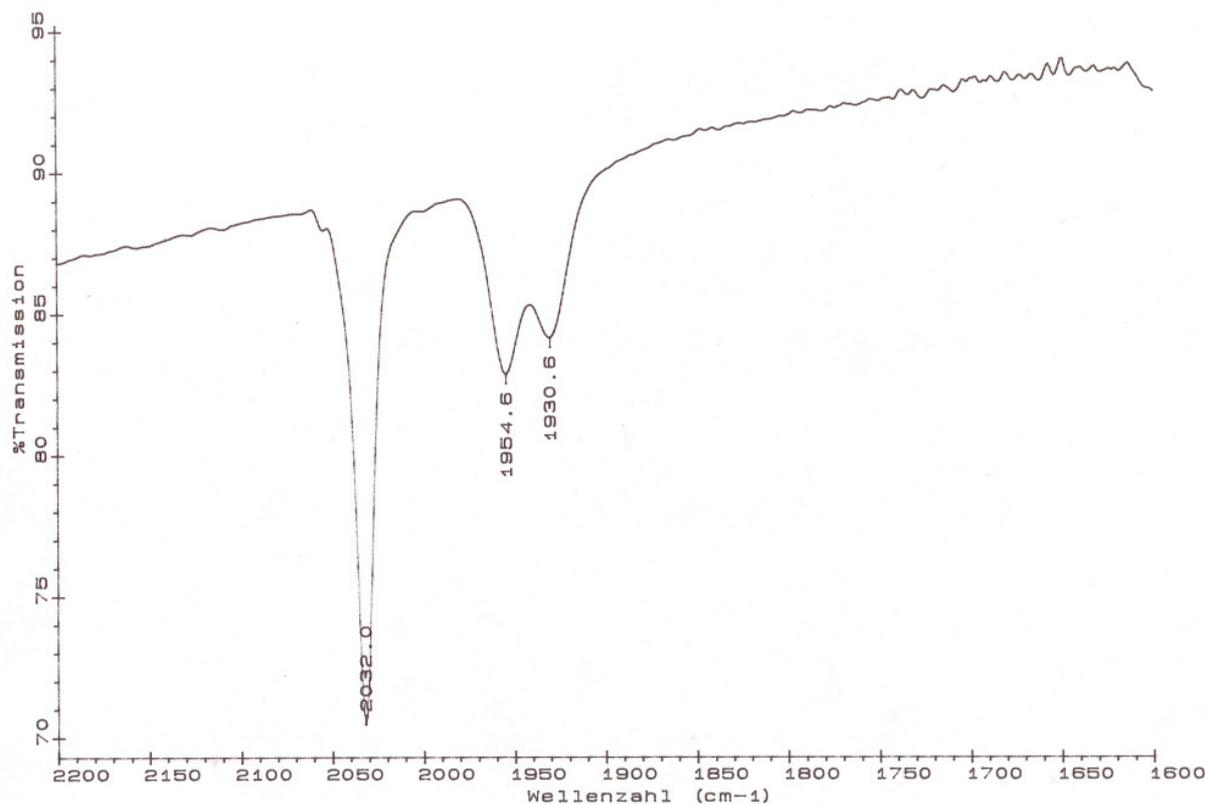


Abbildung 54: IR-Spektrum von **25c** in CH_2Cl_2 .

Die $\nu(\text{NO})$ -Schwingung des komplexierten Naphthols in **26** konnte bei 1380 cm^{-1} registriert werden. Sie wird durch die Komplexierung somit zu niedrigeren Wellenlängen hin verschoben.

An den Komplexen **25a - c** und **26** wurden ebenfalls massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt. Dabei konnten jeweils der Molekülionenpeak M^+ und das typische, bei der Abspaltung der Carbonyl-Gruppen entstehende Fragmentierungsmuster nachgewiesen werden.

Bei der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung der Komplexe zeigte sich, dass **25a,b** drei ausgeprägte Absorptionen im Bereich von 300 bzw. 308 nm, 388 bzw. 407 nm und 630 bzw. 637 nm besitzen. Die Maxima zwei und drei von **25a** sind im Vergleich zu denen von **25b** bathochrom verschoben. Erstaunlicherweise wurden bei

ALLGEMEINER TEIL

25c lediglich zwei Maxima mit deutlich geringerer Extinktion detektiert. Beide Absorptionen sind im Vergleich zur Chlor- bzw. Brom-Verbindung, insbesondere Maximum zwei, bathochrom verschoben.

Tabelle 49: Absorptionsmaxima im UV/Vis-Spektrum [nm] von **25a - c** und **26** in CHCl_3 .

Verbindung	$\lambda_{\text{max1}} (\log \epsilon)$	$\lambda_{\text{max2}} (\log \epsilon)$	$\lambda_{\text{max3}} (\log \epsilon)$
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO})]$ (25a)	308 (5002)	388 (2040)	630 (8209)
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO})]$ (25b)	300 (5021)	407 (2741)	637 (10960)
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{I}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO})]$ (25c)	-	483 (3856)	638 (6337)
$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO})]$ (26)	299 (13705)	323 (5836)	419 (13612)
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$ (24)	274 (14255)	378 (5754)	

26 besitzt auch drei Absorptionsmaxima, welche aber im Vergleich zu **25a - c** bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen auftreten (bei den Maxima zwei und drei 160 bzw. 219 nm). Die beiden Absorptionen des Edukts **24** sind dagegen bei niedrigeren Wellenlängen verschoben.

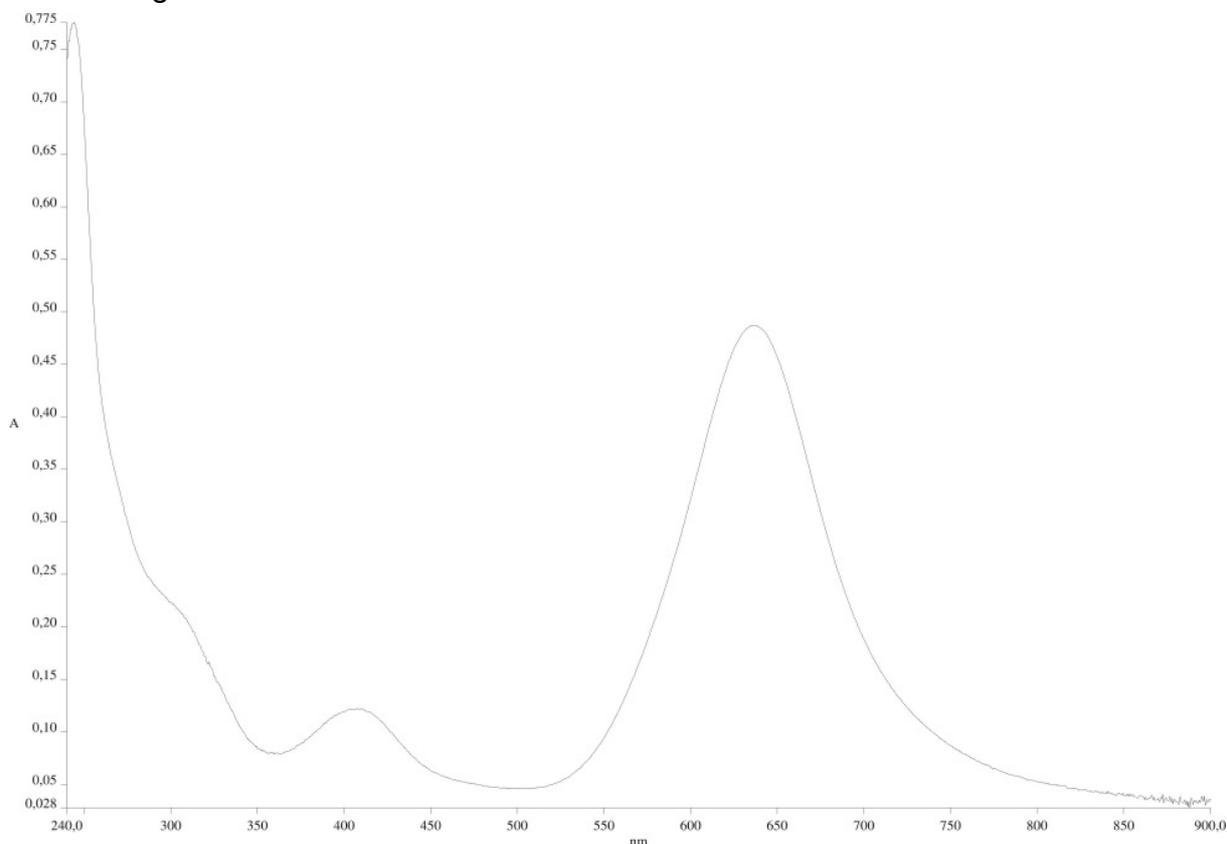


Abbildung 55: UV/Vis-Spektrum von **25b** in CHCl_3 .

3 Mono-Aziridin-Komplexe

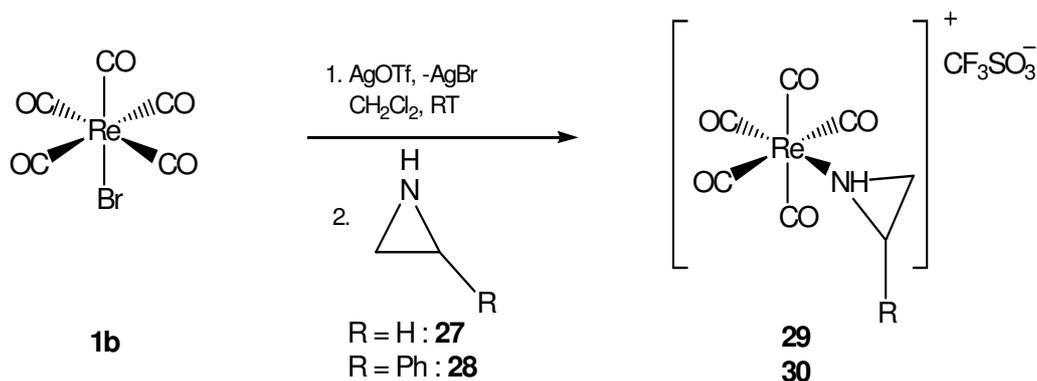
Die Darstellung von Mono-Aziridin-Komplexen ist prinzipiell auf mehreren Wegen möglich. Man erzeugt zunächst einen Komplex mit einem labil gebundenen Liganden und setzt ihn anschließend durch eine Substitutionsreaktion mit dem jeweiligen Aziridin um.

Die erste Möglichkeit stellt die Protonierung von Hydrido-Komplexen dar. Dabei sind diese als Precursor von metallorganischen Lewis-Säuren anzusehen.^[82-84] Mittels Zugabe von adäquaten Säuren lässt sich das Hydrid leicht protonieren, wobei Wasserstoff entweicht. Die entstehende Lewis-Säure kann dann mit Aziridinen weiter umgesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Aziridin-Komplexen besteht darin, Komplexe mit schwach koordinierenden Liganden herzustellen und diese dann durch Aziridine zu ersetzen. Ein Beispiel für einen sehr schwachen Liganden ist Tetrahydrothiophen. Ebenso kann man Carbonylverbindungen mit einer UV-Lampe belichten, so dass ein Carbonylligand abgespalten und stattdessen ein Aziridin-Ligand eingeführt wird. Diese Reaktion wurde von *Beck et al.* zur Synthese von Aziridin-Komplexen angewandt.^[34] Die erste röntgenographisch ermittelte Struktur eines Mono-Aziridin-Komplexes, der mittels dieser Methode hergestellt wurde, konnte von *v. Beckerath* beschrieben werden.^[40]

Die in dieser Arbeit aufgeführten Mono-Aziridin-Komplexe wurden mittels Dehalogenierung geeigneter Halogeno-Komplexe durch Silbersalze, welche dann sofort mit dem entsprechenden Aziridin weiter umgesetzt wurden, hergestellt.

3.1 Darstellung von $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})]\text{TfO}$ (**29**) und $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{CH}_2\text{CHPhNH})]$ (**30**)

Rührt man $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ (**1b**) in CH_2Cl_2 mit 1.1 Äquivalenten AgOTf , so fällt nach und nach Silberbromid aus. Nach 1 h wird das entstandene Silberbromid abgetrennt und die Lösung mit einem Äquivalent des jeweiligen Aziridins versetzt. Man erhält **29** und **30** in Form von farblosen Pulvern (Schema 15). **29** und **30** sind in polaren Lösemitteln wie Aceton gut, in unpolaren Lösemitteln wie Hexan schlecht löslich. Unter Argon können beide Verbindungen beliebig lange gelagert werden.



Schema 15: Darstellung von **29** und **30** aus **1b**.

3.1.1 Molekülstruktur von **29**

Durch Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung von **29** in Aceton erhält man farblose Einkristalle. Bei der Röntgenstrukturanalyse wurde eine orthorhombische Elementarzelle mit der Raumgruppe $P2_12_12_1$ festgestellt (Abb. 55).

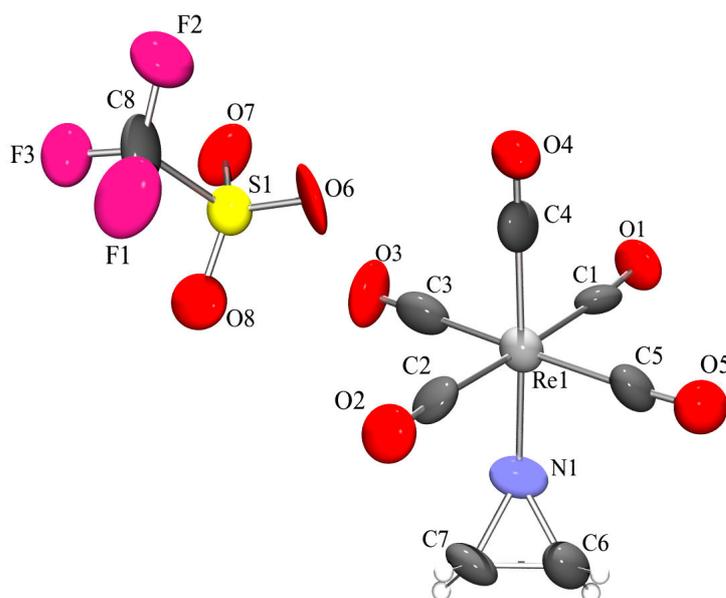


Abbildung 55: Molekülstruktur von **29** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Re(1)-N(1) 2.20(2), Re(1)-C(1) 2.00(2), Re(1)-C(2) 2.04(2), Re(1)-C(3) 2.01(3), Re(1)-C(4) 1.95(3), Re(1)-C(5) 2.02(2), N(1)-C(7) 1.51(3), N(1)-C(6) 1.51(3), C(7)-C(6) 1.47(4); C(2)-Re(1)-N(1) 92.6(9), C(5)-Re(1)-N(1) 92.(6), C(1)-Re(1)-N(1) 89.1(8), C(3)-Re(1)-N(1) 86.0(10), C(3)-Re(1)-N(1) 86.0(10), C(1)-Re(1)-C(4) 90.3(10), C(4)-Re(1)-N(1) 176.2(9), C(6)-N(1)-Re(1) 128.6(17), C(7)-N(1)-Re(1) 127.5(17), C(6)-C(7)-N(1) 60.9(16), N(1)-C(7)-C(6) 60.7(17), C(6)-N(1)-C(7) 58.4(17).

ALLGEMEINER TEIL

Das Koordinationspolyeder um das Rhenium(I)-Atom in **29** ist ein leicht verzerrtes Oktaeder. Der Re-N-Abstand beträgt 2.20(2) Å und ist erwartungsmäßig größer als die Re-C-Abstände mit ca. 2.00 Å. Die Re-C-Bindung *trans* zum Aziridinliganden ist deutlich kürzer (Re(1)-C(4) 1.95 Å) als die übrigen (z. B. Re(1)-C(1): 2.00(2) Å). Dies liegt an den ausgeprägten σ -Donoreigenschaften des Aziridinliganden. Die ringseitigen N-C-Abstände liegen bei ca. 1.50 Å, die C-C-Bindung im Aziridin ist mit 1.47(4) Å noch etwas kürzer. Die Winkel am stark verzerrt tetraedrisch-konfigurierten Aziridin-N-Atom sind untereinander mit 58.4° - 60.9° ähnlich. Die Winkel C(7)-N(1)-Re(1) bzw. C(6)-N(1)-Re(1) betragen in beiden Fällen ca. 128°, was zur Folge hat, dass der Aziridin-Ring in Bezug auf die N(1)-Re(1)-C(4)-Achse stark abgewinkelt ist.

3.1.2 Spektroskopische Charakterisierung von **29** und **30**

Für die beiden Az-CH₂-Protonen von **29** wird bei ca. 2.41 und 2.75 ppm jeweils ein Multiplett detektiert. **30** zeigt für die Aziridin-Protonen zwei Multipletts bei 3.00 und 3.46 ppm, sowie ein Triplet bei 3.98 ppm für das Proton in 2-Position des Ringes. Man erkennt, dass die Signale von **30** im Vergleich zu **29** stark in Richtung Tieffeldverschoben sind.

Tabelle 50: ¹H-NMR-Daten [ppm] von **27** und **28** in CDCl₃ und **29** und **30** in [D₆]-Aceton.

Verbindung	δ (Az-CH ₂)	δ (Az-CH)	δ (CH _{arom.})	δ (NH)
[Re(CO) ₅ (C ₂ H ₄ NH)]TfO (29)	2.41/2.75	-	-	3.88
[Re(CO) ₅ (CH ₂ CHPhNH)] (30)	3.00/3.46	3.98	7.42	4.70
Aziridin (27)	1.44	-	-	-0.02
2-Phenylaziridin (28)	1.69/2.08	2.89	7.26	0.77

Es zeigt sich auch in den ¹³C-NMR-Spektren, dass die Komplexbildung der Edukte zu einer erheblichen Verschiebung der Az-CH-Signale (\approx 10 ppm) in Richtung Tieffeld führt. Auch hier führt die Substitution des Aziridins in 2-Position zu einer Verschiebung der Signale zu tieferem Feld.

ALLGEMEINER TEIL

Tabelle 51: ^{13}C -NMR-Daten [ppm] von **27** und **28** in CDCl_3 und **29** und **30** in $[\text{D}_6]$ -Aceton .

Verbindung	δ (Az-CH ₂)	δ (Az-CH)
[Re(CO) ₅ (C ₂ H ₄ NH)]TfO (29)	28.0/30.9	
[Re(CO) ₅ (CH ₂ CHPhNH)] (30)	38.5	46.9
Aziridin (27)	17.7	-
2-Phenylaziridin (28)	28.9	31.5

In den IR-Spektren der Verbindungen **29** und **30** sollte man wegen der C_{4v} -Symmetrie drei CO-Valenzschwingungen der Rassen $2A_1 + E$ beobachten. Allerdings wird eine vierte Valenzschwingung der Rasse B_1 detektiert, die IR-verboden ist und lediglich im Raman-Spektrum auftreten sollte. Ihr Auftreten lässt sich durch Symmetrierniedrigung nach C_{2v} bzw. C_s wegen des abgewinkelten Az-Liganden erklären. Diese verbotene Bande wurde schon bei ähnlichen Verbindungen von *Beck et al.* beobachtet.^[19]

Tabelle 52: CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum [cm^{-1}] von **29** und **30** in CH_2Cl_2 .

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)			
[Re(CO) ₅ (C ₂ H ₄ NH)]TfO (29)	2162 (A_1)	2099 (B_1)	2053 (E)	2019 (A_1)
[Re(CO) ₅ (CH ₂ CHPhNH)] (30)	2066 (A_1)	2024 (A_1)	1988 (E)	1945 (E)

Die NH-Valenzschwingungen der Komplexe werden im IR-Spektrum bei 3231 cm^{-1} (**29**) und 3240 cm^{-1} (**30**) registriert. Die $\nu(\text{NH})$ -Absorption ändert sich folglich durch die Komplexbildung nur minimal (**27**: 3246 cm^{-1} , **28**: 3200 cm^{-1}).

Die Verbindungen **29** und **30** konnten massenspektrometrisch mit dem Molekülionenpeak nachgewiesen werden. Die einzige Fragmentierung besteht in der Abspaltung einer Carbonyl-Gruppe.

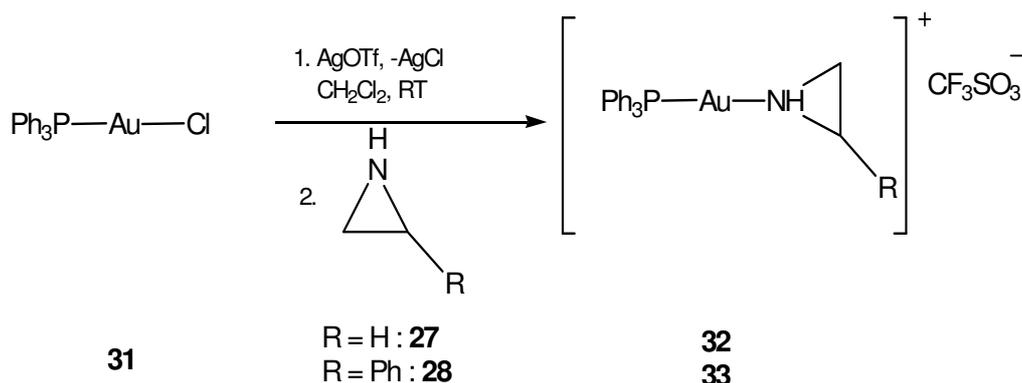
3.2 Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})]\text{TfO}$ (**32**) und $[\text{Ph}_3\text{Au}(\text{CH}_2\text{CHPhNH})]\text{TfO}$ (**33**)

In letzter Zeit gewinnt Gold in organischen Reaktionen immer mehr an Bedeutung.^[85-87] Lange Zeit wurde es ungern verwendet, da es zu teuer war und als inert galt.^[88] Durch kürzliche Erfolge in der heterogenen Katalyse hat sich diese Einschätzung grundlegend geändert.^[89] Mittlerweile wird auch versucht, neue Chemotherapeutika,

ALLGEMEINER TEIL

die eine hohe spezifische Aktivität, aber niedrige allgemeine Toxizität besitzen, herzustellen, die durch Koordination mit Übergangsmetallen eine markante Erhöhung der biologischen Aktivität aufweisen.^[90-92] Gold-Verbindungen werden z. B. häufig in der Behandlung von Rheuma, Tuberkulose und Leukämie eingesetzt.^[93-96] Außerdem gibt es neuerdings Versuche, photosensitive Bauteile in der Nano-Technik mit photoaktiven Übergangsmetall-Verbindungen herzustellen.^[97,98] Ein sehr interessanter Befund in der Strukturchemie ist, dass zwei oder mehr Au(I)-Kationen häufig Aggregate bilden, die nur geringfügig größere Au-Au-Abstände als metallisches Gold aufweisen. Die Abstände beim Vorliegen solcher aurophiler Wechselwirkungen liegen bei etwa 3 Å.^[99,100]

Dehalogeniert man Ph_3PAuCl (**31**) in CH_2Cl_2 und setzt AgOTf zu, fällt nach und nach Silberchlorid aus. Nach 30 min wird vom gebildeten Silberchlorid abgetrennt und die Lösung mit dem jeweiligen Aziridin versetzt. Man erhält **32** und **33** in Form von farblosen Pulvern. Beide Verbindungen sind in geringem Umfang empfindlich gegen Licht, aber unter Argon beliebig lange stabil.



Schema 16: Darstellung von **32** und **33** aus **31**.

3.2.1 Molekülstruktur von **33**

Indem man Pentan in eine Lösung von **33** in Aceton eindiffundieren lässt, erhält man farblose Einkristalle. Bei der Röntgenstrukturanalyse wurde eine monokline Elementarzelle mit der Raumgruppe $P2_1/n$ ermittelt (Abb. 56).

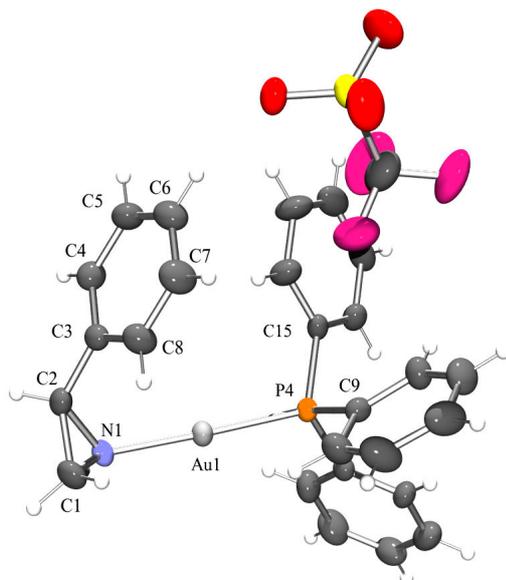


Abbildung 56: Molekülstruktur von **33** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Au(1)-N(1) 2.082(4), Au(1)-P(4) 2.2368(15), N(1)-C(2) 1.504(7), N(1)-C(1) 1.467(7), C(1)-C(2) 1.478(8), C(2)-C(3) 1.494(8), C(3)-C(4) 1.387(8); N(1)-Au(1)-P(4) 178.04(13), C(1)-N(1)-C(2) 59.4(4), C(2)-N(1)-Au(1) 119.3(3), C(1)-N(1)-Au(1) 124.0(4), N(1)-C(1)-C(2) 61.5(4), N(1)-C(2)-C(3) 116.1(4), C(1)-C(2)-N(1) 61.5(4).

In **33** ist das Gold(I)-Zentrum annähernd linear von Stickstoff und Phosphor (N(1)-Au(1)-P(4) = 178.04(13)°) umgeben. Der Au-P-Abstand beträgt ungefähr 2.23 Å und ist damit erwartungsgemäß deutlich länger als der Au-N-Abstand mit etwa 2.08 Å. Das Stickstoff-Atom N(1) koordiniert innerhalb einer verzerrt-tetraedrischen Konfiguration an das Gold-Zentrum. Die Ebene des Aziridin-Liganden ist gegen die Au-N-Achse mit einem Winkel von 69.46° geneigt. Außerdem ist aus Abbildung 56 ersichtlich, dass der Phenyl-Ring des Aziridins dem Gold(I)-Zentralatom mit einem Abstand von etwa vier Angström sehr nahe ist. Dies lässt auf eine π -analoge Wechselwirkung zwischen Phenylring und Gold schließen.

ALLGEMEINER TEIL

3.2.2 Spektroskopische Charakterisierung von **32** und **33**

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe werden bei 2.83 ppm (**32**) und 4.94 ppm (**33**) jeweils die NH-Protonen detektiert. Die CH_2 -Gruppen von **32** ergeben bei 2.62 ppm ein Singulett, hingegen registriert man für die CH_2 -Protonen bei **33** ein Dublett bei 3.07 ppm und ein breites Signal um 3.25 ppm. Das CH-Proton erfährt durch den Einfluß des Phenylringes eine Verschiebung in Richtung Tieffeld (ca. 4.10 ppm) und das Signal spaltet in ein Triplett auf. Wiederum zeigt sich, dass das in 2-Position substituierte Aziridin eine starke Verschiebung in Richtung Tieffeld aufweist.

Durch die Komplexierung der Aziridine werden alle Signale beim tieferen Feld detektiert.

Tabelle 53: $^1\text{H-NMR}$ -Daten [ppm] von **27** und **28** in CDCl_3 und **32** und **33** in $[\text{D}_6]$ -Aceton.

Verbindung	δ (Az- CH_2)	δ (Az-CH)	δ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$)	δ (NH)
$[\text{Ph}_3\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})]\text{TfO}$ (32)	2.62	-	-	2.83
$[\text{Ph}_3\text{Au}(\text{CH}_2\text{CHPhNH})]\text{TfO}$ (33)	3.07/3.25	4.10	7.37 - 7.45	4.94
Aziridin (27)	1.44	-	-	-0.02
2-Phenylaziridin (28)	1.69/2.08	2.89	7.26	0.77

In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wird bei **32** nur ein Signal für beide Aziridin-Kohlenstoff-Atome bei 24.6 ppm, bei **33** für die CH_2 -Gruppe ein Signal bei 30.6 ppm und für die CH-Gruppe ein Signal bei 37.6 ppm detektiert. Im Vergleich zu den freien Aziridinen treten die Signale der Komplexe bei tieferem Feld auf.

Tabelle 54: $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten [ppm] von **27** und **28** in CDCl_3 und **32** und **33** in $[\text{D}_6]$ -Aceton.

Verbindung	δ (Az- CH_2)	δ (Az-CH)
$[\text{Ph}_3\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})]\text{TfO}$ (32)	24.6	-
$[\text{Ph}_3\text{Au}(\text{CH}_2\text{CHPhNH})]\text{TfO}$ (33)	30.6	37.6
Aziridin (27)	17.7	-
2-Phenylaziridin (28)	28.9	31.5

ALLGEMEINER TEIL

In den ^{31}P -NMR-Spektren wird in beiden Fällen ein Signal für die PPh_3 -Gruppe gefunden (**32**: 30.8 ppm bzw. **33**: 31.3 ppm). Informationen über analoge Verbindungen sind bereits veröffentlicht.

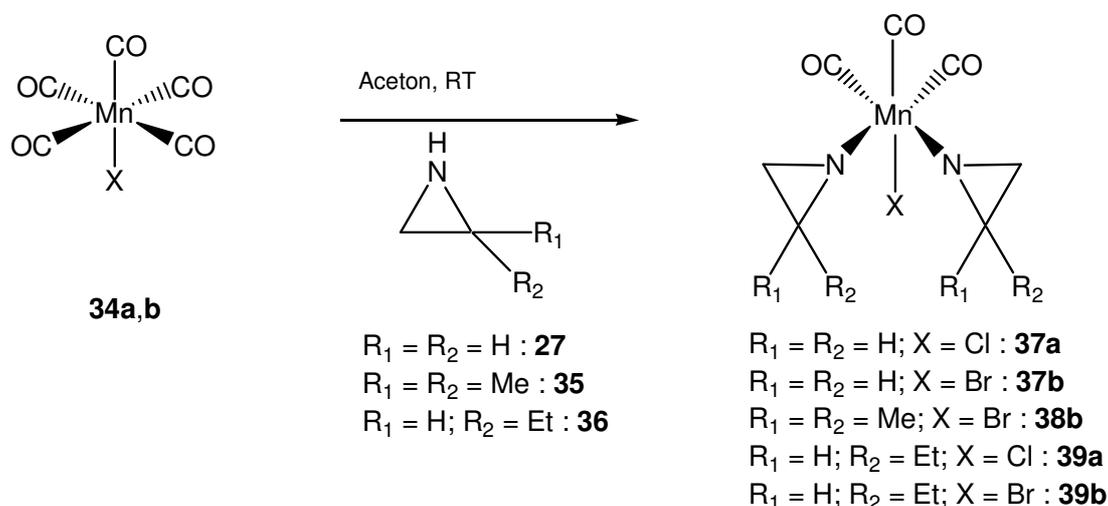
In den IR-Spektren können die sehr starken und charakteristischen Banden der OTf-Gruppe im Bereich von 1150 cm^{-1} - 1260 cm^{-1} für $\nu(\text{CF}_3)$ und $\nu(\text{SO}_3)$ gefunden werden. Die $\nu(\text{NH})$ -Valenzabsorptionen treten bei 3260 (**32**) und 3261 cm^{-1} (**33**) auf. Im Vergleich zu den unkomplexierten Edukten verschiebt sich die $\nu(\text{NH})$ -Schwingung von **32** sehr stark (**28**: 3200 cm^{-1}).

In den Massenspektren beider Komplexe konnte der Molekülionenpeak sowie die Abspaltung des jeweiligen Aziridins nachgewiesen werden.

4 Bis-Aziridin-Komplexe

4.1 $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{X}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_2]$ (**37a,b**), $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{NH})_2]$ (**38b**), $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{Et})\text{NH})_2]$ (**39a,b**) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Erst kürzlich wurden in unserem Arbeitskreis *N*-koordinierte neutrale bzw. kationische Monoaziridin-Komplexe dargestellt und strukturell charakterisiert.^[41] Sie wurden durch photolytische Decarbonylierung (aus $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$), Protolyse mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (aus $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CO})_4\text{ReH}]$) oder Chlorid-Abspaltung mit Silbersalzen (aus $[\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{Cl}]$) synthetisiert. Eine weitere Möglichkeit, Aziridin-Komplexe darzustellen, ist die Umsetzung mit Halogenorhenium(I)-Komplexen, die durch eine thermisch induzierte Reaktion zu *Bis*-Aziridin-Komplexen reagieren.^[42] Versuche, Aziridine mit analogen Mn-Komplexen umzusetzen, glückten ebenfalls. Im Gegensatz zu den Re-Analogen lief die Reaktion bereits bei Raumtemperatur nach einigen Stunden quantitativ ab.



Schema 17: Darstellung von **37a - 39b** aus **34a,b**.

ALLGEMEINER TEIL

Der entsprechende Halogeno-Komplex **34a,b** in Aceton wird mit drei Äquivalenten Azirdin versetzt und bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. wird der Rückstand zur Reinigung in Hexan gerührt. Die überstehende Lösung wird abgetrennt und das Produkt i. Vak. getrocknet. Man erhält **37a,b** und **38b** sowie **39a,b** in Form von gelben Pulvern. Alle Verbindungen sind unter Argon beliebig lange stabil, aber empfindlich gegen Licht. Dies zeigt sich insbesondere an den Kristallen der Reaktionsprodukte, welche bereits nach nur zweistündiger Bestrahlung mit Sonnenlicht ihre gelbe Farbe vollständig unter Ausbildung nahezu farbloser Kristalle verlieren, wobei überraschenderweise neue Komplexe entstehen, die in Kap. 5 behandelt werden.

4.1.1 Molekülstrukturen von **37a,b** und **38b** sowie **39a,b**

Durch Eindiffundieren von Pentan in Lösungen von **37a,b** und **38b** sowie **39a,b** in Aceton konnten jeweils Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. **37a,b** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (**37a**) und $P2_1/c$ (**37b**). **38b** und **39a,b** besitzen eine orthorhombische Elementarzelle mit den Raumgruppen $Pccn$ (**38b**) und $Pbca$ (**39a,b**). Die Molekülstrukturen sind den Abb. 57 - 61 wiedergegeben.

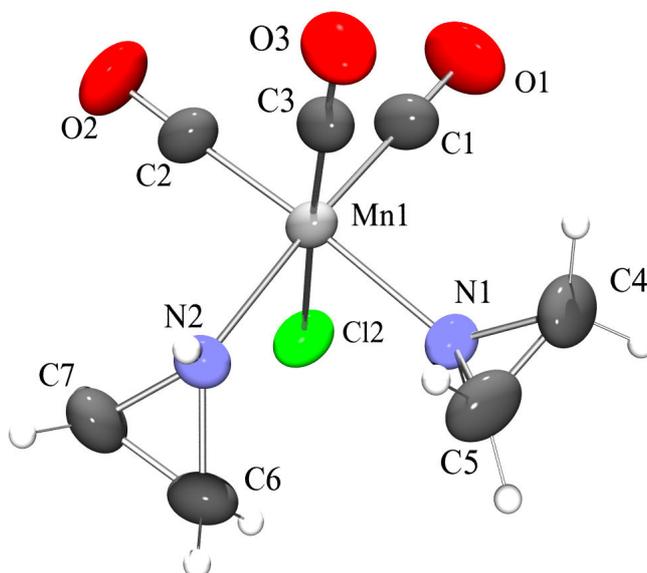


Abbildung 57: Molekülstruktur von **37a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Mn(1)-C(1) 1.794(2), Mn(1)-C(2) 1.805(2), Mn(1)-C(3) 1.787(2), Mn(1)-N(1) 2.0606(17), Mn(1)-N(2) 2.0815(16), Mn(1)-Cl(2) 2.4052(7), C(4)-C(5) 1.446(4), C(6)-C(7) 1.470(3); C(1)-Mn(1)-C(2) 90.71(11), C(1)-Mn(1)-C(3) 88.26(10),

ALLGEMEINER TEIL

C(2)-Mn(1)-C(3) 89.73(10), Cl(2)-Mn(1)-C(3) 177.04(7), N(1)-Mn(1)-Cl(2) 85.19(5), N(2)-Mn(1)-Cl(2) 88.42(5), N(1)-Mn(1)-N(2) 85.08(7), C(5)-N(1)-C(4) 58.76(16), C(7)-N(2)-C(6) 59.84(15).

Verbindung **37a** ist aus einem oktaedrischen Mangan(I)-Zentrum und drei *facial* angeordneten Carbonyl- sowie einem Bromo- und zwei Aziridin-Liganden aufgebaut. Die N-Atome der Aziridine sind mit verzerrt tetraedrischer Umgebung an das Mangan koordiniert. Die Mn-C- bzw. C-O-Abstände sind untereinander praktisch gleich lang (etwa 1.80 Å bzw. 1.15 Å). Der Winkel Cl(2)-Mn(1)-C(3) mit 177.04° verdeutlicht die geringe Verzerrung des Oktaeders. Sämtliche Winkel zwischen den Carbonyl-Liganden und benachbarten N-Atomen sind auf Werte zwischen ca. 91.7 und 94.0° vergrößert, während die Winkel N-Mn(1)-Cl(2) und N(1)-Mn(1)-N(2) auf etwa 85.19° - 88.42° verkleinert sind. Die ringseitigen N-C-bzw. C-C-Abstände sowie die analogen Winkel (z. B. C(4)-N(1)-C(5) = 58.76(16)°) im Ring sind untereinander sehr ähnlich. Die Aziridinebenen sind um 63.3° bzw. 63.9° gegenüber den jeweiligen Mn-N-Achsen abgewinkelt, aber jeweils in die entgegengesetzte Richtung hin orientiert.

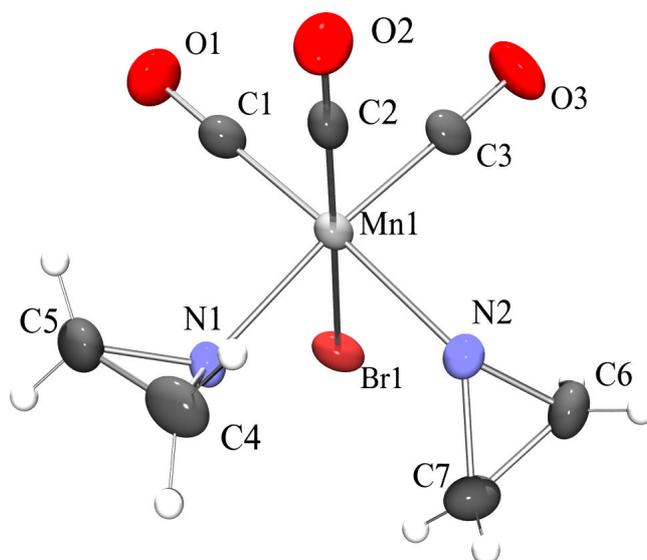


Abbildung 58: Molekülstruktur von **37b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Mn(1)-C(1) 1.794(3), Mn(1)-C(2) 1.786(3), Mn(1)-C(3) 1.804(4), Mn(1)-N(1) 2.055(2), Mn(1)-N(2) 2.082(2), Mn(1)-Br(1) 2.5498(4), C(4)-C(5) 1.437(5), C(6)-C(7) 1.448(5); C(1)-Mn(1)-C(2) 89.35(13), C(1)-Mn(1)-C(3) 91.22(14), C(2)-Mn(1)-C(3) 88.71(13), Br(1)-Mn(1)-C(2) 176.61(9), N(1)-Mn(1)-Br(1) 87.07(7), N(2)-Mn(1)-Br(1) 90.14(6), N(1)-Mn(1)-N(2) 83.95(7), C(5)-N(1)-C(4) 58.6(2), C(7)-N(2)-C(6) 59.0(2).

ALLGEMEINER TEIL

Analog zu **37a** ist bei Verbindung **37b** das Mangan(I)-Atom verzerrt-oktaedrisch von den gleichen Liganden umgeben. Die C-O-Abstände liegen wie bei **37a** im Bereich von ca. 1.15 Å ebenso wie die Mn-C-Abstände mit etwa 1.78 Å. Auch der Mn-N-Abstand der beiden Verbindungen ist mit jeweils ca. 2.06 und 2.08 Å ähnlich. Die Mn-X-Abstände wachsen erwartungsgemäß mit steigendem Radius des Halogenatoms (Mn-Cl: 2.41 Å, Mn-Br: 2.55 Å). Die ringseitigen Abstände sind mit etwa 1.47 Å alle annähernd gleich. Auch hier sind die Winkel zwischen den Carbonyl-Liganden und den benachbarten N-Atomen etwas vergrößert, während die Winkel N(1)-Mn(1)-Br(1) sowie N(1)-Mn(1)-N(2) auf ca. 85.08° und 83.95° verkleinert sind. Die Aziridinebenen sind um ca. 61.7° und 63.7° gegenüber den jeweiligen Mn-N-Achsen abgewinkelt, allerdings wieder mit entgegengesetzter Orientierung. Abschließend lässt sich feststellen, dass die Substitution der Halogenatome in diesem Fall nur geringe Unterschiede auf die strukturellen Eigenschaften der *Bis*-Aziridin-Komplexe hat.

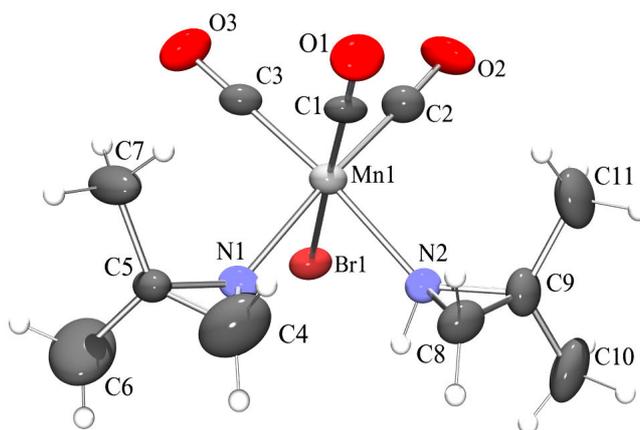


Abbildung 59: Molekülstruktur von **38b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Mn(1)-C(1) 1.774(7), Mn(1)-C(2) 1.780(8), Mn(1)-C(3) 1.796(8), Mn(1)-N(1) 2.097(5), Mn(1)-N(2) 2.083(5), Mn(1)-Br(1) 2.5628(12), C(4)-C(5) 1.410(12), C(8)-C(9) 1.456(10); C(1)-Mn(1)-C(2) 89.7(3), C(1)-Mn(1)-C(3) 89.9(3), C(2)-Mn(1)-C(3) 87.7(3), Br(1)-Mn(1)-C(2) 176.9(2), N(1)-Mn(1)-Br(1) 86.39(15), N(2)-Mn(1)-Br(1) 85.12(15), N(1)-Mn(1)-N(2) 80.9(2), C(5)-N(1)-C(4) 55.9(5), C(8)-N(2)-C(9) 58.5(4).

ALLGEMEINER TEIL

Das Mangan(I)-Zentralatom in **38b** ist verzerrt-oktaedrisch von den Liganden umgeben. Die Abstände der C-O- und der Mn-C-Bindungen sind mit jeweils 1.15 Å und 1.78 Å nahezu konstant. Sämtliche Winkel zwischen den CO-Liganden und benachbarten N-Atomen sind auf ca. 95° vergrößert, die Winkel der Carbonyl-Liganden zum Brom-Atom sind hingegen auf ca. 87° verkleinert. Insbesondere der N(1)-Mn(1)-N(2)-Winkel ist mit 80.9° sehr stark verkleinert. Die N-Atome der Aziridine sind wiederum verzerrt-tetraedrisch um das Mangan gruppiert. Im Vergleich zu den jeweiligen Mn-N-Achsen sind die Aziridinebenen von **38b** um 53.7° bzw. 50.9° abgewinkelt, aber diesmal in die gleiche Richtung; sie liegen parallel zueinander.

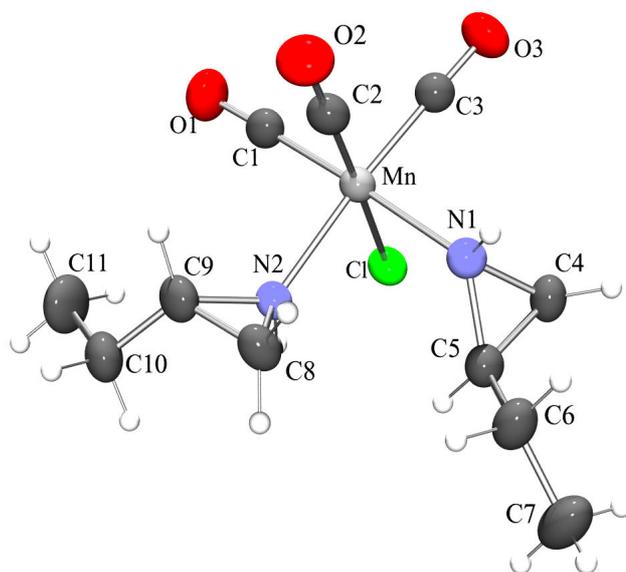


Abbildung 60: Molekülstruktur von **39a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Mn-C(1) 1.807(3), Mn-C(2) 1.776(3), Mn-C(3) 1.791(3), Mn-N(1) 2.085(3), Mn-N(2) 2.063(2), Mn-Cl 2.3998(8), C(4)-C(5) 1.446(4), C(8)-C(9) 1.479(4); C(1)-Mn-C(2) 88.67(15), C(1)-Mn-C(3) 92.57(14), C(2)-Mn-C(3) 89.58(14), Cl-Mn-C(2) 176.95(11), N(1)-Mn-Cl 90.58(8), N(2)-Mn-Cl 87.36(8), N(1)-Mn-N(2) 86.93(10), C(5)-N(1)-C(4) 59.7(2), C(9)-N(2)-C(8) 59.59(19).

Das Koordinationspolyeder um das Mangan(I)-Atom von **39a** entspricht wieder einem verzerrten Oktaeder, wobei die drei Carbonyl-Liganden in *facialer* Anordnung vorliegen. Die N-Atome der Aziridine sind verzerrt tetraedrisch konfiguriert. Die ringseitigen N-C-Abstände sind in den beiden Aziridinen mit etwa 1.48 Å nahezu gleich lang. Der Winkel zwischen den cisoiden, aber entgegengesetzt ausgerichteten Aziridinliganden ist auf ca. 86.9° verkleinert, während sämtliche Winkel zwischen den CO-Liganden und benachbarten N-Atomen zwischen 88.7° - 92.6° betragen. Die

ALLGEMEINER TEIL

Aziridinmoleküle sind um 63.0° bzw. 65.5° gegenüber der Mn-N-Achse verdreht. Der Cl-Mn-C(2)-Winkel von ca. 177.0° vervollständigt die Verzerrung des Oktaeders.

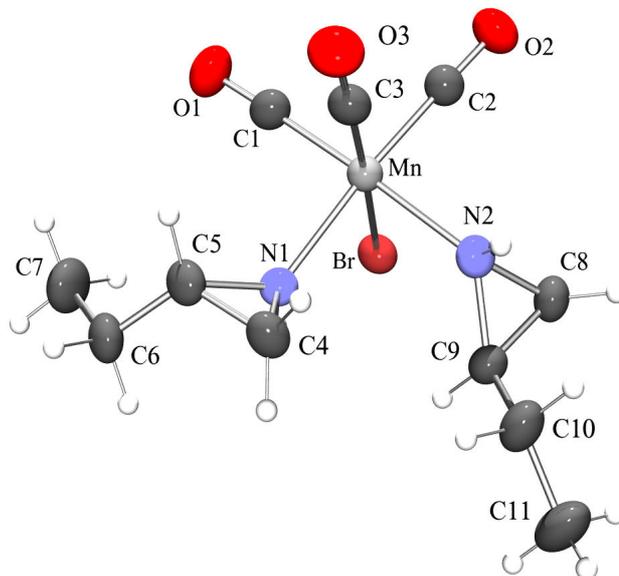


Abbildung 61: Molekülstruktur von **39b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Mn-C(1) 1.815(4), Mn-C(2) 1.797(4), Mn-C(3) 1.777(3), Mn-N(1) 2.065(3), Mn-N(2) 2.087(3), Mn-Br 2.5412(6), C(4)-C(5) 1.482(5), C(8)-C(9) 1.469(5); C(1)-Mn-C(2) $92.43(16)$, C(1)-Mn-C(3) $88.83(16)$, C(2)-Mn-C(3) $89.68(16)$, Br-Mn-C(3) $175.34(13)$, N(1)-Mn-Br $87.68(8)$, N(2)-Mn-Br $91.39(9)$, N(1)-Mn-N(2) $86.73(12)$, C(5)-N(1)-C(4) $59.7(2)$, C(8)-N(2)-C(9) $59.7(2)$.

Am oktaedrisch-konfigurierten Mangan(I)-Zentrum in **39b** stehen die beiden Aziridine zwar in *cis*-Position, aber in *transoid*-Konfiguration zueinander. Die C-O-Bindungen von **39b** sind wie die von **39a** mit ca. 1.15 \AA nahezu gleich lang, die Längen der Mn-C-Bindungen sind ebenfalls vergleichbar, d. h. die unterschiedlichen Halogenatome üben keinen Einfluß auf die CO-Bindungen aus. Erwartungsgemäß steigt wiederum der Mn-X-Abstand vom Chlor- zum Brom-Atom hin um ca. 0.14 \AA . Die Carbonyl-Liganden liegen wieder in *facialer* Anordnung vor. Der Winkel zwischen den beiden Aziridinen N(1)-Mn-N(2) ist praktisch so klein wie der von Verbindung **39a**. Der Br-Mn-C(3)-Winkel ist vermutlich wegen des größeren Platzbedarfes von Brom um 1.61° kleiner als der von **39a**, was zur Folge hat, dass die oktaedrische Konfiguration von **39b** stärker verzerrt ist. Die Verdrehung der Aziridine hinsichtlich der Mn-N-Achse wird durch das Brom-Atom kaum beeinflusst (62.9° und 65.9°).

ALLGEMEINER TEIL

4.1.2 Vergleich der Strukturen von **37b**, **38b** und **39b**

Wie aus den Daten ersichtlich ist, liegen die Mn-Br-Abstände im Bereich von etwa 2.545 Å, lediglich der Mn-Br-Abstand von **38b** ist mit 2.5628(12) Å etwas größer. Alle Komplexe besitzen jeweils eine kürzere und eine längere Mn-N-Bindung, wobei die von **38b** insgesamt deutlich länger sind. Es zeigt sich, dass die Rückbindung bei **38b** aufgrund der kürzeren M-C-Bindungen *trans* zum Aziridin stärker ausgeprägt ist. Die M-C-Bindungen in *trans*-Position zum Halogen bleiben mit ca. 1.150 Å nahezu konstant.

Tabelle 55: Struktureller Vergleich von **37b** - **39b**.

Bindungslänge bzw. -winkel	[Mn(CO) ₃ Br (C ₂ H ₄ NH) ₂] (37b)	[Mn(CO) ₃ Br(CH ₂ C(Me) ₂ NH) ₂] (38b)	[Mn(CO) ₃ Br(CH ₂ CH (Et)NH) ₂] (39b)
Mn-N	2.055(2)/2.082(2)	2.083(5)/2.097(5)	2.065(3)/2.087(3)
Mn-Br	2.5498(4)	2.5628(12)	2.5412(6)
M-C(<i>trans</i> Az)	1.794(3)/1.804(4)	1.780(8)/1.796(8)	1.815(4)/1.797(4)
M-C(<i>trans</i> Hal)	1.786(3)	1.774(7)	1.777(3)
C-O(<i>trans</i> Az)	1.149(3)/1.135(4)	1.159(8)/1.154(8)	1.139(4)/1.150(4)
C-O(<i>trans</i> -Hal)	1.150(3)	1.158(8)	1.158(4)
N(1)-C(5)	1.462(4)	1.482(9)	1.488(4)
N(2)-C(6)/C(9)	1.461(4)	1.479(9)	1.474(4)
N(1)-Mn-N(2)	83.95(10)	80.9(2)	86.73(12)

Die N-C-Bindungen sind beim unsubstituierten Aziridin in **37b** ca. 0.02 Å kürzer als bei den substituierten in **38b** und **39b**. Der N(1)-Mn-N(2)-Winkel (= 80.9(2)°) von **38b** ist vermutlich wegen des sterischen Anspruchs der beiden Methyl-Gruppen in 2-Position deutlich verkürzt. Der Mn-N-Abstand wächst mit sterischem Anspruch des Liganden von 2.055(2)/2.082(2) (**37b**) bis hin zu 2.083(5)/2.097(5) (**38b**). Auffallend ist auch, dass bei **37b** - **39b** die beiden Mn-N-Bindungen um etwa 0.02 Å variieren. Noch zu erwähnen ist, dass die Aziridin-Ebenen in **37b** und **39b** in *transoider* Konfiguration, hingegen bei **38b** in *cisoider* Konfiguration vorliegen.

ALLGEMEINER TEIL

4.1.3 Spektroskopische Charakterisierung von **37a,b** und **38b** sowie **39a,b**

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser *Bis*-Aziridin-Komplexe werden wegen paramagnetischer Verunreinigungen nur äusserst breite Signale detektiert. Ebenso treten nicht bei **37b**- mehrere Isomere in Lösung auf, wie durch $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren ermittelt werden konnte. Die CH_3 -Gruppen erscheinen bei **39a,b** als breite Signale bei etwa 1.10 ppm, die CH_2 -Gruppen treten bei etwas tieferem Feld auf (1.6 ppm). Die Methyl-Gruppen von **38b** werden bei 1.52 ppm detektiert. **37a**, **38b**, **39a** und **39b** zeigen stets jeweils zwei Signale für die Ringprotonen, **37b** dagegen nur ein Signal bei 2.23 ppm. Wie aus Tabelle 56 hervorgeht, werden die Ringprotonen zwischen 1.96 und 2.85 ppm gefunden. Letztlich sind die Signale der Komplexe mit substituierten Aziridinen zu tieferem Feld verschoben. Auch die Komplexbildung der Aziridine führt zu einem starken Shift der Signale der Ringprotonen in Richtung Tieffeld (zwischen 0.52 und 1.41 ppm).

Tabelle 56: $^1\text{H-NMR}$ -Daten [ppm] von **27**, **35** und **36** in CDCl_3 sowie von **37a** - **39b** in $[\text{D}_6]$ -Aceton.

Verbindung	δ CH_2/CH_3	δ (Az- CH_2)	δ (Az- CH)	δ (NH)
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_2]$ (37a)	-	1.96/2.23	-	3.83
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_2]$ (37b)	-	2.23	-	3.80
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{NH})_2]$ (38b)	1.52	2.05/2.41	-	4.51
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{Et})\text{NH})_2]$ (39a)	1.64/1.10	2.07	2.28	3.81
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{Et})\text{NH})_2]$ (39b)	1.69/1.11	2.31	2.85	-
Aziridin (27)	-	1.44	-	-0.02
2,2-Dimethylaziridin (35)	0.99	1.22		-0.03
2-Ethylaziridin (36)	1.10/0.72	1.44	1.60	-0.01

Die *N*-ständigen CH_2 - bzw. CH_3 -Protonen sind ebenfalls einem Shift in Richtung Tieffeld unterworfen, jedoch fällt dieser wegen des geringeren Einflusses von Mangan deutlich geringer aus. Das *N*-ständige Proton konnte bei allen Komplexen mit Ausnahme von **39b** im Bereich von 3.80 - 4.51 ppm registriert werden.

Insbesondere in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **37a**, **38b**, **39a** und **39b** zeigt sich, dass in Lösung mehrere Isomere dieser Komplexe vorliegen. Die Zuordnung der Signale konnte mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie durchgeführt werden, jedoch konnten die Signale den jeweiligen isomeren Komplexen wegen zu breiter Signale, insbesondere in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, nicht eindeutig zugeordnet werden. Deshalb

ALLGEMEINER TEIL

wurden im Experimentellen Teil für die ^{13}C -NMR-Daten immer Bereiche angegeben, in denen die jeweiligen Signale der verschiedenen Isomere auftreten. Die Signale für die CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppen werden zwischen 23.0 - 26.9 ppm und bei etwa 11.0 ppm detektiert. Die Signale von **37a,b** liegen mit etwa 23.0 ppm im Vergleich zu denen anderer Komplexe deutlich bei höherem Feld.

Tabelle 57: ^{13}C -NMR-Daten [ppm] von **27**, **35** und **36** in CDCl_3 sowie **37a - 39b** in $[\text{D}_6]$ -Aceton.

Verbindung	δ	δ	δ
	CH_2/CH_3	(Az- CH_2)	(Az- CH)
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_2]$ (37a)	-	22.4/23.5	-
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_2]$ (37b)	-	23.7/24.4	-
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{NH})_2]$ (38b)	23.0/25.2	38.0	
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{Et})\text{NH})_2]$ (39a)	11.2/26.2	38.2	39.8
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{Et})\text{NH})_2]$ (39b)	11.1/26.9	40.1	41.2
Aziridin (27)	-	17.7	-
2,2-Dimethylaziridin (35)	25.1	30.8	33.33
2-Ethylaziridin (36)	11.3/24.7	27.3	31.6

Die Signale von **38b** und **39a,b** erscheinen zwischen 38.0 ppm und 41.2 ppm, und sind damit gegenüber **37a,b** wegen der Substituenten deutlich tieffeldverschoben. Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **27**, **35** und **36** sind die Signale der Komplexe stark tieffeldverschoben.

In ihren IR-Spektren weisen alle u. g. Komplexe wegen der lokalen Punktgruppe C_s drei Carbonyl-Schwingungen der Rassen $2A'$ und A'' auf. Wegen der Koordination der beiden N-Donoren in *facialer* Anordnung resultieren insgesamt niedrigere Wellenzahlen für die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der Komplexe **37a - 39b** als für die der Edukte **34a,b**.

Tabelle 58: CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum [cm^{-1}] von **37a - 39b** in CH_2Cl_2 .

Verbindung	$\tilde{\nu}(\text{CO})$		
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_2]$ (37a)	2031 (A')	1935 (A')	1903 (A'')
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_2]$ (37b)	2030 (A')	1936 (A')	1904 (A'')
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{NH})_2]$ (38b)	2027 (A')	1933 (A')	1902 (A'')
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{Et})\text{NH})_2]$ (39a)	2030 (A')	1934 (A')	1901 (A'')
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{Et})\text{NH})_2]$ (39b)	2028 (A')	1934 (A')	1902 (A'')

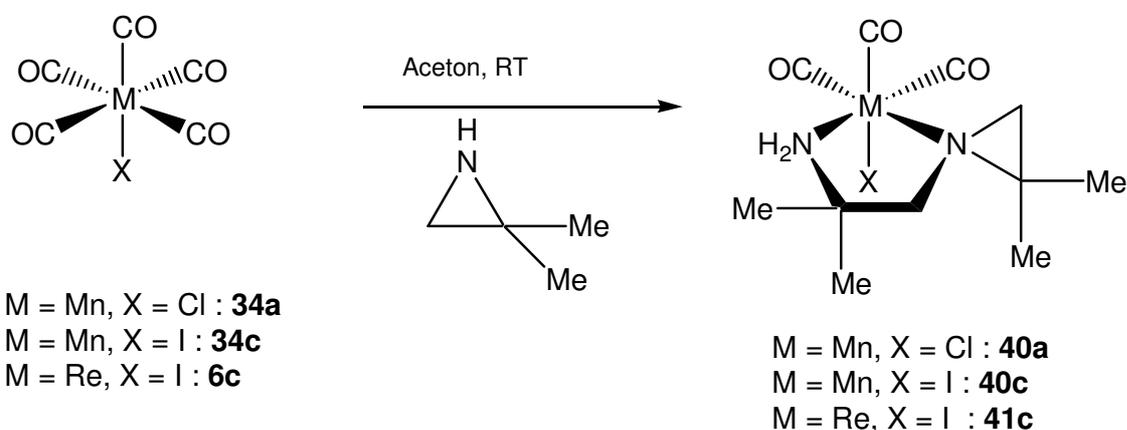
Durch die Variation der Liganden verändern sich die Lagen der Carbonyl-Banden nur marginal. Die $\nu(\text{NH})$ -Absorptionen von **37a,b** sind durch die Komplexierung um etwa 47 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben, was bedeutet, dass dadurch die NH-Bindung etwas schwächer wird. Bei den anderen Komplexen **38b** und **39a,b** tritt dagegen ein uneinheitliches Bild auf. Die $\nu(\text{NH})$ sind entweder nur geringfügig zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (**35**: 3238 cm^{-1} , **38b**: 3231 cm^{-1}) oder wie bei **39a** zu höheren.

Bei den massenspektrometrischen Untersuchungen der Komplexe **37a - 39b** konnte in keinem Fall der Molekülionenpeak detektiert werden, lediglich die Abspaltung eines Aziridin-Liganden und von ein bzw. zwei Carbonyl-Gruppen wurde registriert.

5 Ringöffnung von Bis-Aziridin-Komplexen zu 1,2-Aminoaziridinoethan-Komplexen

5.1 $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{X}\{\text{H}_2\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\}]$ (**40a,c**) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) und $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{I}\{\text{H}_2\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\}]$ (**41c**)

Bereits 1971 berichteten *Fritz* und *Hierl* über eine Verknüpfung von zwei Aziridin-Liganden an Metall-Kationen.^[101] Kurze Zeit darauf veröffentlichten auch *Beck et al.* die Darstellung von 1-(2-Aminoethyl)aziridin-Komplexen^[34], allerdings ohne Molekülstrukturen. Bei unseren Versuchen, *Bis*-Aziridin-Komplexe darzustellen, konnten wir bei der Umsetzung von 2,2-Dimethylaziridin mit **34a** zwar die strukturellen Daten des *Bis*-Aziridin-Komplexes **38a** erhalten, jedoch war der Kristall stark fehlgeordnet. Beim erneuten Versuch, die Verbindung **38a** darzustellen, wurden allerdings Kristalle von $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}\{\text{H}_2\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\}]$ (**40a**) erhalten. Bei der Synthese von **40a,c** verfährt man analog zu der von den Verbindungen **37a - 39b**.



Schema 18: Darstellung von **40a,c** und **41c** aus **34a,c** bzw. **6c**.

ALLGEMEINER TEIL

Die Synthese von **41c** wird bei höherer Temperatur durchgeführt (60 °C). Alle drei Komplexe lösen sich in polaren Lösemitteln wie Aceton und sind unter Argon beliebig lange haltbar. Werden die Verbindungen jedoch längere Zeit Licht ausgesetzt, tritt Zersetzung ein.

5.1.1 Molekülstrukturen von **40a,c** und **41c**

Durch Eindiffundieren von Pentan in Lösungen von **40a,c** und **41c** in Aceton wurden gelbe, lichtempfindliche Kristalle erhalten, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. **40a,c** und **41c** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstrukturen sind den Abb. 62 - 64 wiedergegeben.

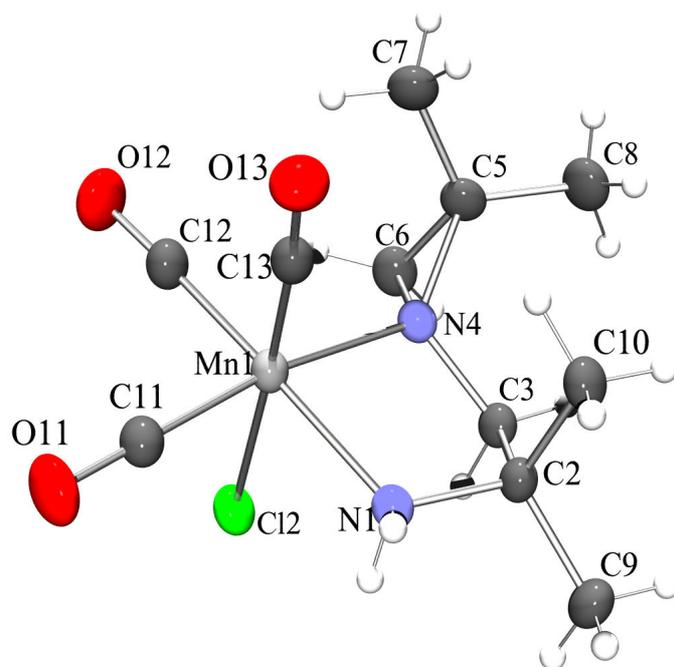


Abbildung 62: Molekülstruktur von **40a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Mn(1)-C(11) 1.792(2), Mn(1)-C(12) 1.800(3), Mn(1)-C(13) 1.792(2), Mn(1)-N(1) 2.065(2), Mn(1)-N(4) 2.1329(19), Mn(1)-Cl(2) 2.4103(8), N(1)-C(2) 1.499(3), C(2)-C(3) 1.521(3), C(3)-N(4) 1.481(3), N(4)-C(6) 1.490(3), N(4)-C(5) 1.523(3); C(11)-Mn(1)-C(12) 88.36(11), C(11)-Mn(1)-C(13) 87.36(10), C(12)-Mn(1)-C(13) 90.37(11), C(11)-Mn(1)-Cl(2) 89.31(8), N(1)-Mn(1)-C(11) 92.52(10), N(1)-Mn(1)-Cl(2) 86.12(6), N(1)-Mn(1)-C(13) 93.72(10), N(4)-Mn(1)-C(12) 97.91(9), N(4)-Mn(1)-C(13) 98.55(9), N(1)-Mn(1)-N(4) 80.80(7), N(1)-C(2)-C(3) 104.88(17), N(4)-C(3)-C(2) 109.65(17), C(6)-N(4)-C(5) 58.31(15).

ALLGEMEINER TEIL

Das Mangan(I)-Zentralatom in **40a** ist nach wie vor verzerrt-oktaedrisch von den Liganden umgeben. Die Bindung von Mangan zum Stickstoffatom N(4) des intakten Aziridin-Rings ist deutlich länger als die Mn(1)-N(1)-Bindung (Mn(1)-N(1) 2.065(2), Mn(1)-N(4) 2.1329(19)), was zur Folge hat, dass sich die beiden Winkel N(4)-Mn(1)-C(13) und N(4)-Mn(1)-C(12), vermutlich wegen des sterischen Raumbedarfs des Aziridins, auf etwa 98.0° vergrößern. Die anderen Winkel C-Mn-C bzw. N-Mn-C sind hingegen auf ca. 88.0° verkleinert. Die beiden N-Mn-Cl-Winkel sind mit 84.72(5) und 86.12(6)° ebenfalls stark verkleinert. Die ringseitigen N-C- bzw. C-C-Abstände sowie die Winkel im Aziridin-Ring selbst sind vergleichbar mit denen der *Bis*-Aziridin-Komplexe **37a** - **39b**. Die Mn-CO-Abstände sind mit ca. 1.80 Å alle nahezu gleich lang, d. h. ein Aziridin- und ein primärer Amin-Ligand besitzen hier vergleichbare σ -Donor-Eigenschaften. Der fünfgliedrige Chelatring liegt in der *Twist*-Form vor.

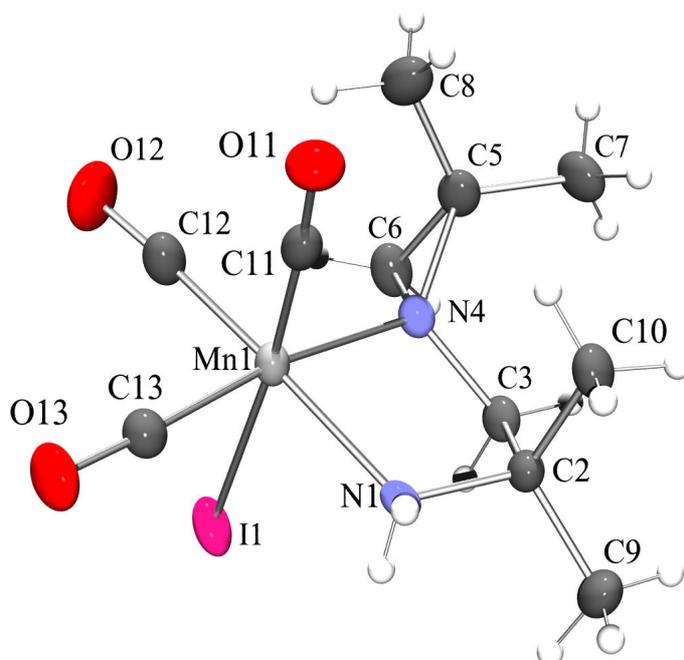


Abbildung 63: Molekülstruktur von **40c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Mn(1)-C(11) 1.787(4), Mn(1)-C(12) 1.797(4), Mn(1)-C(13) 1.798(4), Mn(1)-N(1) 2.074(3), Mn(1)-N(4) 2.138(3), Mn(1)-I(1) 2.7570(8), N(1)-C(2) 1.499(4), C(2)-C(3) 1.522(5), C(3)-N(4) 1.488(5), N(4)-C(6) 1.487(3), N(4)-C(5) 1.529(5); C(11)-Mn(1)-C(12) 89.76(18), C(11)-Mn(1)-C(13) 86.90(17), C(12)-Mn(1)-C(13) 88.85(16), C(13)-Mn(1)-I(1) 86.39(12), N(1)-Mn(1)-C(11) 94.07(15), N(1)-Mn(1)-I(1) 88.22(10), N(1)-Mn(1)-C(13) 93.25(15), N(4)-Mn(1)-C(12) 98.71(15), N(4)-Mn(1)-C(11) 97.69(14), N(1)-Mn(1)-N(4) 80.71(11), N(1)-C(2)-C(3) 105.0(3), N(4)-C(3)-C(2) 110.2(3), C(6)-N(4)-C(5) 58.32(15).

ALLGEMEINER TEIL

Wie in **40a** ist das Metallatom in **40c** ebenfalls verzerrt-oktaedrisch von den Liganden umgeben. Die Mangan-CO-Abstände sind mit etwa 1.80 Å alle nahezu gleich. Lediglich der zum Iod transständige Mangan-CO-Abstand ist wegen der guten σ -Donor-Eigenschaften von Iod etwas kürzer. Allerdings sind die Unterschiede zur Verbindung **40a** sehr klein. Wiederum ist die Bindung des Mangans zum Stickstoffatom des intakten Aziridin-Rings deutlich länger als die zum primären Amin (Mn(1)-N(1) 2.074(3), Mn(1)-N(4) 2.138(3)). Dies hat zur Folge, dass sich die Winkel N(4)-Mn(1)-C(12) und N(4)-Mn(1)-C(11) auf 98.71(15)° und 97.69(14)° vergrößern. Auch der Fünf-Ring von **40c** liegt in der *Twist*-Konformation vor. Die N-Mn-X-Winkel sind wie bei **40a** stark verkleinert. Der Mn-Iod-Abstand beträgt etwa 2.75 Å. Letztlich lässt sich sagen, dass die strukturellen Unterschiede zwischen den beiden besprochenen Verbindungen äußerst gering sind und dass der Ersatz von Chlor durch Iod fast keine Auswirkungen hat.

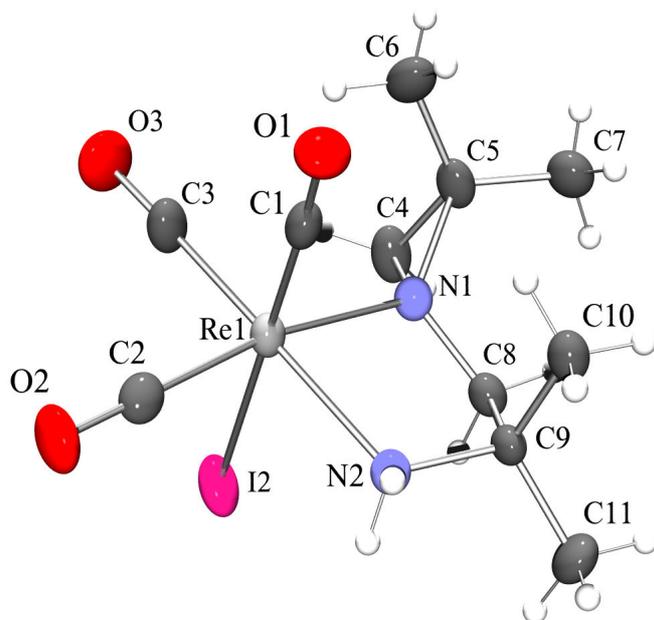
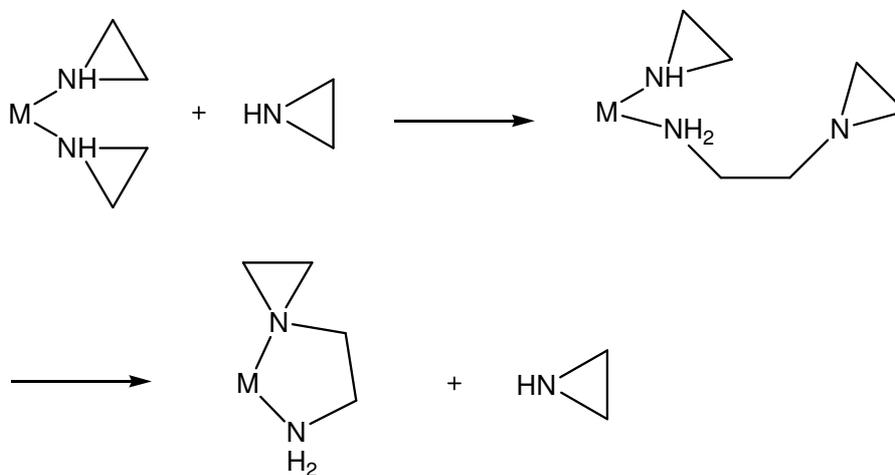


Abbildung 64: Molekülstruktur von **41c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Re(1)-C(1) 1.900(8), Re(1)-C(2) 1.902(8), Re(1)-C(3) 1.892(8), Re(1)-N(1) 2.190(6), Re(1)-N(2) 2.258(6), Re(1)-I(1) 2.8194(8), N(1)-C(8) 1.467(9), C(8)-C(9) 1.525(10), N(2)-C(9) 1.524(8), N(1)-C(4) 1.501(9), N(1)-C(5) 1.549(10); C(1)-Re(1)-C(2) 88.9(3), C(1)-Re(1)-C(3) 89.8(4), C(2)-Re(1)-C(3) 87.0(3), C(2)-Re(1)-I(2) 89.7(2), N(1)-Re(1)-C(1) 97.4(3), N(1)-Re(1)-I(2) 83.83(16), N(1)-Re(1)-C(3) 100.9(3), N(2)-Re(1)-C(1) 93.8(3), N(2)-Re(1)-C(2) 94.9(3), N(2)-Re(1)-N(1) 76.8(11), N(2)-C(9)-C(8) 104.7(6), N(1)-C(8)-C(9) 111.2(6), C(4)-N(1)-C(5) 58.7(5).

Wie bei den beiden Mangan-Verbindungen **40a,c** ist die Koordinationssphäre um das zentrale Rhenium(I) wieder verzerrt-oktaedrisch. Die Re-C-Bindungen sind erwartungsgemäß mit ca. 1.90 Å deutlich länger als die Mn-C-Abstände mit etwa 1.80 Å. Im Gegensatz zu **40a,c** ist die Bindung vom Rhenium zum intakten Aziridin-Ring um ca. 0.06 Å deutlich kürzer als die vom Rhenium zum primären Amin. Anhand der Winkel erkennt man, dass das Oktaeder deutlich stärker deformiert ist (z.B. N(1)-Re(1)-C(3) 100.9(3)°, N(1)-Re(1)-C(1) 97.4(3)°) als bei den analogen Mangan-Verbindungen. Dies zeigt sich insbesondere auch am Winkel N(1)-Re(1)-N(2) = 76.8(11)°, denn bei den Mangan-Verbindungen treten Winkel von etwa 80.8° auf. Desweiteren ist der N(1)-Re(1)-I(2)-Winkel mit 83.83(16)° kleiner als der bei **40a,c**.

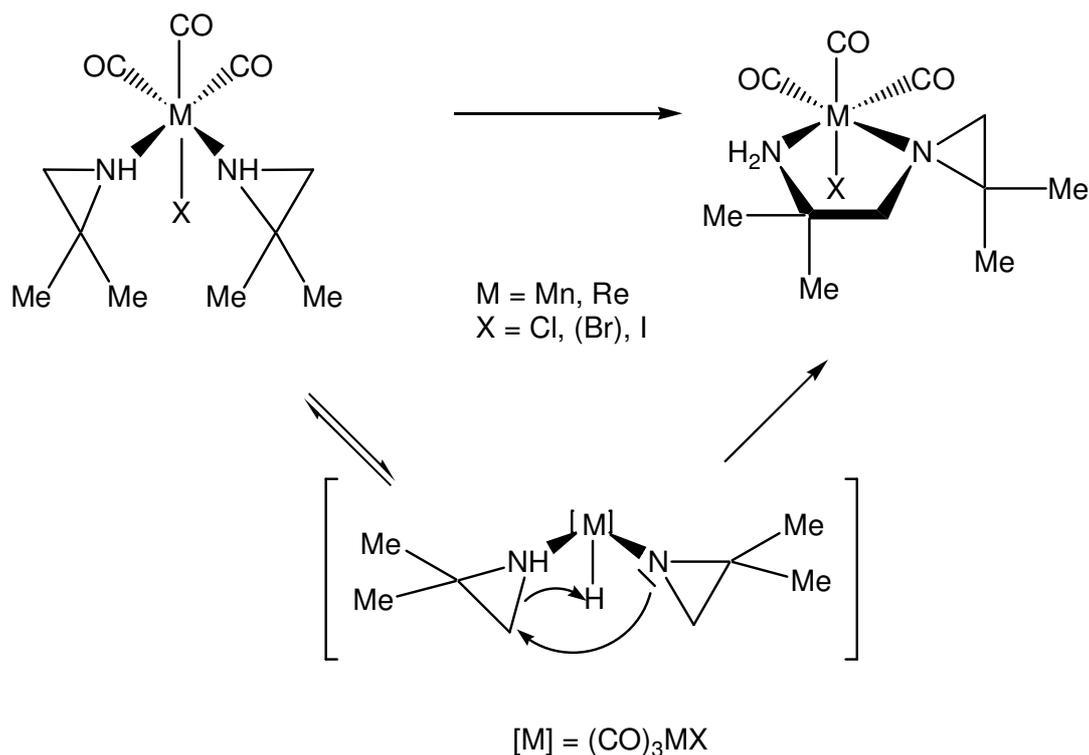
5.1.2 Mögliche Mechanismen zur Bildung der Komplexe **40a,c** und **41c**

Beck et al. postulierten bereits 1973 einen Mechanismus zur Bildung der von ihnen dargestellten (2-Aminoethyl)aziridin-Komplexe. Sie nahmen an, dass ein koordiniertes Aziridin von dem nucleophilen Stickstoff eines freien Aziridins angegriffen wird und unter Ringöffnung und Protonenwanderung 1-Amino-2-Aziridino-Ethan entsteht, welches über die Aminogruppe an das Metall koordiniert ist.^[34]



Schema 19: Von *Beck et al.* postulierter Mechanismus zur sog. Aziridin-Insertion.^[34]

In unseren Versuchen zeigte sich aber, dass **40a,c** und **41c** auch durch Verwendung stöchiometrischer Mengen an Aziridin ebenfalls quantitativ gebildet werden. Wir folgern daraus, dass die Reaktion direkt am Metallzentrum über ein Hydrido-Amido-Intermediat ablaufen könnte, wobei eine oxidative Addition angenommen wird (Oxidative Addition, siehe Schema 20).



Schema 20: Möglicher Mechanismus zur Bildung von **40a,c** und **41c** über ein Hydrido-Amido-Intermediat.

5.1.3 Spektroskopische Charakterisierung von **40a,c** und **41c**

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Mangan-Komplexe **40a,c** werden wieder sehr breite Signale registriert. Die Signale der CH_3 -Protonen werden zwischen 1.43 und 1.55 ppm für **40a** gefunden, d. h. auch in diesem Fall treten mehrere Isomere von **40a** auf. Dies zeigt sich auch bei den Az- CH_2 -Protonen, die bei 1.74 und 2.02 ppm auftreten. Die N- CH_2 -Protonen des Fünf-Ringes werden für **40a** bei 1.74 und 2.35 ppm detektiert. Die Lage der jeweiligen Protonen konnte mittels 2D-NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden. Das Spektrum von **40c** zeigt für die verschiedenen Protonen jeweils ein Signal für die CH_3 -Protonen bei 2.18 und 1.45 ppm, für die N- CH_2 -Protonen bei 2.18 ppm und für die Az- CH_2 -Protonen bei 2.23 ppm. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **41c** war lediglich ersichtlich, dass eine Mischung aus der Vorstufe von **41c** (*Bis*-Aziridin) sowie mehrere Isomere von **41c** vorlagen. Eine eindeutige Zuordnung der Signale war nicht möglich.

Durch weitere Anwendung von 2D-NMR-spektroskopischen Methoden konnte bestimmt werden, dass für **40a** drei verschiedene isomere Verbindungen vorlagen. Die CH_3 -Gruppen von **40a,c** wurden im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zwischen etwa 22.3 und 25.0 ppm detektiert. Die Az- CH_2 -Gruppe wurde von **40a** im Bereich von 35.3 und

ALLGEMEINER TEIL

35.9 ppm, von **40c** bei 32.6 ppm detektiert. Die Signale für die N-CH₂-Gruppe konnte in beiden Fällen bei etwa 37.3 ppm registriert werden.

Alle Verbindungen besitzen die Punktgruppe *C*₁, was zur Folge hat, dass in den IR-Spektren drei Carbonyl-Schwingung der Rasse *A* auftreten. Durch die Koordination über die beiden Stickstoff-Atome treten die Schwingungen bei niedrigeren Wellenzahlen auf.

Tabelle 59: CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum [cm⁻¹] von **40a,c** und **41c** in CH₂Cl₂.

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO) cm ⁻¹		
40a	2029 (A)	1933 (A)	1903 (A)
40c	2023 (A)	1931 (A)	1902 (A)
41c	2024 (A)	1916 (A)	1888 (A)

40a: [Mn(CO)₃Cl(H₂NMe₂CH₂(CH₂CMe₂NH))], **40c:** [Mn(CO)₃Br(H₂NMe₂CH₂(CH₂CMe₂NH))], **41c:** [Re(CO)₃I(H₂NMe₂CH₂(CH₂CMe₂N))].

Aus Tabelle 59 ist ersichtlich, dass im IR-Spektrum der Unterschied der Banden von **40a,c** und **41c** im Vergleich zu den *Bis*-Aziridin-Komplexen nur unwesentlich ist. Dies bedeutet, dass eine Unterscheidung der beiden isomeren Komplextypen über die ν (CO)-Absorptionen nicht möglich ist. Außerdem treten bei **40a,c** und **41c** für die NH-Schwingungen zwei Banden (eine bei etwa 3230 cm⁻¹, die andere bei ca. 3140 cm⁻¹) auf. Für **41c** werden drei NH-Banden, bei 3278 cm⁻¹, 3209 cm⁻¹ und 3132 cm⁻¹) detektiert, wobei die mittlere dem *Bis*-Aziridin-Edukt zuzuordnen ist.

In den Massenspektren von **40a,c** konnte der Molekülionenpeak nicht detektiert werden, lediglich die Abspaltung von Carbonyl-Fragmenten.

Bei **41c** hingegen war es möglich, neben dem Molekülionenpeak auch die Abspaltung von CO-Liganden zu detektieren. Eine Abspaltung des am Komplex gebundenen Az-Liganden wurde dagegen nicht detektiert.

Experimenteller Teil

1 Allgemeines

1.1 Analytik

¹H-NMR-Spektren: Jeol Eclipse 270, Jeol Eclipse 400, Jeol EX 400. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm, bezogen auf das als internen Standard verwendete Lösungsmittel (CDCl₃: 7.24; CD₂Cl₂: 5.32; [D₆]-Aceton: 2.04; [D₈]-THF: 1.73, 3.58). Kopplungskonstanten nJ über n Bindungen werden in Hz angegeben. Die Signalmultiplizität wird mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett) und m (Multipllett) sowie die Signalgestalt bei Bedarf als br (breit) beschrieben.

¹³C-NMR-Spektren: Jeol Eclipse 270, Jeol Eclipse 400, Jeol EX 400. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm, bezogen auf das als internen Standard verwendete Lösungsmittel (CDCl₃: 77.0; CD₂Cl₂: 53.5; [D₆]-Aceton: 29.8, 206.3, [D₈]-THF: 25.5, 67.7).

Massen-Spektren: Finnigan MAT 90, Jeol MStation JMS 700. Die Aufnahme der Proben erfolgte mittels Direktinsertation, gemessen wurde bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV. Außerdem wurden FAB-Spektren in einer Argon-Matrix aufgenommen. Detektionsmodus: positive Ionen.

IR-Spektren: Nicolet 520 FT-IR-Spektrometer, Perkin Elmer Spectrum One FT-IR. Die Substanzen wurden als KBr-Presslinge und in Dichlormethan gemessen. Die Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ der Absorptionsbanden werden in cm⁻¹, die Bandenintensitäten mit sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w) angegeben.

UV/VIS-Spektren: PERKIN-ELMER Lambda 16. Die Messungen erfolgten in Standardquarzglasküvetten bei Raumtemperatur. Angegeben werden das verwendete Lösungsmittel, die Wellenlängen λ der Absorptionsmaxima in nm sowie die zugehörigen dekadischen Logarithmen der Extinktionskoeffizienten ϵ .

Analytische Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ der Schichtdicke 1.0 mm (MERCK).

EXPERIMENTELLER TEIL

Säulenchromatographie: Kieselgel 60 mesh 70-230 (MERCK).

Schmelzpunkte: Büchi 510. Die erhaltenen Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

Elementaranalysen: Heraeus Elementar Vario El. Untersucht wurde in den meisten Fällen der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt.

Röntgenstrukturanalysen: Nonius Kappa CCD mit Drehanodengenerator.

Siemens SMART Area-detector.

Nonius Mach 3.

Spellman DF4 Series, Stoe IPDS.

1.2 Allgemeine 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 Schutzgas abgefüllt.

Zur Entfernung von Wasserspuren im Argon (Reinheitsgrad 4.8, Fa. Linde) wurde das Gas durch eine Säule mit Molekularsieb (4 Å) geleitet, welches vorher bei 350 °C im Vakuum ausgeheizt wurde. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden absolutiert und unter Argon aufbewahrt.^[102] Die Trennung der Phasen bei heterogenen Reaktionsgemischen erfolgte durch längeres Stehenlassen, durch Abpipettieren der überstehenden Lösung unter Argon oder durch Abfiltrieren des Feststoffes über eine Schlenkfritte unter Argon.

Alle Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzte Menge der Rhenium(I)- bzw. Mangan(I)- oder Gold(I)-Komponente und wurden nicht optimiert.

1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:

Aziridin^[103], 2-Phenylaziridin^[104], 4-Chloro-nitrosobenzol^[105], 4-Bromo-nitrosobenzol^[105], 2,6-Dibromo-nitrosobenzol^[106], 2,6-Dichloro-nitrosobenzol^[106], 4-Bromo-2,6-dichloro-nitrosobenzol^[106], 2,6-Dibromo-4-chloro-nitrosobenzol^[106], $\text{ClRe}(\text{CO})_5$ ^[107], $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ ^[107], $\text{IRe}(\text{CO})_5$ ^[107], $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ ^[108], $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ ^[108], $\text{Re}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ ^[109], $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ ^[110], und *Bis[trans { μ_2 -O(η^2 -N,O)-2-aminophenylmethoxy}-tricarboxylrhenium(I)]*^[111]. Die Verbindungen 2,2-Dimethylaziridin, 2-Ethylaziridin $\text{IMn}(\text{CO})_5$ stammen aus dem eigenen Arbeitskreis. Alle nicht näher beschriebenen Chemikalien wurden von den Firmen Aldrich, Acros, Fluka, Merck und Strem käuflich erworben. Soweit nicht anders angegeben, wurden sie ohne weitere Reinigung verwendet.

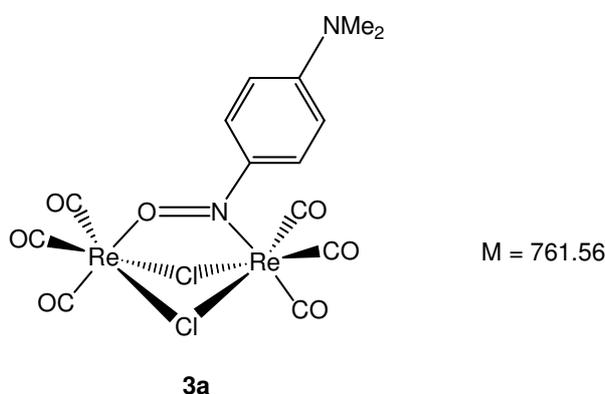
EXPERIMENTELLER TEIL

2 Sterisch ungehinderte zweikernige Nitrosoaryl-Komplexe

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1:

Zwei Äquivalente des entsprechenden Halogeno-Komplexes werden in Toluol suspendiert, mit einem Äquivalent der jeweiligen Nitrosoverbindung versetzt und 2 h auf 100 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. erfolgt die Reinigung des Rohproduktes säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan.

2.1 μ_2 -(η^2 -NO-4-Nitroso-*N,N*-dimethylanilin)-bis[μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (**3a**)



143 mg (0.396 mmol) Pentacarbonyl(chloro)rhenium(I) (**1a**) in 20 ml Dichlormethan.
29.7 mg (0.198 mmol) 4-Nitroso-*N,N*-dimethylanilin.

Ausbeute: 145 mg (0.190 mmol, 96 %), blau-rote dichroitische Kristalle.

Schmelzpunkt: 205 - 207 °C.

¹H-NMR: (399.78 MHz, [D₈]-THF) δ = 3.54 (s, 3 H, N-CH₃), 3.55 (s, 3 H, N-CH₃), 7.24 (dd, 1 H, ³J = 10.16 Hz, ⁴J = 2.64 Hz, CH_{arom.}), 7.41 (dd, 1 H, ³J = 10.27 Hz, ⁴J = 2.75 Hz, CH_{arom.}), 8.02 (dd, 1 H, ³J = 10.22 Hz, ⁴J = 2.64 Hz, CH_{arom.}), 8.51 (dd, 1 H, ³J = 10.22 Hz, ⁴J = 2.64 Hz, CH_{arom.}).

¹³C-NMR: (100.53 MHz, [D₈]-THF) δ = 43.1 (N-CH₃), 118.0 (CH_{arom.}), 119.2 (CH_{arom.}), 128.2 (CH_{arom.}), 139.4 (CH_{arom.}), 160.9 (N-C_q), 161.6 (ON-C_q), 191.8 (C_q, Carbonyl), 192.0 (C_q, Carbonyl), 195.3 (C_q, Carbonyl), 198.4 (C_q, Carbonyl).

EXPERIMENTELLER TEIL

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3099 cm^{-1} (w), 2938 (w), 2857 (w), 2733 (w), 2040 (vs), 2021 (vs), 1904 (vs), 1604 (s), 1561 (w), 1457 (w), 1394 (s), 1331 (s), 1310 (s), 1171 (vs), 1130 (m), 1055 (w), 931 (w), 879 (w), 834 (m), 741 (s), 644 (w), 633 (w), 617 (w), 565 (w), 518 (w), 493 (w), 466 (w), 399 (w).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ = 2041 cm^{-1} (s), 2024 (vs), 1946 (m), 1917 (s).

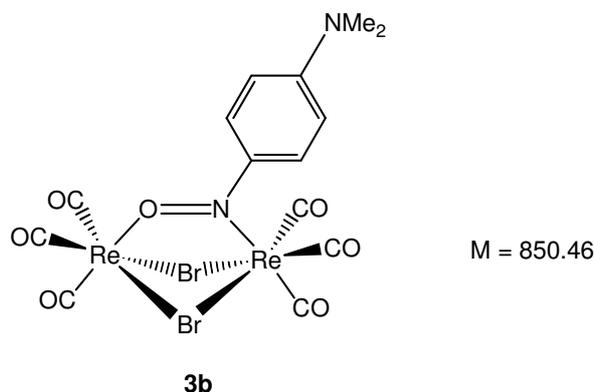
UV/Vis: (CHCl_3) λ_{max} ($\log \epsilon$) = 265 nm (10638), 364 (3449), 617 (32570).

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) [$\text{M}^+ - 6 \text{CO}$].

Ber. (%): C: 22.08 H: 1.32 N: 3.68.

Gef. (%): C: 22.85 H: 1.49 N: 3.63.

2.2 μ_2 -(η^2 -NO-4-Nitroso-*N,N*-dimethylanilin)-bis[μ -bromo-tricarbonyl-rhenium(I)] (**3b**)



137 mg (0.337 mmol) Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (**1b**) in 20 ml Toluol.

25.4 mg (0.169 mmol) 4-Nitroso-*N,N*-dimethylanilin.

Ausbeute: 87.7 mg (0.103 mmol, 61 %), blau-rote dichroitische Kristalle.

Schmelzpunkt: 208 - 210 °C.

$^1\text{H-NMR}$: (399.78 MHz, CD_2Cl_2) δ = 3.39 (s, 3 H, N- CH_3), 3.41 (s, 3 H, N- CH_3), 6.96 (d, 1 H, $^3J = 9.87$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.04 (d, 1 H, $^3J = 10.11$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.01 (d, 1 H, $^3J = 9.91$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.63 (d, 1 H, $^3J = 10.31$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

EXPERIMENTELLER TEIL

^{13}C -NMR: (100.53 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 42.7$ (N- CH_3), 115.37 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 117.4 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 127.7 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 139.5 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 159.5 (N- C_q), 162.4 (ON- C_q), 190.1 (C_q , Carbonyl), 194.1 (C_q , Carbonyl).

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 2960$ cm^{-1} (s), 2923 (s), 2857 (s), 2038 (m), 2022 (vs), 1907 (vs), 1605 (s), 1560 (w), 1466 (m), 1458 (m), 1393 (m), 1327 (m), 1308 (m), 1296 (m), 1263 (m), 1172 (vs), 1131 (m), 1104 (m), 1060 (w), 1024 (w), 932 (w), 878 (w), 832 (m), 804 (m), 740 (m), 628 (m), 564 (m), 515 (m), 493 (m), 464 (m), 398 (m), 326 (m), 302 (m).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu} = 2041$ cm^{-1} (s), 2023 (vs), 1947 (m), 1917 (s).

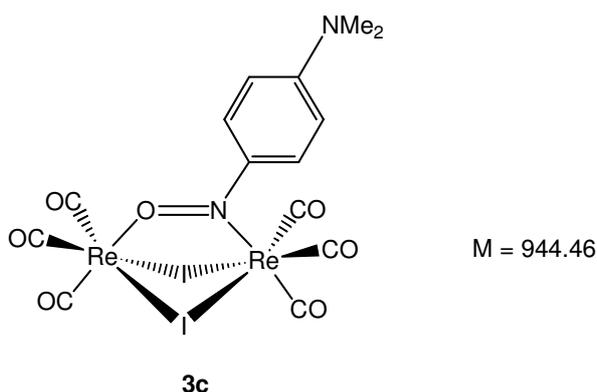
UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ) = 269 nm (9674), 359 (2527), 610 (30195).

MS(DEI): m/z (%) = 849.8 (10) [M^+], 765.7 (5) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 737.8 (11) [$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$], 709.8 (7) [$\text{M}^+ - 5 \text{CO}$], 681.8 (7) [$\text{M}^+ - 6 \text{CO}$].

Ber. (%): C: 19.77 H: 1.17 N: 3.29.

Gef. (%): C: 20.31 H: 1.24 N: 3.18.

2.3 μ_2 -(η^2 -NO-4-Nitroso-*N,N*-dimethylanilin)-bis[μ -iodo-tricarbonyl-rhenium(I)] (**3c**)



123 mg (0.272 mmol) Pentacarbonyl(iodo)rhenium(I) (**1c**) in 20 ml Toluol.

20.4 mg (0.136 mmol) 4-Nitroso-*N,N*-dimethylanilin.

Ausbeute: 99.5 mg (0.105 mmol, 78 %), blau-rote dichroitische Kristalle.

Schmelzpunkt: 210 - 212 °C.

EXPERIMENTELLER TEIL

$^1\text{H-NMR}$: (399.78 MHz, CD_2Cl_2 , $-80\text{ }^\circ\text{C}$) δ = 3.31 (s, 6 H, N- CH_3), 6.95 (dd, 1 H, 3J = 10.44 Hz, 4J = 2.75 Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.02 (dd, 1 H, 3J = 10.11 Hz, 4J = 2.42, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.90 (dd, 1 H, 3J = 10.41 Hz, 4J = 2.73 Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.53 (dd, 1 H, 3J = 10,11 Hz, 4J = 2,31 Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.53 MHz, CD_2Cl_2 , $-80\text{ }^\circ\text{C}$) δ = 42.7 (N- CH_3), 42.8 (N- CH_3), 114.6 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 116.4 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 127.0 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 138.4 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 158.0 (N- C_q), 161.3 (ON- C_q), 187.6 (C_q , Carbonyl), 188.5 (C_q , Carbonyl), 192.6 (C_q , Carbonyl), 197.5 (C_q , Carbonyl).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 2925 cm^{-1} (w), 2859 (w), 2034 (s), 2020 (vs), 1907 (vs), 1602 (m), 1558 (w), 1454 (w), 1392 (w), 1319 (w), 1295 (w), 1170 (m), 1132 (w), 927 (w), 872 (w), 831 (w), 741 (w), 631 (w), 559 (w), 513 (w), 488 (w).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ = 2037 cm^{-1} (m), 2021 (vs), 1947 (m), 1919 (s).

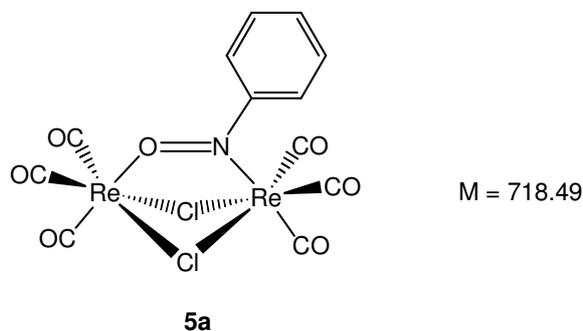
UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\log \epsilon$) = 274 nm (11562), 297 (10930), 362 (4082), 624 (35553), 653 (34036).

MS(DEI): m/z (%) = 944.0 (100) [M^+], 860.1 (26) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 804.0 (73) [$\text{M}^+ - 5 \text{CO}$].

Ber. (%): C: 17.78 H: 1.06 N: 2.96.

Gef. (%): C: 17.91 H: 1.06 N: 2.91.

2.4 μ_2 -(η^2 -NO-Nitrosobenzol)-bis[μ -Chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (**5a**)



136 mg (0.386 mmol) Pentacarbonyl(chloro)rhenium(I) (**1a**) in 20 ml Toluol.

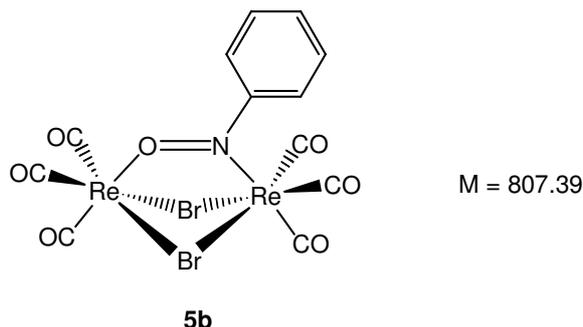
20.6 mg (0.193 mmol) Nitrosobenzol.

EXPERIMENTELLER TEIL

Ausbeute:	55.1 mg (0.077 mmol, 40 %), grün-violette Kristalle.		
Schmelzpunkt:	Zers. > 190 °C.		
¹ H-NMR:	(399.78 MHz, CD ₂ Cl ₂) δ = 7.57 (d, 1 H, ³ J = 8.99 Hz, CH _{arom.}), 7.59 (d, 1 H, ³ J = 8.99 Hz, CH _{arom.}), 8.05 (t, 1 H, ³ J = 7.47 Hz, CH _{arom.}), 8.21 (d, 1 H, ³ J = 7.91 Hz, CH _{arom.}), 8.21 (d, 1 H, ³ J = 7.91 Hz, CH _{arom.}), 8.22 (d, 1 H, ³ J = 8.99 Hz, CH _{arom.}).		
¹³ C-NMR:	(100.53 MHz, CD ₂ Cl ₂) δ = 126.0 (CH _{arom.}), 131.0 (CH _{arom.}), 138.3 (CH _{arom.}), 170.3 (ON-C _q), 187.7 (C _q , Carbonyl), 193.1 (C _q , Carbonyl).		
IR:	(KBr) $\tilde{\nu}$ = 2967 cm ⁻¹ (m), 2923 (m), 2857 (w), 2062 (s), 2029 (vs), 1993 (vs), 1958 (s), 1938 (s), 1916 (vs), 1580 (m), 1456 (m), 1415 (w), 1379 (w), 1311 (w), 1262 (s), 1191 (w), 1141 (s), 1099 (s), 1023 (s), 995 (m), 888 (m), 803 (s), 779 (m), 704 (w), 666 (m), 629 (m), 541 (w), 491 (m), 456 (m), 437 (m), 408 (m), 302 (w).		
IR:	(CH ₂ Cl ₂) $\tilde{\nu}$ = 2067 cm ⁻¹ (w), 2024 (vs), 1988 (w), 1945 (m).		
UV/Vis:	(CHCl ₃) λ _{max} (log ε) = 322 nm (65876), 505 (149192), 709 (64008).		
MS(DEI):	m/z (%) = 718.7 (72) [M ⁺], 634.8 (96) [M ⁺ -3 CO], 606.7 (23) [M ⁺ -4 CO], 578.7 (71) [M ⁺ -5 CO], 550.8 (100) [M ⁺ -6 CO].		
Ber. (%):	C: 20.06	H: 0.70	N: 1.95.
Gef. (%):	C: 20.18	H: 0.65	N: 1.91.

EXPERIMENTELLER TEIL

2.5 μ_2 -(η^2 -NO-Nitrosobenzol)-bis[μ -bromo-tricarbonyl-rhenium(I)] (**5b**)



258 mg (0.635 mmol) Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (**1b**) in 20 ml Toluol.
34.0 mg (0.317 mmol) Nitrosobenzol.

Ausbeute: 98.1 mg (0.122 mmol, 38 %), grün-violette Kristalle.

Schmelzpunkt: Zers. > 180 °C.

$^1\text{H-NMR}$: (399.78 MHz, CDCl_3) δ = 7.59 (t, 2 H, 3J = 7.47 Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.01 (t, 1 H, 3J = 7.48 Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.21 (d, 2 H, 3J = 8.80 Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.53 MHz, CDCl_3) δ = 125.6 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 130.8 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 137.4 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 171.1 (ON- C_q), 186.9 (C_q , Carbonyl), 192.1 (C_q , Carbonyl).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 2924 cm^{-1} (m), 2853 (w), 2055 (s), 2032 (s), 1996 (s), 1956 (vs), 1936 (vs), 1917 (vs), 1626 (w), 1580 (m), 1456 (m), 1377 (w), 1311 (w), 1263 (w), 1297 (w), 1190 (s), 1138 (m), 1100 (w), 994 (w), 881 (m), 777 (w), 705 (w), 667 (w), 540 (w), 488 (w), 454 (w), 435 (w), 409 (w).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ = 2066 cm^{-1} (m), 2024 (vs), 1988 (m), 1945 (s).

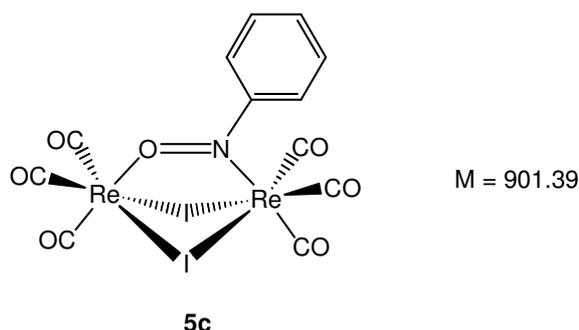
UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\log \epsilon$) = 333 nm (4289), 501 (14639), 706 (6228).

MS(DEI): m/z (%) = 807.0 (64) [M^+], 779.0 (3) [$\text{M}^+ - 1 \text{ CO}$], 723.0 (100) [$\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$], 695.0 (28) [$\text{M}^+ - 4 \text{ CO}$], 667.0 (62) [$\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$], 639.0 (98) [$\text{M}^+ - 6 \text{ CO}$].

Ber. (%):	C: 17.83	H: 0.62	N: 1.73.
Gef. (%):	C: 18.44	H: 0.63	N: 1.78.

EXPERIMENTELLER TEIL

2.6 μ_2 -(η^2 -NO-Nitrosobenzol)-bis[μ -iodo-tricarbonyl-rhenium(I)] (**5c**)



208 mg (0.460 mmol) Pentacarbonyl(iodo)rhenium(I) (**1c**) in 20 ml Toluol.

24.6 mg (0.230 mmol) Nitrosobenzol.

Ausbeute: 87.5 mg (0.097 mmol, 42 %), grün-violette Kristalle.

Schmelzpunkt: Zers. > 170 °C.

$^1\text{H-NMR}$: (399.78 MHz, CDCl_3) δ = 7.52 (t, 2 H, 3J = 7.48 Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.95 (t, 1 H, 3J = 7.48 Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.17 (d, 2 H, 3J = 7.92 Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.53 MHz, CDCl_3) δ = 124.2 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 130.9 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 135.9 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 172.7 (ON- C_q), 182.8 (C_q , Carbonyl), 185.8 (C_q , Carbonyl), 190.3 (C_q , Carbonyl).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3070 cm^{-1} (w), 2924 (m), 2853 (m), 2424 (w), 2067 (m), 2058 (m), 2022 (vs), 1986 (s), 1960 (s), 1925 (vs), 1910 (s), 1622 (w), 1581 (w), 1484 (w), 1475 (w), 1456 (w), 1443 (w), 1377 (w), 1300 (w), 1262 (w), 1211 (w), 1197 (w), 1163 (w), 1147 (m), 1135 (w), 1100 (w), 1074 (w), 1024 (w), 998 (w), 971 (w), 953 (w), 924 (w), 885 (w), 860 (w), 821 (w), 800 (w), 771 (w), 702 (w), 688 (w), 669 (w), 615 (w), 595 (w), 547 (w).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ = 2061 cm^{-1} (m), 2022 (vs), 1987 (m), 1946 (m).

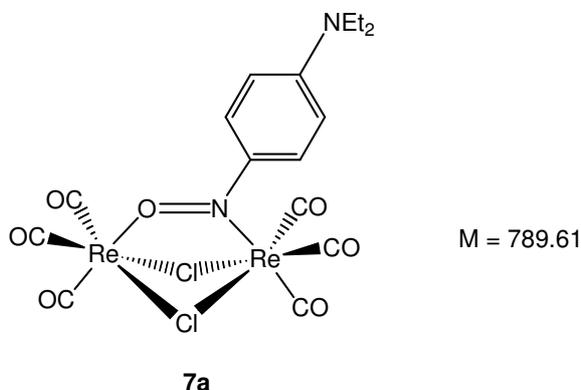
UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ) = 332 nm (3910), 497 (3608), 734 (1416).

MS(DEI): m/z (%) = 901.0 (71) [M^+], 873 (6) [$\text{M}^+ - 1 \text{ CO}$], 817.0 (100) [$\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$], 789.0 (20) [$\text{M}^+ - 4 \text{ CO}$], 761.0 (47) [$\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$], 733.0 (79) [$\text{M}^+ - 6 \text{ CO}$].

EXPERIMENTELLER TEIL

Ber. (%):	C: 15.97	H: 0.56	N: 1.55.
Gef. (%):	C: 15.02	H: 0.35	N: 0.92.

2.7 μ_2 -(η^2 -NO-4-Nitroso-*N,N*-diethylanilin)-bis[μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (**7a**)



141 mg (0.389 mmol) Pentacarbonyl(chloro)rhenium(I) (**1a**) in 20 ml Toluol.
 34.7 mg (0.195 mmol) 4-Nitroso-*N,N*-diethylanilin.

Ausbeute: 102 mg (0.130 mmol, 64 %), blau-grüne dichroitische Kristalle.

Schmelzpunkt: 217 - 220 °C.

¹H-NMR: (399.78 MHz, CD₂Cl₂) δ = 1.42 (t, 3 H, ³J = 7.28 Hz, CH₃), 1.44 (t, 3 H, ³J = 7.28 Hz, CH₃), 3.74 (q, 2 H, ³J = 7.24 Hz, N-CH₂), 3.73 (q, 2 H, ³J = 7.24 Hz, N-CH₂), 6.94 (dd, 1 H, ³J = 10.11 Hz, ⁴J = 2.84 Hz, CH_{arom.}), 7.02 (dd, 1 H, ³J = 10.11 Hz, ⁴J = 2.84 Hz, CH_{arom.}), 8.03 (dd, 1 H, ³J = 10.11 Hz, ⁴J = 2.64 Hz, CH_{arom.}), 8.57 (dd, 1 H, ³J = 10.11 Hz, ⁴J = 2.64 Hz, CH_{arom.}).

¹³C-NMR: (100.53 MHz, CD₂Cl₂) δ = 29.8 (CH₃), 48.3 (N-CH₂), 115.6 (CH_{arom.}), 117.6 (CH_{arom.}), 128.1 (CH_{arom.}), 139.8 (CH_{arom.}), 158.4 (N-C_q), 161.2 (ON-C_q), 187.2 (C_q, Carbonyl), 190.9 (C_q, Carbonyl).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3091 cm⁻¹ (w), 2963 (w), 2924 (m), 2853 (m), 2044 (s), 2019 (vs), 1939 (vs), 1930 (vs), 1908 (vs), 1891 (vs), 1607 (m), 1551 (w), 1498 (w), 1462 (w), 1421 (m), 1380 (w), 1330 (s), 1309 (m), 1184 (s), 1163 (s), 1130 (m), 1089 (m), 1005 (w), 877 (w), 832 (m), 740 (w), 724 (m), 650 (w), 571 (w), 517 (w), 509 (w).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2041 cm⁻¹ (s), 2024 (vs), 1946 (m), 1916 (s).

EXPERIMENTELLER TEIL

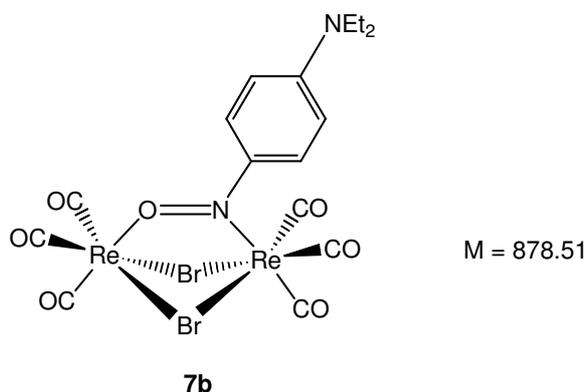
UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (log ϵ) = 265 nm (10104), 317 (6418), 360 (3297), 599 (32898).

MS(DEI): m/z (%) = 789.7 (31) [M⁺], 677.8 (38) [M⁺ - 4 CO], 647.8 (12) [M⁺ - 5 CO], 619.8 (14) [M⁺ - 6 CO].

Ber. (%): C: 24.31 H: 1.77 N: 3.54.

Gef. (%): C: 24.21 H: 1.80 N: 3.49.

2.8 μ_2 -(η^2 -NO-4-Nitroso-*N,N*-diethylanilin)-bis[μ -bromo-tricarbonyl-rhenium(I)] (**7b**)



132 mg (0.326 mmol) Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (**1b**) in 20 ml Chloroform.
29.1 mg (0.163 mmol) 4-Nitroso-*N,N*-diethylanilin.

Ausbeute: 144 mg (0.163 mmol, 100 %), blau-grüne dichroitische Kristalle.

Schmelzpunkt: 211 - 214 °C.

¹H-NMR: (399.78 MHz, CD₂Cl₂) δ = 1.41 (t, 3 H, ³J = 7.25 Hz, CH₃), 1.44 (t, 3 H, ³J = 7.25 Hz, CH₃), 3.71 (q, 4 H, ³J = 7.24 Hz, N-CH₂), 6.93 (dd, 1 H, ³J = 10.11 Hz, ⁴J = 2.63 Hz, CH_{arom.}), 7.01 (dd, 1 H, ³J = 10.11 Hz, ⁴J = 2.63 Hz, CH_{arom.}), 7.99 (dd, 1 H, ³J = 10.11 Hz, ⁴J = 2.63 Hz, CH_{arom.}), 8.61 (dd, 1 H, ³J = 9.91 Hz, ⁴J = 2.84 Hz, CH_{arom.}).

¹³C-NMR: (100.53 MHz, CD₂Cl₂) δ = 29.8 (CH₃), 48.2 (N-CH₂), 115.3 (CH_{arom.}), 117.3 (CH_{arom.}), 128.0 (CH_{arom.}), 139.7 (CH_{arom.}), 158.1 (N-C_q), 162.0 (ON-C_q), 190.0 (C_q, Carbonyl).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 2924 cm⁻¹ (m), 2854 (w), 2036 (s), 2024 (vs), 1926 (vs), 1906 (vs), 1714 (w), 1606 (m), 1547 (s), 1491 (w), 1454 (w),

EXPERIMENTELLER TEIL

1420 (m), 1385 (w), 1327 (m), 1309 (m), 1278 (w), 1183 (s), 1159 (m), 1086 (w), 1074 (w), 1006 (w), 879 (w), 834 (w), 800 (w), 724 (w), 689 (w), 557 (w), 511 (w).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2040 cm⁻¹ (s), 2023 (vs), 1946 (m), 1917 (s).

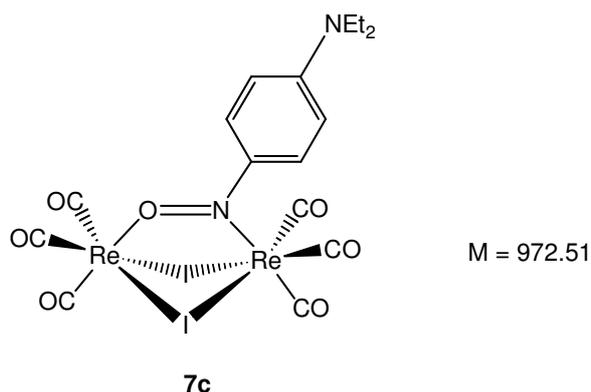
UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (log ϵ) = 268 nm (10003), 317 (5934), 608 (31401).

MS(DEI): m/z (%) = 877.7 (62) [M⁺], 793.7 (16) [M⁺ - 3 CO], 765.8 (100) [M⁺ - 4 CO], 737.9 (44) [M⁺ - 5 CO], 719.8 (55) [M⁺ - 6 CO].

Ber. (%): C: 21.88 H: 1.60 N: 3.18.

Gef. (%): C: 22.96 H: 1.70 N: 3.11.

2.9 μ_2 -(η^2 -NO-4-Nitroso-*N,N*-diethylanilin)-bis[μ -iodo-tricarbonyl-rhenium(I)] (**7c**)



147 mg (0.324 mmol) Pentacarbonyl(iodo)rhenium(I) (**1c**) in 20 ml Toluol.

28.9 mg (0.162 mmol) 4-Nitroso-*N,N*-diethylanilin.

Ausbeute: 95.9 mg (0.099 mmol, 61 %), blau-grüne dichroitische Kristalle.

Schmelzpunkt: 202 - 204 °C.

¹H-NMR: (399.78 MHz, CD₂Cl₂) δ = 1.53 (s, 6 H, CH₃), 3.66 (q, 4 H, ³J = 7.24 Hz, N-CH₂), 6.92 (br, 1 H, CH_{arom.}), 7.01 (br, 1 H, CH_{arom.}), 7.90 (br, 1 H, CH_{arom.}), 8.63 (br, 1 H, CH_{arom.}).

¹³C-NMR: (100.53 MHz, CD₂Cl₂) δ = 29.6 (CH₃), 48.1 (N-CH₂), 114.7 (CH_{arom.}), 116.7 (CH_{arom.}), 127.8 (CH_{arom.}), 139.5 (CH_{arom.}), 157.9 (N-C_q), 162.7 (ON-C_q), 188.3 (C_q, Carbonyl), 193.0 (C_q, Carbonyl).

EXPERIMENTELLER TEIL

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 2924 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2854 (w), 2729 (w), 2415 (w), 2338 (w), 2021 (vs), 1909 (vs), 1604 (m), 1546 (w), 1493 (w), 1448 (w), 1420 (m), 1384 (w), 1350 (w), 1318 (m), 1277 (w), 1183 (s), 1158 (m), 1074 (w), 1002 (w), 876 (w), 832 (w), 724 (w), 622 (w), 557 (w), 513 (w).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu} = 2037 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2021 (vs), 1946 (m), 1918 (s).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ϵ) = 273 nm (10739), 363 (3845), 621 (32786).

MS(DEI): m/z (%) = 971.3 (100) [M⁺], 887.3 (45) [M⁺ - 3 CO], 859.3 (52) [M⁺ - 4 CO], 831.4 (98) [M⁺ - 5 CO], 803.3 (58) [M⁺ - 6 CO].

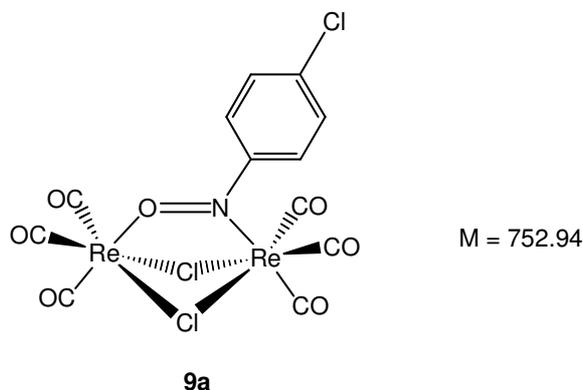
Ber. (%): C: 19.74 H: 1.44 N: 2.88.

Gef. (%): C: 19.66 H: 1.39 N: 2.79.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2:

Zwei Äquivalente von Re(CO)₅X (X = Cl, Br) werden in Dichlormethan bzw. in Chloroform gelöst, mit einem Äquivalent der jeweiligen Nitrosoverbindung versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. erfolgt die Reinigung des Rohproduktes säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan.

2.10 μ_2 -(η^2 -NO-4-Chloro-nitrosobenzol)-bis[μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (**9a**)



111 mg (0.306 mmol) Pentacarbonyl(chloro)rhenium(I) (**1a**) in 20 ml Dichlormethan.

28.9 mg (0.204 mmol) 4-Chloro-nitrosobenzol.

Reaktionsdauer: 49 h.

EXPERIMENTELLER TEIL

Ausbeute: 82.9 mg (0.110 mmol, 72 %), grün-violette Kristalle.

Schmelzpunkt: Zers. > 189 °C.

¹H-NMR: (399.78 MHz, CDCl₃) δ = 7.58 (d, 2 H, ³J = 8.36 Hz, CH_{arom.}), 7.84 (d, 2 H, ³J = 8.56 Hz, CH_{arom.}).

¹³C-NMR: (100.53 MHz, CDCl₃) δ = 123.7 (CH_{arom.}), 127.1 (CH_{arom.}), 129.0 (CH_{arom.}), 129.7 (CH_{arom.}), 142.5 (CH_{arom.}), 163.8 (ON-C_q), 187.4 (C_q, Carbonyl).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3117 cm⁻¹ (w), 2963 (w), 2069 (vs), 2036 (vs), 1992 (vs), 1905 (vs), 1617 (w), 1572 (s), 1568 (s), 1480 (w), 1413 (m), 1375 (w), 1316 (w), 1293 (w), 1262 (w), 1216 (m), 1194 (m), 1147 (s), 1125 (m), 1095 (s), 1005 (m), 975 (w), 952 (w), 890 (s), 865 (w), 842 (m), 809 (w), 741 (w), 710 (w), 645 (m), 621 (m), 598 (m), 560 (w), 505 (m).

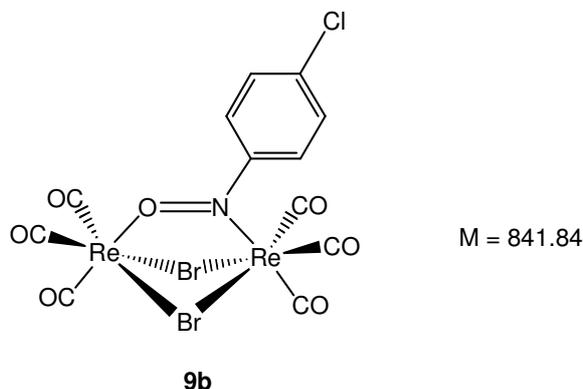
IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2068 cm⁻¹ (s), 2024 (vs), 1988 (vs), 1945 (vs).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε) = 345 nm (5863), 524 (22459), 719 (7676).

MS(DEI): *m/z* (%) = 752.9 (5) [M⁺], 668.8 (6) [M⁺ -3 CO], 640.8 (5) [M⁺ -4 CO], 612.8 (6) [M⁺ -5 CO], 584.8 (6) [M⁺ -6 CO].

Ber. (%): C: 19.13 H: 0.53 N: 1.86.
Gef. (%): C: 18.95 H: 0.65 N: 1.76.

2.11 μ₂-(η²-NO-4-Chloro-nitrosobenzol)-bis[μ-bromo-tricarbonyl-rhenium(I)] (9b)



EXPERIMENTELLER TEIL

118 mg (0.289 mmol) Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (**1b**) in 20 ml Dichlormethan.

27.3 mg (0.193 mmol) 4-Chloro-nitrosobenzol.

Reaktionsdauer: 72 h.

Ausbeute: 109 mg (0.129 mmol, 89 %), grün-violette Kristalle.

Schmelzpunkt: Zers. > 184 °C.

¹H-NMR: (399.78 MHz, CDCl₃) δ = 7.53 (d, 2 H, ³J = 8.91 Hz, CH_{arom.}), 7.84 (d, 2 H, ³J = 8.31 Hz, CH_{arom.}).

¹³C-NMR: (100.53 MHz, CD₂Cl₂) δ = 124.3 (CH_{arom.}), 126.4 (CH_{arom.}), 129.4 (CH_{arom.}), 131.2 (CH_{arom.}), 145.1 (CH_{arom.}), 169.2 (ON-C_q), 186.9 (C_q, Carbonyl), 191.2 (C_q, Carbonyl).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 2963 cm⁻¹ (w), 2462 (w), 2078 (s), 2036 (vs), 1977 (vs), 1930 (vs), 1653 (w), 1572 (w), 1481 (w), 1411 (w), 1263 (w), 1143 (w), 1095 (m), 1005 (w), 941 (w), 912 (w), 886 (w), 864 (w), 825 (w), 804 (w), 634 (w), 587 (s), 554 (w).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2067 cm⁻¹ (s), 2024 (vs), 1988 (s), 1945 (vs).

UV/VIS: (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε) = 321 nm (8167), 518 (6920), 720 (2448).

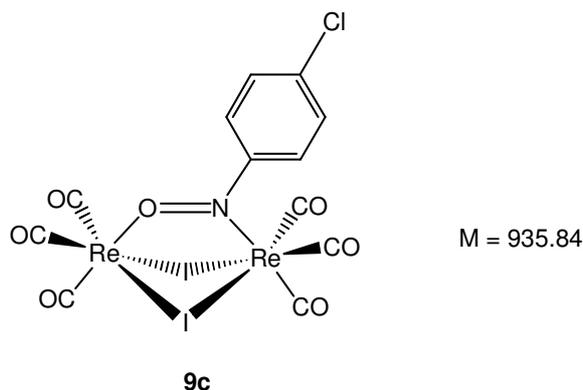
MS(DEI): *m/z* (%) = 840.7 (28) [M⁺], 756.7 (37) [M⁺ -3 CO], 728.7 (18) [M⁺ -4 CO], 700.7 (13) [M⁺ -5 CO], 672.7 (26) [M⁺ -6 CO].

Ber. (%): C: 17.11 H: 0.48 N: 1.66.

Gef. (%): C: 16.90 H: 0.51 N: 1.59.

EXPERIMENTELLER TEIL

2.12 μ_2 -(η^2 -NO-4-Chloro-nitrosobenzol)-bis[μ -iodo-tricarbonyl-rhenium(I)] (**9c**)



154 mg (0.378 mmol) Pentacarbonyl(iodo)rhenium(I) (**1c**) in 20 ml Chloroform.
35.7 mg (0.252 mmol) 4-Chloro-nitrosobenzol.
Reaktionsdauer: 59 h.

Ausbeute: 102 mg (0.107 mmol, 57 %), grün-violette Kristalle.

Schmelzpunkt: Zers. > 181 °C.

$^1\text{H-NMR}$: (399.78 MHz, CDCl_3) δ = 7.48 (d, 2 H, 3J = 9.23 Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.85 (d, 2 H, 3J = 8.80 Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.53 MHz, CD_2Cl_2) δ = 127.2 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 129.1 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 132.3 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 143.3 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 170.9 (ON- C_q), 183.0 (C_q , Carbonyl), 185.8 (C_q , Carbonyl).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3106 cm^{-1} (w), 2050 (vs), 2030 (vs), 1988 (vs), 1934 (vs), 1625 (w), 1567 (w), 1482 (w), 1409 (w), 1314 (w), 1283 (w), 1262 (w), 1135 (w), 1094 (m), 1004 (w), 939 (w), 906 (w), 879 (w), 839 (w), 805 (w), 736 (w), 709 (w), 635 (w), 588 (s), 547 (w).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ = 2068 cm^{-1} (s), 2023 (vs), 1990 (s), 1946 (s).

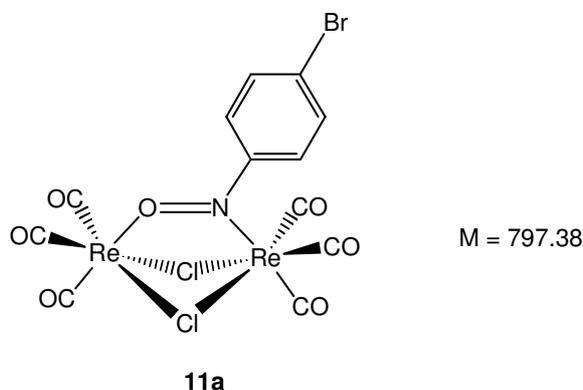
UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ) = 335 nm (7508), 515 (6799), 750 (2321).

MS(DEI): m/z (%) = 936.6 (23) [M^+], 852.7 (31) [M^+ - 3 CO], 824.7 (10) [M^+ - 4 CO], 796.7 (22) [M^+ - 5 CO], 768.7 (22) [M^+ - 6 CO].

EXPERIMENTELLER TEIL

Ber. (%):	C: 15.39	H: 0.43	N: 1.50.
Gef. (%):	C: 14.28	H: 0.44	N: 0.71.

2.13 μ_2 -(η^2 -NO-4-Bromo-nitrosobenzol)-bis[μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (**11a**)



517 mg (1.428 mmol) Pentacarbonyl(chloro)rhenium(I) (**1a**) in 20 ml Dichlormethan.
176 mg (0.952 mmol) 4-Bromo-nitrosobenzol.
Reaktionsdauer: 175 h.

Ausbeute: 322 mg (0.124 mmol, 17 %), grün-violette Kristalle.

Schmelzpunkt: Zers. > 186 °C.

$^1\text{H-NMR}$: (399.78 MHz, CDCl_3) δ = 7.72 (d, 2 H, 3J = 9.45 Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.08 (d, 2 H, 3J = 9.45 Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.53 MHz, CD_2Cl_2) δ = 122.1 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 126.7 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 132.7 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 134.2 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 168.7 (ON- C_q), 187.4 (C_q , Carbonyl), 192.7 (C_q , Carbonyl).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3228 cm^{-1} (w), 3117 (w), 3020 (w), 2962 (w), 2069 (vs), 2037 (vs), 1993 (vs), 1906 (vs), 1616 (w), 1556 (s), 1473 (w), 1408 (m), 1373 (w), 1316 (w), 1295 (w), 1261 (w), 1218 (m), 1143 (s), 1124 (w), 1076 (s), 1003 (s), 889 (s), 897 (s), 805 (w), 752 (w), 766 (w), 645 (w), 620 (m), 598 (w), 561 (m), 526 (w).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ = 2068 cm^{-1} (s), 2024 (vs), 1989 (s), 1945 (s).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\log \epsilon$) = 350 nm (3507), 532 (18456), 659 (13407).

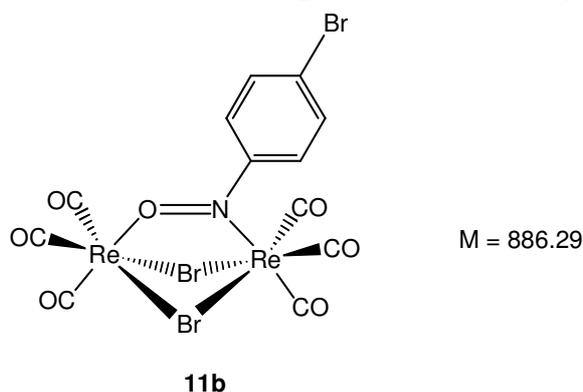
EXPERIMENTELLER TEIL

MS(DEI): m/z (%) = 796.8 (2) [M^+], 712.8 (3) [$M^+ - 3 \text{ CO}$], 684.8 (2) [$M^+ - 4 \text{ CO}$], 656.8 (2) [$M^+ - 5 \text{ CO}$], 628.9 (2) [$M^+ - 6 \text{ CO}$].

Ber. (%): C: 18.06 H: 0.50 N: 1.75.

Gef. (%): C: 18.05 H: 0.62 N: 1.72.

2.14 μ_2 -(η^2 -NO-4-Bromo-nitrosobenzol)-bis[μ -bromo-tricarbonyl-rhenium(I)] (**11b**)



154 (0.379 mmol) Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (**1b**) in 20 ml Dichlormethan.

46.7 mg (0.253 mmol) 4-Bromo-nitrosobenzol.

Reaktionsdauer: 46 h.

Ausbeute: 161 mg (0.181 mmol, 96 %), grün-violette Kristalle.

Schmelzpunkt: Zers. > 182 °C.

$^1\text{H-NMR}$: (399.78 MHz, CDCl_3) δ = 7.70 (d, 2 H, 3J = 9.23 Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.08 (d, 2 H, 3J = 9.23 Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.53 MHz, CD_2Cl_2) δ = 126.2 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 134.2 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 169.5 (ON-C_q), 186.8 (C_q , Carbonyl), 191.8 (C_q , Carbonyl).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3226 cm^{-1} (w), 3116 (w), 2963 (w), 2066 (vs), 2035 (vs), 1990 (vs), 1932 (vs), 1615 (w), 1568 (s), 1563 (s), 1472 (w), 1406 (m), 1373 (w), 1315 (w), 1294 (w), 1262 (m), 1216 (m), 1194 (w), 1140 (s), 1123 (m), 1098 (m), 1076 (s), 1003 (m), 885 (s), 803 (s), 724 (w), 705 (w), 659 (w), 614 (m), 604 (m), 596 (m), 559 (w).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ = 2067 cm^{-1} (s), 2024 (vs), 1989 (s), 1945 (vs).

EXPERIMENTELLER TEIL

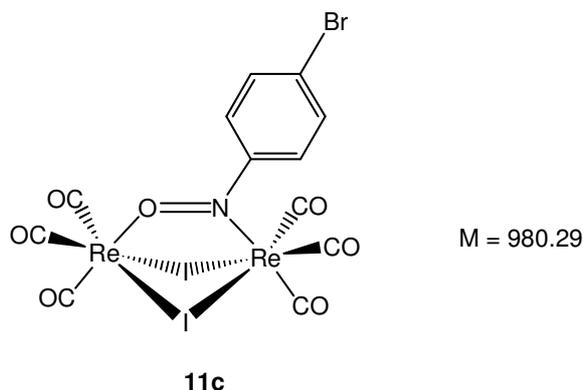
UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (log ϵ) = 351 nm (5932), 524 (22041), 720 (7432).

MS(DEI): m/z (%) = 886.6 (56) [M⁺], 802.7 (100) [M⁺ - 3 CO], 774.7 (41) [M⁺ - 4 CO], 746.7 (60) [M⁺ - 5 CO], 718.7 (63) [M⁺ - 6 CO].

Ber. (%): C: 16.25 H: 0.45 N: 1.58.

Gef. (%): C: 16.11 H: 0.53 N: 1.50.

2.15 μ_2 -(η^2 -NO-4-Bromo-nitrosobenzol)-bis[μ -iodo-tricarbonyl-rhenium(I)] (**11c**)



94.4 mg (0.208 mmol) Pentacarbonyl(iodo)rhenium(I) (**1c**) in 20 ml Chloroform.

25.7 mg (0.139 mmol) 4-Bromo-Nitrosobenzol.

Reaktionsdauer: 109 h.

Ausbeute: 48.9 mg (0.050 mmol, 48 %), grün-violette Kristalle.

Schmelzpunkt: Zers. > 179 °C.

¹H-NMR: (399.78 MHz, CDCl₃) δ = 7.66 (d, 2 H, ³J = 9.23 Hz, CH_{arom.}), 8.06 (d, 2 H, ³J = 9.23 Hz, CH_{arom.}).

¹³C-NMR: (100.53 MHz, CD₂Cl₂) δ = 124.4 (CH_{arom.}), 125.2 (CH_{arom.}), 132.4 (CH_{arom.}), 134.4 (CH_{arom.}), 171.2 (ON-C_q), 185.6 (C_q, Carbonyl), 190.1 (C_q, Carbonyl).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 2963 cm⁻¹ (w), 2053 (s), 2026 (vs), 1984 (vs), 1933 (vs), 1620 (w), 1561 (m), 1472 (w), 1404 (w), 1262 (w), 1213 (w), 1135 (m), 1075 (m), 1002 (w), 878 (w), 836 (w), 634 (w), 612 (w), 538 (w).

EXPERIMENTELLER TEIL

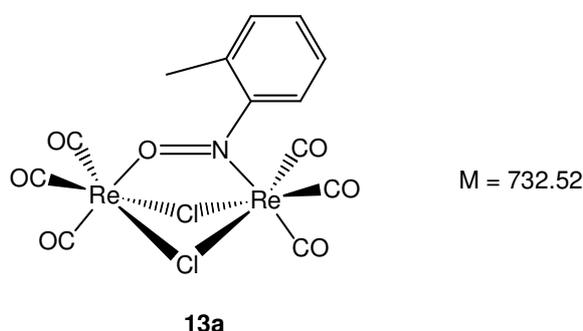
IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2063 cm⁻¹ (s), 2023 (vs), 1988 (s), 1946 (s).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (log ϵ) = 339 nm (6775), 519 (16787), 748 (4779).

MS(DEI): m/z (%) = 980.8 (60) [M⁺], 896.8 (100) [M⁺ - 3 CO], 868.8 (26) [M⁺ - 4 CO], 840.7 (47) [M⁺ - 5 CO], 812.8 (56) [M⁺ - 6 CO].

Ber. (%): C: 14.69 H: 0.40 N: 1.43.
Gef. (%): C: 14.79 H: 0.43 N: 1.40.

2.16 μ_2 -(η^2 -NO-2-Nitrosotoluol)-bis[μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (**13a**)



90.7 mg (0.251 mmol) Pentacarbonyl(chloro)rhenium(I) (**1a**) in 20 ml Dichlormethan.
16.7 mg (0.138 mmol) 2-Nitrosotoluol.
Reaktionsdauer: 24 h.

Ausbeute: 31.3 mg (0.043 mmol, 31 %), blau-grüne dichroitische Kristalle.

Schmelzpunkt: Zers. > 160 °C.

¹H-NMR: (399.78 MHz, CDCl₃) δ = 2.17 (s, 3 H, CH_{arom.}), 7.28 (d, 1 H, ³J = 7.68 Hz, CH_{arom.}), 7.40 (t, 1 H, ³J = 7.44 Hz, CH_{arom.}), 7.59 (t, 1 H, ³J = 7.56 Hz, CH_{arom.}), 7.80 (d, 1 H, ³J = 8.12 Hz, CH_{arom.}).

¹³C-NMR: (100.53 MHz, CDCl₃) δ = 29.7 (CH₃), 123.2 (CH_{arom.}), 127.3 (CH_{arom.}), 129.4 (C_q), 133.2 (CH_{arom.}), 133.4 (CH_{arom.}), 171.4 (ON-C_q), 186.7 (C_q, Carbonyl), 193.4 (C_q, Carbonyl).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 2924 cm⁻¹ (m), 2853 (w), 2054 (s), 2029 (vs), 1992 (s), 1955 (s), 1933 (vs), 1914 (vs), 1625 (m), 1553 (w), 1464 (w), 1426 (w), 1379 (m, NO), 1262 (w), 1176 (w), 1159 (w), 1117 (w),

EXPERIMENTELLER TEIL

1054 (w), 1028 (w), 998 (w), 950 (w), 891 (w), 867 (w), 803 (w),
780 (w), 728 (w), 704 (w), 656 (w), 632 (w), 574 (w), 506 (w).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2075 cm⁻¹ (w), 2046 (w), 2004 (vs), 1991 (m),
1955 (m).

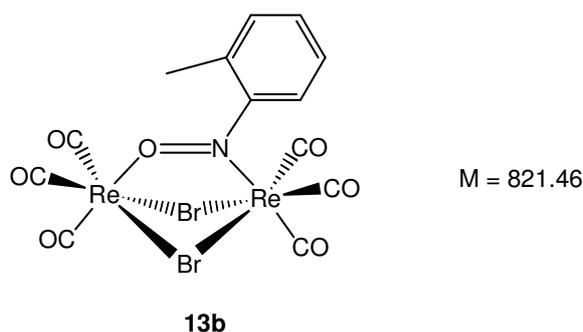
UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (log ϵ) = 229 nm (16924), 495 (3489), 664 (2983).

MS(DEI): m/z (%) = 732.9 (56) [M⁺], 648.9 (75) [M⁺ -3 CO], 621.9 (12) [M⁺ -4
CO], 592.9 (52) [M⁺ -5 CO], 564.9 (69) [M⁺ -6 CO].

Ber. (%): C: 21.31 H: 0.96 N: 1.79.

Gef. (%): C: 21.54 H: 1.16 N: 1.91.

2.17 μ_2 -(η^2 -NO-2-Nitrosotoluol)-bis[μ -bromo-tricarbonyl-rhenium(I)] (**13b**)



256.2 mg (0.630 mmol) Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (**1b**) in 20 ml Chloroform.

42.0 mg (0.347 mmol) 2-Nitrosotoluol.

Reaktionsdauer: 20 h.

Ausbeute: 111.2 mg (0.135 mmol, 39 %), blau-rote dichroitische Kristalle.

Schmelzpunkt: Zers. > 160 °C.

¹H-NMR: (399.78 MHz, CDCl₃) δ = 2.14 (d, 3 H, ⁴J = 6.16 Hz, CH₃), 7.26 (d,
1 H, ³J = 7.24 Hz, CH_{arom.}), 7.38 (t, 1 H, ³J = 7.48 Hz, CH_{arom.}),
7.54 (t, 1 H, ³J = 7.48 Hz, CH_{arom.}), 7.74 (d, 1 H, ³J = 7.88 Hz,
CH_{arom.}).

EXPERIMENTELLER TEIL

¹³C-NMR: (100.53 MHz, CDCl₃) δ = 29.7 (CH₃), 121.8 (CH_{arom.}), 127.0 (CH_{arom.}), 128.6 (C_q), 132.9 (CH_{arom.}), 171.4 (ON-C_q), 177.7 (C_q, Carbonyl), 186.0 (C_q, Carbonyl), 192.6 (C_q, Carbonyl).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 2925 cm⁻¹ (w), 2854 (w), 2462 (w), 2033 (vs), 1973 (s), 1965 (s), 1930 (m), 1912 (m), 1627 (w), 1462 (w), 1378 (w), 1213 (w), 1181 (w), 1119 (w), 950 (w), 911 (w), 762 (w), 719 (w), 588 (m), 554 (w), 508 (w).

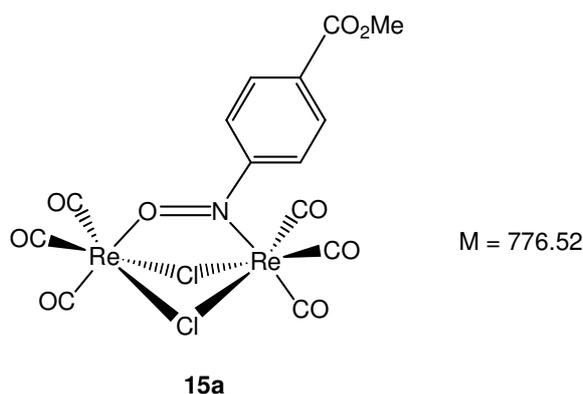
IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2075 cm⁻¹ (m), 2028 (vs), 2003 (m), 1955 (s), 1938 (m).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (log ϵ) = 229 nm (18718), 489 (3358), 667 (3526).

MS(DEI): m/z (%) = 820.4 (41) [M⁺], 736.6 (60) [M⁺ - 3 CO], 708.5 (25) [M⁺ - 4 CO], 680.4 (39) [M⁺ - 5 CO], 650.6 (53) [M⁺ - 6 CO].

Ber. (%):	C: 18.99	H: 0.85	N: 1.70	Br: 19.45.
Gef. (%):	C: 19.15	H: 0.88	N: 1.60	Br: 19.24.

2.18 μ_2 -(η^2 -NO-4-Nitroso-benzoesäuremethylester)-bis[μ -chlorotricarbonylrhenium(I)] (15a)



146 mg (0.404 mmol) Pentacarbonyl(chloro)rhenium(I) (**1a**) in 20 ml Dichlormethan.
33.4 mg (0.202 mmol) 4-Nitroso-benzoesäuremethylester.
Reaktionsdauer: 15 h.

Ausbeute: 55.6 mg (0.070 mmol, 35 %), braunes Pulver.

Schmelzpunkt: 206 - 208 °C.

EXPERIMENTELLER TEIL

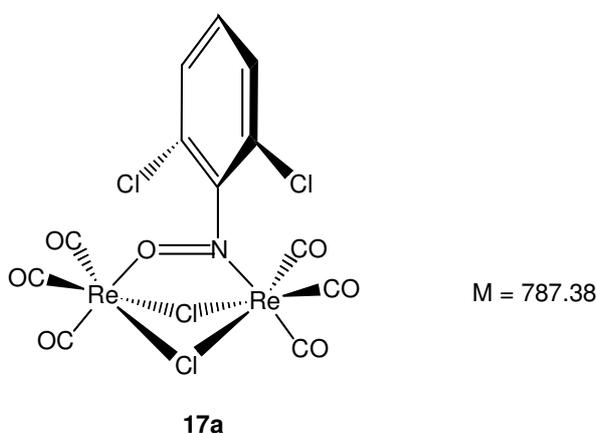
$^1\text{H-NMR}$:	(399.78 MHz, CDCl_3) $\delta = 3.98$ (s, 3 H, O- CH_3), 8.20 (d, 4 H, $^3J = 3.12$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).
$^{13}\text{C-NMR}$:	(100.53 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 53.2$ (O- CH_3), 125.0 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 131.7 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 136.7 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 165.5 (ON- C_q), 171.3 (C_q), 187.1 (C_q , Carbonyl), 192.6 (C_q , Carbonyl).
IR:	(KBr) $\tilde{\nu} = 3230$ cm^{-1} (w), 3051 (w), 3007 (w), 2955 (m), 2079 (vs), 2032 (vs), 1994 (vs), 1928 (vs), 1728 (s), 1610 (w), 1575 (w), 1514 (w), 1487 (w), 1437 (m), 1411(m), 1284 (s), 1190(s), 1146 (m), 1111 (s), 1007 (m), 963 (w), 900 (m), 859 (w), 824 (m), 774 (m), 686 (m), 642 (m), 623 (m), 593 (w), 577 (w), 527 (w).
IR:	(CH_2Cl_2) $\tilde{\nu} = 2072$ cm^{-1} (m), 2024 (vs), 1993 (s), 1949 (s), 1729 (m).
UV/Vis:	(CH_2Cl_2) λ_{max} ($\log \epsilon$) = 329 nm (4991), 499 (17550), 731 (7417).
MS(DEI):	m/z (%) = 776.4 (15) [M^+], 692.5 (27) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 664.5 (5) [$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$], 636.6 (16) [$\text{M}^+ - 5 \text{CO}$], 608.6 (13) [$\text{M}^+ - 6 \text{CO}$].
Ber. (%):	C: 21.63 H: 0.91 N: 1.80.
Gef. (%):	C: 22.30 H: 1.20 N: 1.83.

3 Sterisch gehinderte zweikernige Nitrosoaryl-Komplexe

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3:

Zwei Äquivalente des entsprechenden Halogeno-Komplexes werden in Dichlormethan suspendiert, mit einem Äquivalent der jeweiligen Nitrosoverbindung versetzt und 40 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. erfolgt die Reinigung des Rohproduktes säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan.

3.1 μ_2 -(η^2 -NO-2,6-Dichloro-nitrosobenzol)-bis[μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (17a)



116 mg (0.321 mmol) Pentacarbonyl(chloro)rhenium(I) (**1a**) in 20 ml Dichlormethan.
42.4 mg (0.240 mmol) 2,6-Dichloro-nitrosobenzol.

Ausbeute 51.7 mg (0.066 mmol, 41 %), grün-rote Kristalle.

Schmelzpunkt: Zers. > 145 °C.

¹H-NMR: (399.78 MHz, CDCl₃) δ = 7.40 (d, 1 H, ³J = 6.54 Hz, CH_{arom.}), 7.42 (d, 1 H, ⁴J = 0.66 Hz, CH_{arom.}), 7.44 (d, 1 H, ⁴J = 2.04 Hz, CH_{arom.}).

¹³C-NMR: (100.53 MHz, CDCl₃) δ = 124.1 (CH_{arom.}), 129.2 (CH_{arom.}), 131.5 (CH_{arom.}), 161.3 (ON-C_q), 185.1 (C_q, Carbonyl), 192.2 (C_q, Carbonyl).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 2965 cm⁻¹ (w), 2405 (w), 2338 (w), 2098 (m), 2037 (vs), 2012 (vs), 1970 (s), 1949 (s), 1931 (vs), 1618 (m), 1566 (m), 1437 (m), 1350 (m), 1319 (m), 1293 (w), 1263 (w), 1207 (w), 1192 (s), 1154 (w), 1101 (w), 1067 (w), 946 (w), 929 (w), 895 (w),

EXPERIMENTELLER TEIL

929 (w), 895 (w), 854 (w), 799 (m), 786 (s), 743 (w), 726 (w), 681 (w), 643 (w), 617 (m), 529 (w).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2090 cm⁻¹ (m), 2033 (s), 2011 (vs), 1962 (s), 1941 (s).

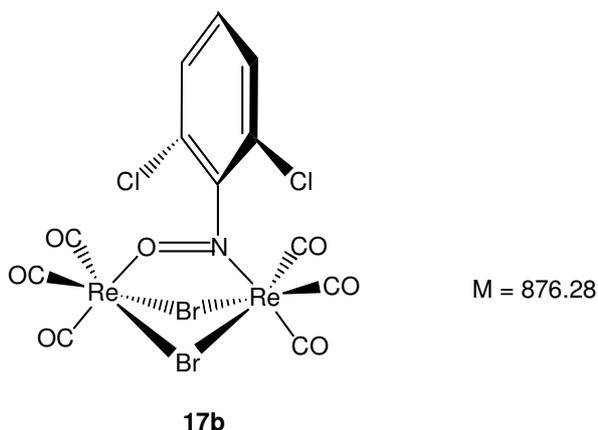
UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (log ϵ) = 376 nm (4685), 670 (7892).

MS(DEI): m/z (%) = 786.3 (50) [M⁺], 702.4 (38) [M⁺ - 3 CO], 674.4 (36) [M⁺ - 4 CO], 646.5 (92) [M⁺ - 5 CO], 618.5 (100) [M⁺ - 6 CO].

Ber. (%): C: 18.30 H: 0.38 N: 1.78.

Gef. (%): C: 18.39 H: 0.41 N: 1.76.

3.2 μ_2 -(η^2 -NO-2,6-Dichloro-nitrosobenzol)-bis[μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (**17b**)



152 mg (0.419 mmol) Pentacarbonyl(chloro)rhenium(I) (**1b**) in 20 ml Dichlormethan.
43.4 mg (0.247 mmol) 2,6-Dichloro-nitrosobenzol.

Ausbeute 112 mg (0.128 mmol, 60 %), grün-rote Kristalle.

Schmelzpunkt: Zers. > 147 °C.

¹H-NMR: (399.78 MHz, CDCl₃) δ = 7.38 - 7.44 (m, 3 H, CH_{arom.}).

¹³C-NMR: (100.53 MHz, CDCl₃) δ = 126.3 (CH_{arom.}), 128.8 (CH_{arom.}), 129.2 (CH_{arom.}), 130.8 (CH_{arom.}), 161.8 (ON-C_q), 184.8 (C_q, Carbonyl), 191.5 (C_q, Carbonyl).

EXPERIMENTELLER TEIL

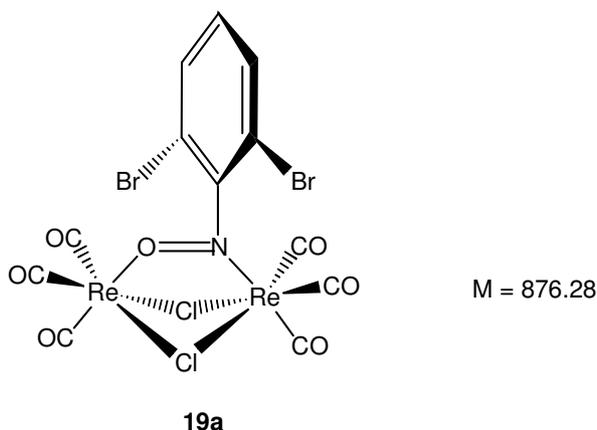
IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3080 cm^{-1} (m), 2997 (w), 2094 (m), 2024 (vs), 2007 (vs), 1970 (s), 1930 (vs), 1614 (m), 1577 (s), 1475 (s), 1438 (vs), 1333 (s), 1290 (m), 1206 (s), 1161 (w), 1132 (w), 1100 (m), 1069 (w), 970 (w), 904 (m), 896 (w), 853 (w), 804 (m), 794 (s), 782 (vs), 732 (m), 640 (w), 617 (w), 581 (w), 550 (w), 522 (w).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ = 2086 cm^{-1} (m), 2031 (s), 2011 (vs), 1962 (s), 1941 (s).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\log \epsilon$) = 371 nm (4405), 702 (6409).

MS(DEI): m/z (%) = 876.2 (18) [M^+], 848.2 (5) [$\text{M}^+ - 1 \text{ CO}$], 792.3 (13) [$\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$], 764.3 (10) [$\text{M}^+ - 4 \text{ CO}$], 736.4 (21) [$\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$], 708.3 (24) [$\text{M}^+ - 6 \text{ CO}$].

3.3 μ_2 -(η^2 -NO-2,6-Dibromo-nitrosobenzol)-bis[μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (**19a**)



154 mg (0.427 mmol) Pentacarbonyl(chloro)rhenium(I) (**1a**) in 20 ml Dichlormethan.
75.5 mg (0.285 mmol) 2,6-Dibromo-nitrosobenzol.

Ausbeute 106 mg (0.121 mmol, 57 %), grün-rote Kristalle.

Schmelzpunkt: Zers. > 140 °C.

$^1\text{H-NMR}$: (399.78 MHz, CDCl_3) δ = 7.26 (t, 1 H, 3J = 8.35 Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.37 (d, 1 H, 3J = 7.91 Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.67 (d, 1 H, 3J = 8.13 Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (67.93 MHz, CDCl_3) δ = 132.3 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 133.1 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 163.7 (ON-C_q), 185.6 ($\text{C}_q, \text{Carbonyl}$), 192.1 ($\text{C}_q, \text{Carbonyl}$).

EXPERIMENTELLER TEIL

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 2953 cm⁻¹ (m), 2924 (s), 2854 (m), 2337 (w), 2097 (m), 2059 (s), 2029 (vs), 2007 (s), 1966 (s), 1913 (vs), 1624 (m), 1566 (w), 1466 (w), 1432 (m), 1416 (m), 1376 (w), 1341 (w), 1316 (w), 1262 (w), 1199 (w), 1149 (w), 1100 (w), 923 (w), 893 (w), 861 (w), 774 (w), 731 (w), 688 (w), 660 (w), 662 (w).

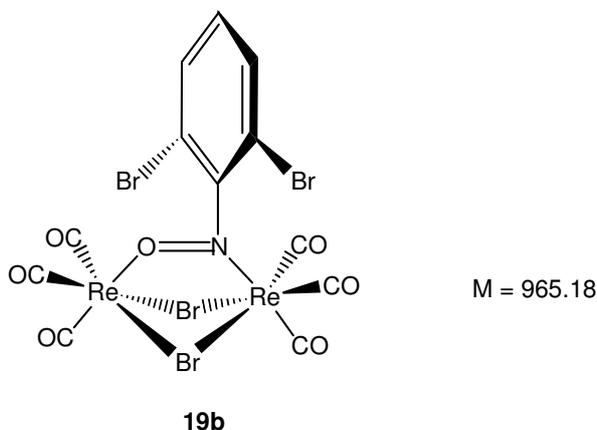
IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2089 cm⁻¹ (m), 2033 (s), 2010 (vs), 1962 (m), 1940 (m).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (log ϵ) = 260 nm (6266), 376 (2551), 699 (3973).

MS(DEI): m/z (%) = 876.2 (62) [M⁺], 848.2 (17) [M⁺ - 1 CO], 820.2 (4) [M⁺ - 2 CO], 792.3 (45) [M⁺ - 4 CO], 764.3 (23) [M⁺ - 5 CO], 736.3 (23) [M⁺ - 6 CO].

Ber. (%): C: 16.43 H: 0.34 N: 1.60.
Gef. (%): C: 16.26 H: 0.37 N: 1.54.

3.4 μ_2 -(η^2 -NO-2,6-Dibromo-nitrosobenzol)-bis[μ -bromo-tricarbonyl-rhenium(I)] (**19b**)



425 mg (1.050 mmol) Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (**1b**) in 20 ml Dichlormethan.
139 mg (0.524 mmol) 2,6-Dibromo-nitrosobenzol.
Reaktionsdauer: 29 h.

Ausbeute 70.0 mg (0.073 mmol, 14 %), grün-rote Kristalle.

Schmelzpunkt: Zers. > 144 °C

¹H-NMR: (399.78 MHz, CDCl₃) δ = 7.27 (t, 1 H, ³J = 8.13 Hz, CH_{arom.}), 7.38 (d, 1 H, ³J = 8.13 Hz, CH_{arom.}), 7.61 - 7.64 (m, 1 H, CH_{arom.}).

EXPERIMENTELLER TEIL

^{13}C -NMR: (67.93 MHz, CDCl_3) $\delta = 132.9$ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 133.0 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 133.6 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 164.5 (ON- C_q), 185.2 (C_q , Carbonyl), 191.4 (C_q , Carbonyl).

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 3070$ cm^{-1} (w), 2963 (m), 2925 (m), 2096 (m), 2058 (m), 2006 (vs), 1966 (s), 1929 (vs), 1611 (w), 1563 (s), 1571 (m), 1458 (m), 1437 (vs), 1420 (s), 1372 (w), 1343 (w), 1283 (vs), 1263 (vs), 1200 (s), 1154 (w), 1097 (s), 1060 (s), 1023 (s), 923 (w), 862 (m), 847 (s), 803 (vs), 803 (vs), 733 (s), 633 (m), 577 (w).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu} = 2088$ cm^{-1} (m), 2032 (s), 2010 (vs), 1961 (m), 1943 (m).

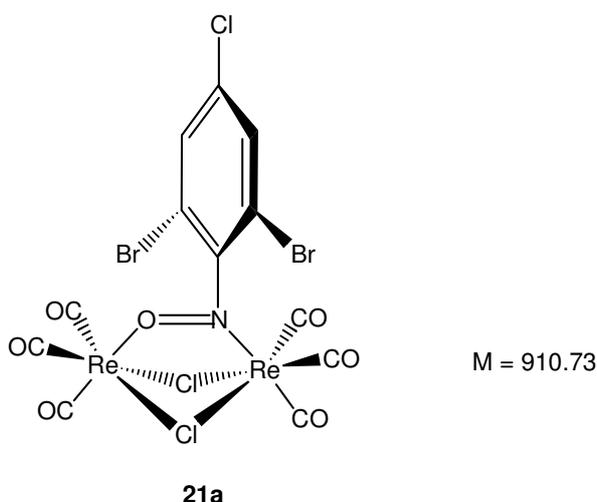
UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\log \epsilon$) = 260 nm (12896), 376 (5319), 699 (8244).

MS(DEI): m/z (%) = 964.1 (56) [M^+], 936.1 (28) [$\text{M}^+ - 1$ CO], 880.1 (40) [$\text{M}^+ - 3$ CO], 852.2 (18) [$\text{M}^+ - 4$ CO], 824.2 (72) [$\text{M}^+ - 5$ CO], 796.2 (89) [$\text{M}^+ - 6$ CO].

Ber. (%): C: 14.93 H: 0.31 N: 1.45.

Gef. (%): C: 18.30 H: 0.89 N: 1.47.

3.5 μ_2 -(η^2 -NO-2,6-Dibromo-4-chloro-nitrosobenzol)-bis[μ -chloro-tricarbonylrhenium(I)] (21a)

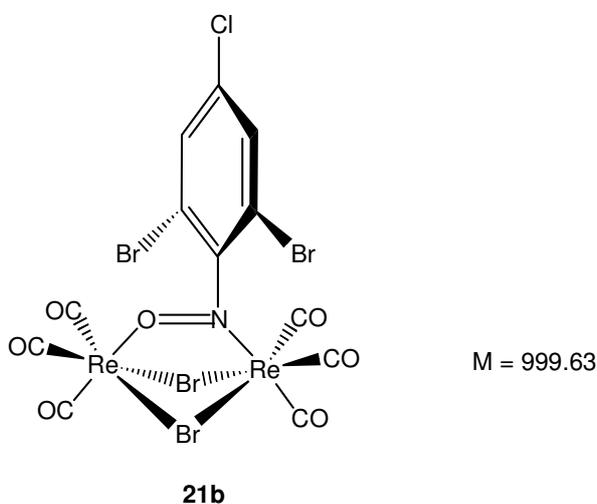


132 mg (0.366 mmol) Pentacarbonyl(chloro)rhenium(I) (**1a**) in 20 ml Dichlormethan.
73.0 mg (0.244 mmol) 2,6-Dibromo-4-chloro-nitrosobenzol.

EXPERIMENTELLER TEIL

Ausbeute	112 mg (0.123 mmol, 67 %), grünes Pulver.
Schmelzpunkt:	Zers. > 129 °C.
¹ H-NMR:	(399.78 MHz, CDCl ₃) δ = 7.66 (s, 2 H, CH _{arom.}).
¹³ C-NMR:	(100.53 MHz, CDCl ₃) δ = 131.2 (CH _{arom.}), 132.7 (CH _{arom.}), 133.9 (CH _{arom.}), 137.4 (CH _{arom.}), 162.3 (ON-C _q), 187.5 (C _q , Carbonyl), 191.8 (C _q , Carbonyl).
IR:	(KBr) $\tilde{\nu}$ = 3074 cm ⁻¹ (w), 2963 (w), 2089 (vs), 2031 (vs), 2000 (vs), 1949 (vs), 1922 (vs), 1614 (m), 1562 (m), 1538 (w), 1506 (w), 1407 (w), 1447 (w), 1419 (m), 1371 (m), 1337 (m), 1294 (w), 1195 (m), 1127 (m), 1059 (w), 925 (w), 897 (m), 862 (m), 806 (w), 747 (w), 735 (w), 642 (w), 580 (w), 562 (w).
IR:	(CH ₂ Cl ₂) $\tilde{\nu}$ = 2090 cm ⁻¹ (vs), 2034 (vs), 2010 (vs), 1962 (vs), 1941 (vs).
UV/Vis:	(CH ₂ Cl ₂) λ_{\max} (log ϵ) = 375 nm (4615), 707 (6304).
MS(DEI):	m/z (%) = 910.7 (15) [M ⁺], 826.7 (13) [M ⁺ -3 CO], 798.7 (7) [M ⁺ -4 CO], 770.7 (28) [M ⁺ -5 CO], 742.8 (26) [M ⁺ -6 CO].

3.6 μ_2 -(η^2 -NO-2,6-Dibromo-4-chloro-nitrosobenzol)-bis[μ -bromo-tricarbonylrhenium(I)] (21b)



EXPERIMENTELLER TEIL

137 mg (0.339 mmol) Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) in 20 ml Dichlormethan.
73.0 mg (0.203 mmol) 2,6-Dibromo-4-chloro-nitrosobenzol.

Ausbeute 45.0 mg (0.045 mmol, 26 %), grünes Pulver.

Schmelzpunkt: Zers. > 135 °C.

¹H-NMR: (399.78 MHz, CDCl₃) δ = 7.64 (s, 1 H, CH_{arom.}), 7.65 (s, 1 H, CH_{arom.}).

¹³C-NMR: (100.53 MHz, CDCl₃) δ = 131.2 (CH_{arom.}), 132.5 (CH_{arom.}), 133.9 (CH_{arom.}), 140.9 (CH_{arom.}), 164.3 (ON-C_q), 186.3 (C_q, Carbonyl).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3073 cm⁻¹ (w), 2963 (w), 2086 (s), 2034 (vs), 1999 (vs), 1954 (vs), 1923 (vs), 1615 (w), 1563 (m), 1507 (w), 1481 (w), 1461 (w), 1420 (w), 1373 (w), 1353 (w), 1329 (w), 1297 (w), 1126 (w), 1105 (w), 1054 (w), 1030 (w), 924 (m), 862 (m), 807 (m), 807 (m), 747 (m), 687 (w), 637 (w), 609 (w), 576 (w), 539 (w).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2086 cm⁻¹ (vs), 2034 (vs), 2010 (vs), 1962 (vs), 1941 (vs).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (log ϵ) = 373 nm (3476), 704 (3117).

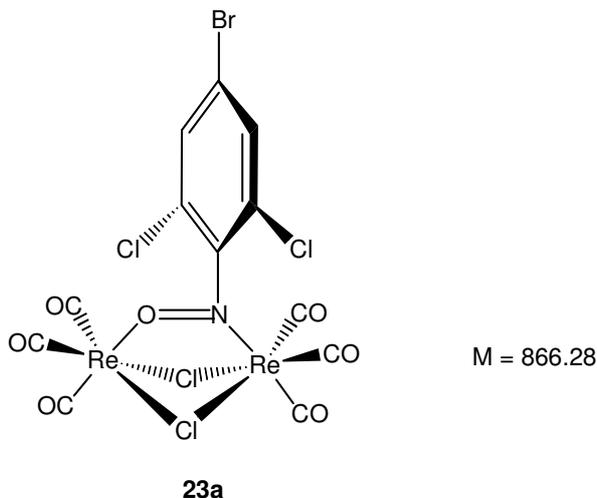
MS(DEI): m/z (%) = 998.1 (1) [M⁺], 914.2 (1) [M⁺ -3 CO], 858.1 (1) [M⁺ -5 CO], 830.3 (28) [M⁺ -6 CO].

Ber. (%): C: 14.43 H: 0.20 N: 1.40.

Gef. (%): C: 17.87 H: 0.59 N: 2.06.

EXPERIMENTELLER TEIL

3.7 μ_2 -(η^2 -NO-2,6-Dichloro-4-bromo-nitrosobenzol)-bis[μ -chloro-tricarbonylrhenium(I)] (23a)



139 mg (0.384 mmol) Pentacarbonyl(chloro)rhenium(I) (**1a**) in 20 ml Dichlormethan.
65.3 mg (0.256 mmol) 4-Bromo-2,6-dichloro-nitrosobenzol.

Ausbeute 65.5 mg (0.076 mmol, 37 %), grünes Pulver.

Schmelzpunkt: Zers. > 123 °C.

$^1\text{H-NMR}$: (270.16 MHz, CDCl_3) δ = 7.60 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.61 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (67.93 MHz, CDCl_3) δ = 124.8 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 130.3 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 131.6 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 160.2 (ON- C_q), 187.6 (C_q , Carbonyl), 191.9 (C_q , Carbonyl).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3116 cm^{-1} (m), 3082 (m), 2088 (vs), 2022 (vs), 1950 (vs), 1925 (vs), 1726 (w), 1615 (s), 1560 (s), 1548 (s), 1469 (s), 1429 (w), 1390 (w), 1378 (m), 1365 (w), 1333 (w), 1297 (m), 1280 (w), 1263 (w), 1182 (s), 1077 (m), 927 (m), 898 (w), 858 (s), 812 (m), 787 (m), 752 (w), 659 (w), 615 (m), 590 (w), 534 (w), 540 (w).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ = 2091 cm^{-1} (s), 2034 (vs), 2011 (vs), 1963 (vs), 1941 (vs).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\log \epsilon$) = 385 nm (2952), 491 (1906).

EXPERIMENTELLER TEIL

MS(DEI): m/z (%) = 886.6 (52) [M⁺], 782.6 (49) [M⁺ -3 CO], 754.6 (48) [M⁺ -4 CO], 726.7 (100) [M⁺ -5 CO], 698.6 (98) [M⁺ -6 CO].

Ber. (%): C: 16.63 H: 0.23 N: 1.62.

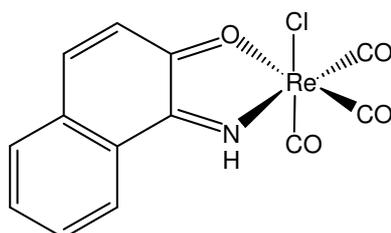
Gef. (%): C: 18.28 H: 1.08 N: 1.55.

4 Einkernige Nitrosoaryl-Komplexe

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4:

Der entsprechende Halogenkomplex wird in Toluol suspendiert, mit einem Äquivalent von 1-Nitroso-2-naphthol versetzt und für 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. erfolgt die Reinigung des Rohproduktes säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan (Säule: 2 cm Durchmesser, mit 3 cm Kieselgel gefüllt).

4.1 Tricarbonyl-chloro-(1-imino-1*H*-naphthalen-2-on-*N,O*)rhenium(I) (**25a**)



M = 462.85

25a

143 mg (0.397 mmol) Pentacarbonyl(chloro)rhenium(I) (**1a**) in 20 ml Toluol.

68.4 mg (0.397) 1-Nitroso-2-naphthol.

Ausbeute 104 mg (0.225 mmol, 57 %), blaues Pulver.

Schmelzpunkt: Zers. > 234 °C.

¹H-NMR: (270.17 MHz, [D₈]-THF) δ = 7.05 (dd, 1H, ³J = 9.80 Hz, ⁴J = 1.34 Hz, CH_{arom.}), 7.70 - 7.76 (m, 3 H, CH_{arom.}), 8.05 (d, 1 H, ³J = 9.94 Hz, CH_{arom.}), 8.47 - 8.49 (m, 1 H, CH_{arom.}).

¹³C-NMR: (67.94 MHz, [D₈]-THF) δ = 125.4 (CH_{arom.}), 127.7 (CH_{arom.}), 128.7 (CH_{arom.}), 132.3 (CH_{arom.}), 132.3 (CH_{arom.}), 132.5 (CH_{arom.}), 134.2

EXPERIMENTELLER TEIL

(CH_{arom.}), 150.4 (C_{q, arom.}), 160.1 (C_{q, arom.}), 182.4 (C_{q, arom.}), 195.7 (C_{q, Carbonyl}).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3162 cm⁻¹ (w), 2026 (vs), 1937 (vs), 1911 (vs), 1605 (m), 1555 (w), 1517 (w), 1409 (w), 1463 (w), 1409 (m), 1381 (w), 1356 (w), 1314 (w), 1288 (w), 1275 (w), 1213 (w), 1169 (w), 1139 (w), 1094 (w), 1023 (w), 959 (w), 907 (w), 846 (w), 755 (w), 692 (w), 637 (w), 604 (w), 582 (w), 547 (w).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2031 cm⁻¹ (vs), 1945 (s), 1932 (vs).

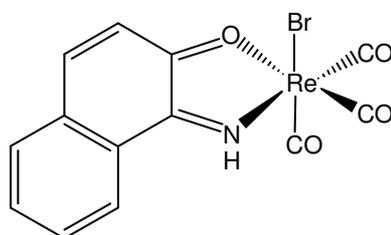
UV/Vis: (CHCl₃) λ_{\max} (log ϵ) = 307 nm (5002), 388 (2040), 630 (8209).

MS(DEI): m/z (%) = 435.1 (17) [M⁺], 407.1 (12) [M⁺ - CO], 379.1 (88) [M⁺ - 3 CO], 343.2 (20) [M⁺ - 3 CO, - Cl].

Ber. (%): C: 33.70 H: 1.51 N: 3.02.

Gef. (%): C: 32.75 H: 1.96 N: 2.81.

4.2 Bromo-tricarbonyl-(1-imino-1*H*-naphthalen-2-on-*N,O*)rhenium(I) (**25b**)



M = 507.31

25b

242 mg (0.596 mmol) Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (**1b**) in 20 ml Toluol.

104 mg (0.596) 1-Nitroso-2-naphthol.

Ausbeute 197 mg (0.387 mmol, 65 %), blaues Pulver.

Schmelzpunkt: Zers. > 242 °C.

¹H-NMR: (399.78 MHz, [D₈]-THF) δ = 7.10 (dd, 1 H, ³J = 9.67 Hz, ⁴J = 1.32 Hz, CH_{arom.}), 7.72 - 7.76 (m, 3 H, CH_{arom.}), 8.07 (d, 1 H, ³J =

EXPERIMENTELLER TEIL

10.11 Hz, CH_{arom.}), 8.47 - 8.48 (m, 1 H, CH_{arom.}), 14.47 (s, 1 H, NH).

¹³C-NMR: (100.53 MHz, [D₈]-THF) δ = 125.5 (CH_{arom.}), 127.6 (CH_{arom.}), 128.6 (CH_{arom.}), 132.3 (CH_{arom.}), 132.5 (CH_{arom.}), 132.6 (CH_{arom.}), 134.1 (CH_{arom.}), 166.4 (C_{q, arom.}), 181.7 (C_{q, arom.}), 194.9 (C_{q, Carbonyl}), 197.9 (C_{q, Carbonyl}).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3175 cm⁻¹ (m), 3053 (w), 2924 (w), 2853 (w), 2028 (vs), 1930 (vs), 1914 (vs), 1736 (w), 1604 (s), 1559 (w), 1480 (m), 1461 (m), 1408 (s), 1380 (w), 1315 (w), 1229 (w), 1169 (w), 1141 (w), 1092 (w), 1020 (w), 974 (w), 902 (w), 844 (w), 804 (w), 755 (w), 717 (w), 653 (w), 581 (w), 547 (w).

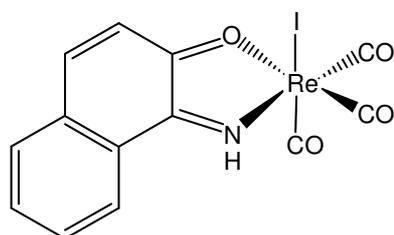
IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2032 cm⁻¹ (vs), 1951 (s), 1925 (s).

UV/Vis: (CHCl₃) λ_{\max} (log ϵ) = 300 nm (5021), 407 (2741), 637 (10960).

MS(DEI): m/z (%) = 506.7 (17) [M⁺], 478.7 (33) [M⁺ - CO], 450.7 (16) [M⁺ - 2 CO], 422.7 (66) [M⁺ - 3 CO], 342.8 (17) [M⁺ - 3 CO, -Br].

Ber. (%)	C: 30.75	H: 1.38	N: 2.76.
Gef. (%)	C: 30.83	H: 1.35	N: 2.74.

4.3 Tricarbonyl-(1-imino-1*H*-naphthalen-2-on-*N,O*)-(iodo)rhenium(I) (**25c**)



M = 554.31

25c

102 mg (0.225 mmol) Pentacarbonyl(iodo)rhenium(I) (**1c**) in 20 ml Toluol.
42.0 mg (0.247) 1-Nitroso-2-naphthol.

Ausbeute 81.1 mg (0.146 mmol, 65 %), blaues Pulver.

Schmelzpunkt: Zers. > 247 °C.

EXPERIMENTELLER TEIL

$^1\text{H-NMR}$: (399.78 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF) $\delta = 7.16$ (dd, 1 H, $^3J = 9.65$ Hz, $^4J = 1.34$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.74 - 7.78 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.03 (d, 1 H, $^3J = 9.65$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.28 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.53 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF) $\delta = 124.4$ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 127.4 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 128.3 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 132.0 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 132.3 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 133.7 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 134.4 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 148.0 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 165.0 ($\text{C}_{\text{q, arom.}}$), 181.2 ($\text{C}_{\text{q, arom.}}$), 193.2 ($\text{C}_{\text{q, Carbonyl}}$), 196.9 ($\text{C}_{\text{q, Carbonyl}}$).

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 3192$ cm^{-1} (m), 2148 (w), 2025 (vs), 1935 (vs), 1919 (vs), 1626 (w), 1603 (m), 1533 (w), 1480 (w), 1454 (w), 1406 (m), 1315 (m), 1289 (w), 1271 (w), 1231 (w), 1168 (w), 1108 (w), 1022 (w), 887 (w), 838 (w), 805 (w), 754 (w), 692 (w), 632 (w), 581 (w).

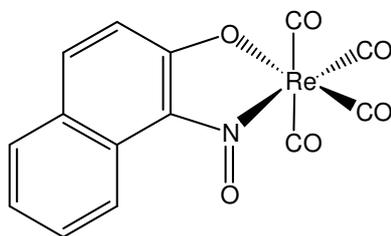
IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu} = 2032$ cm^{-1} (vs), 1955 (s), 1931 (s).

UV/Vis: (CHCl_3) λ_{max} ($\log \epsilon$) = 483 nm (3856), 638 (6337).

MS(DEI): m/z (%) = 554.6 (19) $[\text{M}^+]$, 526.7 (26) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 498.7 (12) $[\text{M}^+ - 2 \text{CO}]$, 470.7 (46) $[\text{M}^+ - 3 \text{CO}]$, 343.9 (15) $[\text{M}^+ - 3 \text{CO}, - \text{I}]$.

Ber. (%):	C: 28.14	H: 1.26	N: 2.53.
Gef. (%):	C: 27.78	H: 1.53	N: 2.41.

4.4 Tetracarbonyl-(1-nitroso-naphthalen-2-olato-*N,O*)-rhenium(I) (**26**)



$M = 470.40$

26

99.7 mg (0.246 mmol) Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (**1b**) werden in 20 ml Dichlormethan gelöst, mit 46.9 mg (0.271 mmol) 1-Nitroso-2-naphthol versetzt und 40 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. erfolgt die Reinigung des orangenen Rohproduktes säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan.

EXPERIMENTELLER TEIL

Ausbeute	97.6 mg (0.207 mmol, 72 %), braun-oranges Pulver.		
Schmelzpunkt:	184 °C (Zers.).		
¹ H-NMR:	(399.78 MHz, CDCl ₃) δ = 7.04 (d, 1 H, ³ J = 9.40 Hz, CH _{arom.}), 7.49 (t, 1 H, ³ J = 7.86 Hz, CH _{arom.}), 7.62 - 7.65 (m, 2 H, CH _{arom.}), 7.82 (d, 1 H, ³ J = 9.40 Hz, CH _{arom.}), 9.26 (d, 1 H, ³ J = 8.35 Hz, CH _{arom.}).		
¹³ C-NMR:	(100.53 MHz, CDCl ₃) δ = 123.0 (CH _{arom.}), 124.1 (CH _{arom.}), 125.0 (CH _{arom.}), 127.1 (CH _{arom.}), 128.0 (CH _{arom.}), 129.1 (CH _{arom.}), 133.4 (CH _{arom.}), 144.9 (CH _{arom.}), 156.3 (C _q , arom.), 183.4 (C _q , arom.), 190.9 (C _q , Carbonyl).		
IR:	(KBr) $\tilde{\nu}$ = 3121 cm ⁻¹ (w), 3065 (w), 2962 (m), 2926 (m), 2854 (w), 2753 (w), 2687 (w), 2644 (w), 2584 (w), 2456 (w), 2421 (w), 2338 (w), 2114 (vs), 2017 (vs), 1994 (vs), 1958 (vs), 1820 (w), 1790 (w), 1726 (w), 1647 (m), 1619 (m), 1608 (s), 1599 (s), 1554 (s), 1517 (vs), 1482 (m), 1454 (w), 1422 (w), 1380 (s), 1357 (vs), 1323 (s), 1311 (s), 1266 (s), 1214 (s), 1139 (m), 1024 (m), 970 (w), 878 (w), 832 (w), 821 (s), 803 (m), 755 (s), 739 (m), 712 (w), 683 (w), 664 (m), 625 (s), 590 (w), 565 (m).		
IR:	(CH ₂ Cl ₂) $\tilde{\nu}$ = 2113 cm ⁻¹ (vs), 2017 (vs), 2002 (vs), 1957 (vs).		
UV/Vis:	(CHCl ₃) λ_{\max} (log ϵ) = 299 nm (13705), 323 (5836), 419 (13612).		
MS(DEI):	m/z (%) = 470.7 (60) [M ⁺], 442.8 (22) [M ⁺ - CO], 414.8 (7) [M ⁺ - 2 CO], 386.8 (35) [M ⁺ - 3 CO], 358.9 (100) [M ⁺ - 4 CO], 328.9 (47) [M ⁺ - 4 CO, - NO].		
Ber. (%):	C: 35.63	H: 1.50	N: 2.97.
Gef. (%):	C: 33.78	H: 1.18	N: 2.64.

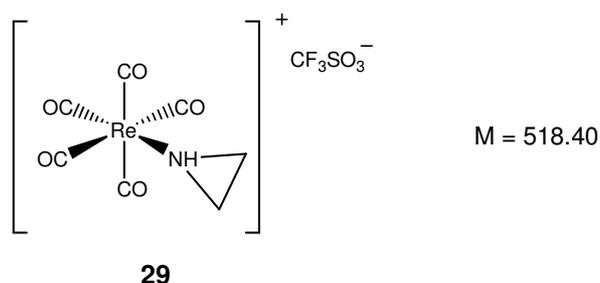
EXPERIMENTELLER TEIL

5 Mono-Aziridin-Komplexe

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5:

Die Bromo- bzw. Chloro-Komplexe von Rhenium(I) bzw. Gold(I) werden in 20 ml Dichlormethan gelöst, mit 1.1 Äquivalenten AgOTf versetzt und ca. 45 min bei RT gerührt. Man filtriert entstandenes Silberbromid ab, setzt das jeweilige Aziridin zu und rührt weitere 45 min bei RT. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. wird der Rückstand zur Reinigung in Hexan gerührt. Die überstehende Lösung wird abgetrennt und das Produkt i. Vak. getrocknet.

5.1 [Aziridin-pentacarbonyl-rhenium(I)]trifluormethansulfonat (**29**)



118 mg (0.291 mmol) Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (**1b**) in 20 ml Dichlormethan.

82.1 mg (0.320 mmol) Silbertrifluormethansulfonat.

12 μ l (0.320 mmol) Aziridin.

Ausbeute 98.1 mg (0.189 mmol, 65 %), farbloses Pulver.

Schmelzpunkt: 93 - 95 °C.

$^1\text{H-NMR}$: (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton) δ = 2.41 (m, 2 H, Az- CH_2), 2.75 (m, 2 H, Az- CH_2), 3.88 (br, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.53 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton) δ = 28.0 (Az- CH_2), 30.9 (Az- CH_2), 122.0 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 321.1$ Hz), 180.2 ($\text{C}_{\text{q,Carbonyl}}$), 180.9 ($\text{C}_{\text{q,Carbonyl}}$).

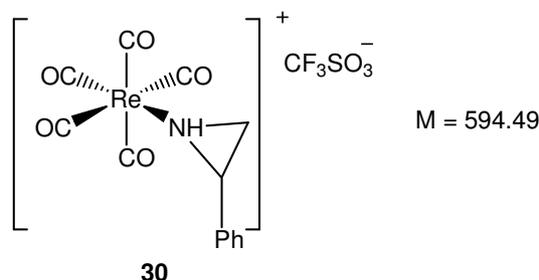
IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3231 cm^{-1} (m), 2164 (m), 2099 (m), 2048 (vs), 2005 (vs), 1470 (w), 1455 (w), 1283 (s), 1260 (s), 1226 (m), 1164 (m), 1153 (m), 1098 (w), 1034 (s), 903 (m), 807 (w), 757 (w), 640 (s), 596 (m), 519 (w), 352 (m).

EXPERIMENTELLER TEIL

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2162 cm⁻¹ (m), 2099 (m), 2053 (vs), 2019 (m).

MS(FAB): m/z (%) = 370.1 (85) [M⁺], 342.1 (20) [M⁺ - CO].

5.2 [2-Phenylaziridin-pentacarbonyl-rhenium(I)]trifluormethansulfonat (**30**)



125 mg (0.307 mmol) Bromo(pentacarbonyl)rhenium(I) (**1b**) in 20 ml Dichlormethan.

86.7 mg (0.337 mmol) Silbertrifluormethansulfonat.

39.2 μ l (0.337 mmol) 2-Phenylaziridin.

Ausbeute 134 mg (0.230 mmol, 68 %), farbloses Pulver.

Schmelzpunkt: 101 - 104 °C.

¹H-NMR: (270.17 MHz, [D₆]-Aceton) δ = 2.99 - 3.03 (m, 1 H, Az-CH), 3.41-3.46 (m, 1 H, Az-CH), 3.98 (t, 1 H, ³J = 6.54 Hz, Az-CH), 4.70 (br, 1 H, NH), 7.41 - 7.44 (m, 5 H, CH_{arom.}).

¹³C-NMR: (100.53 MHz, [D₆]-Aceton) δ = 38.5 (Az-CH), 46.9 (Az-CH), 128.1 (CH_{arom.}), 129.9 (CH_{arom.}), 130.1 (CH_{arom.}), 130.3 (CH_{arom.}), 181.4 (C_{q, Carbonyl}).

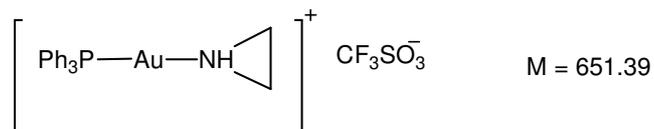
IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3240 cm⁻¹ (m), 2954 (w), 2162 (w), 2098 (m), 2048 (vs), 2001(m), 1632 (m), 1502 (w), 1468 (w), 1399 (w), 1282 (s), 1257 (s), 1168 (s), 1032 (s), 949 (w), 893 (w), 766 (w), 698 (m), 694 (s), 594 (s), 517 (m).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2163 cm⁻¹ (w), 2102 (w), 2053 (vs), 2018 (m).

MS(FAB): m/z (%) = 446.1 (100) [M⁺], 390.1 (50) [M⁺ - CO].

EXPERIMENTELLER TEIL

5.3 [Aziridin-triphenylphosphan-gold(I)]trifluormethansulfonat (**32**)



32

113 mg (0.235 mmol) Chloro-(triphenylphosphan)gold(I) (**31**) in 20 ml Dichlormethan.

66.0 mg (0.258 mmol) Silbertrifluormethansulfonat.

10 μl (0.258 mmol) Aziridin.

Ausbeute: 99.5 mg (0.153 mmol, 65 %), farbloses Pulver.

Schmelzpunkt: 115 - 117 °C.

$^1\text{H-NMR}$: (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton) $\delta = 2.62$ (s, 4 H, Az- CH_2), 2.83 (br, 1 H, NH), 7.61 - 7.65 (m, 5 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (67.94 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton) $\delta = 24.6$ (Az- CH_2), 128.2 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 64.37$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 130.0 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 12.66$ Hz, m- $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 132.9 (d, $^4J(\text{C}, \text{P}) = 3.12$ Hz, p- $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 134.6 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 14.54$ Hz, o- $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{31}\text{P-NMR}$: (109.37 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton) $\delta = 30.8$ (PPh_3).

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 3260$ cm^{-1} (w), 3085 (w), 3048 (w), 2960 (w), 2923 (w), 2857 (w), 1622 (w), 1591 (w), 1576 (w), 1482 (m), 1437 (s), 1333 (w), 1259 (vs), 1228 (m), 1161 (s), 1103 (s), 1120 (w), 1103 (s), 1073 (w), 1031 (vs), 998 (w), 931 (w), 856 (w), 750 (m), 712 (m), 694 (s), 654 (m), 638 (s), 574 (w), 544 (s), 510 (m), 452 (w).

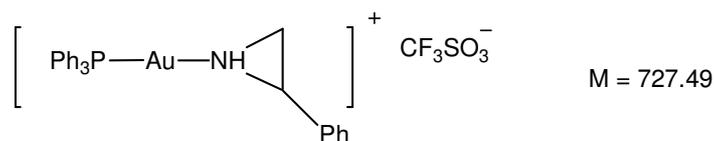
MS(FAB): m/z (%) = 502.2 (79) $[\text{M}^+]$, 459.1 (100) $[\text{M}^+ - \text{Az}]$.

Ber. (%): C: 38.73 H: 3.09 N: 2.15.

Gef. (%): C: 40.23 H: 3.43 N: 2.50.

EXPERIMENTELLER TEIL

5.4 [2-Phenylaziridin-triphenylphosphan-gold(I)]trifluormethansulfonat (**33**)



136 mg (0.283 mmol) Chloro-(triphenylphosphan)gold(I) (**31**) in 20 ml Dichlormethan.
 80.0 mg (0.311 mmol) Silbertrifluormethansulfonat.
 36 μ l (0.311 mmol) 2-Phenylaziridin.

Ausbeute: 125 mg (0.173 mmol, 61 %), farbloses Pulver.

Schmelzpunkt: 120 - 123 °C.

$^1\text{H-NMR}$: (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton) δ = 3.07 (d, 3J = 7.27 Hz, 1 H, Az-CH), 3.25 (br, 1 H, Az-CH), 4.10 (t, 3J = 6.38 Hz, 1 H, Az-CH₂), 4.94 (br, 1 H, NH), 7.37 - 7.45 (m, 5 H, CH_{arom.}), 7.46 - 7.65 (m, 15 H, CH_{arom.}).

$^{13}\text{C-NMR}$: (67.94 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton) δ = 30.6 (Az-CH₂), 37.6 (Az-CH₂), 128.1 (d, $^1J(\text{C}, \text{P})$ = 65.39 Hz, CH_{arom.}), 128.5 (CH_{arom.}), 128.7 (CH_{arom.}), 129.4 (CH_{arom.}), 129.5 (CH_{arom.}), 129.9 (d, $^3J(\text{C}, \text{P})$ = 12.46 Hz, m-CH_{arom.}), 132.3 (CH_{arom.}), 132.8 (d, $^4J(\text{C}, \text{P})$ = 3.11 Hz, p-CH_{arom.}), 134.4 (d, $^2J(\text{C}, \text{P})$ = 13.49 Hz, o-CH_{arom.}).

$^{31}\text{P-NMR}$: (109.37 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton) δ = 31.3 (PPh₃).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3261 cm⁻¹ (w), 3057 (w), 1635 (m), 1606 (m), 1496 (w), 1481 (w), 1437 (s), 1396 (w), 1333 (w), 1257 (vs), 1167 (s), 1102 (m), 1071 (w), 1031 (s), 998 (w), 889 (w), 862 (w), 754 (m), 712 (m), 694 (s), 638 (s), 575 (w), 544 (s), 509 (m).

MS(FAB): m/z (%) = 578.2 (100) $[\text{M}^+]$, 459.2 (60) $[\text{M}^+ - \text{Az}]$.

Ber. (%): C: 44.58 H: 3.30 N: 1.93.

Gef. (%): C: 45.51 H: 3.41 N: 2.24.

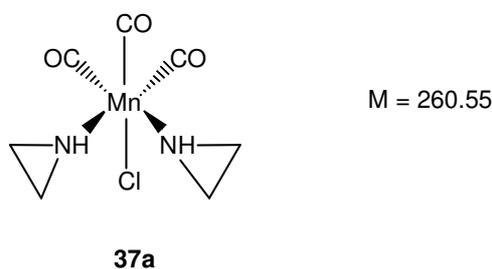
EXPERIMENTELLER TEIL

6 Bis-Aziridin-Komplexe

Allgemeine Arbeitsvorschrift 6:

Das entsprechende Metallhalogenid wird in 20 ml Aceton gelöst, mit drei Äquivalenten Aziridin versetzt und bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. wird der Rückstand zur Reinigung in Hexan gerührt. Die überstehende Lösung wird abgetrennt und das Produkt i. Vak. getrocknet.

6.1 Bis-(aziridin)-tricarbonyl-chloromangan(I) (**37a**)



117 mg (0.509 mmol) Pentacarbonyl(chloro)mangan(I) (**34a**).

56.6 μ l (1.53 mmol) Aziridin.

Reaktionszeit: 4 h.

Ausbeute: 106 mg (0.407 mmol, 80 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 155 - 156 °C.

$^1\text{H-NMR}$: (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton) δ = 1.96 (br, 2 H, Az- CH_2), 2.23 (br, 2 H, Az- CH_2), 3.83 (br, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (67.94 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, verschiedene Isomere; Angabe in Bereichen) δ = 22.4 - 22.7 (Az- CH_2), 23.4 - 23.6 (Az- CH_2).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3249 cm^{-1} (s), 3233 (s), 3011 (m), 2681 (w), 2423 (w), 2167 w), 2028 (vs), 1936 (vs), 1905 (vs), 1640 (w), 1471 (w), 1456 (w), 1349 (w), 1306 (w), 1230 (m), 1110 (w), 930 (w), 892 (m), 883 (m), 825 (w), 799 (w), 689 (m), 638 (m), 522 (w).

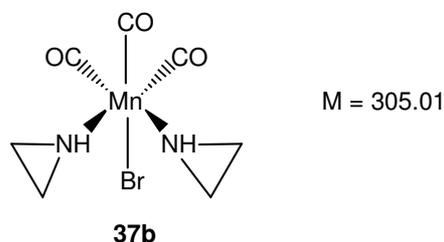
IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ = 2031 cm^{-1} (vs), 1935 (vs), 1903 (vs).

MS(DEI): m/z (%) = 133.0 (11) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$].

EXPERIMENTELLER TEIL

Ber. (%):	C: 32.24	H: 3.83	N: 10.75.
Gef. (%):	C: 32.18	H: 4.11	N: 10.29.

6.2 Bis-(aziridin)-bromo-tricarbonylmangan(I) (**37b**)



109 mg (0.400 mmol) Bromo(pentacarbonyl)mangan(I) (**34b**).

73.8 μ l (1.99 mmol) Aziridin.

Reaktionszeit: 3 h.

Ausbeute: 97.6 mg (0.320 mmol, 80 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 157 - 159 °C.

$^1\text{H-NMR}$: (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton) δ = 2.23 (br, 4 H, Az- CH_2), 3.80 (br, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (67.94 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton) δ = 23.7 (Az- CH_2), 24.4 (Az- CH_2).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3246 cm^{-1} (s), 3165 (w), 3011 (w), 2028 (vs), 1918 (vs), 1905 (vs), 1472 (w), 1459 (w). 1450 (w), 1441 (m), 1349 (w), 1324 (w), 1310 (m), 1149 (w), 1136 (w), 1101 (w), 1081 (w), 1072 (w), 939 (w), 883 (m), 798 (w), 690 (m), 630 (m), 588 (w), 577 (w), 525 (m), 496 (w), 482 (w).

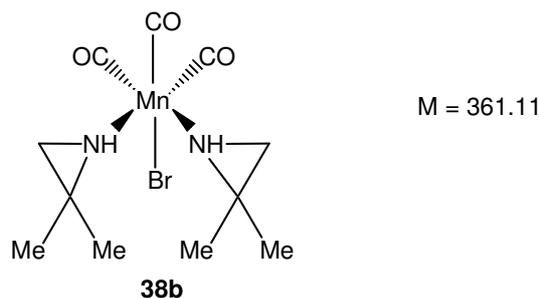
IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ = 2030 cm^{-1} (vs), 1936 (vs), 1904 (vs).

MS(DEI): m/z (%) = 221.9 (20) $[\text{M}^+ - 3 \text{ CO}]$, 178.9 (30) $[\text{M}^+ - \text{Az} - 3 \text{ CO}]$.

Ber. (%):	C: 26.18	H: 3.58	N: 9.45.
Gef. (%):	C: 27.54	H: 3.30	N: 9.18.

EXPERIMENTELLER TEIL

6.3 Bis-(2,2-dimethylaziridin)-bromo-tricarbonylmangan(I) (**38b**)



158 mg (0.573 mmol) Bromo(pentacarbonyl)mangan(I) (**34b**).

394 μl (2.870 mmol) 2,2-Dimethylaziridin.

Reaktionszeit: 1 h.

Ausbeute: 186 mg (0.516 mmol, 90 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 159 - 161 $^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$: (399.78 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton) δ = 1.52 (br, 6 H, CH_3), 2.05 (br, 1 H, Az- CH_2) 2.41 (br, 1 H, Az- CH_2), 4.51 (br, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.53 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, verschiedene Isomere; Angabe in Bereichen) δ = 22.9 - 23.2 (CH_3), 25.2 (CH_3), 37.5 - 38.6 (Az- CH_2).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3231 cm^{-1} (vs), 2997 (w), 2967 (m), 2931 (w), 2879 (w), 2023 (vs), 1940 (vs), 1918 (vs), 1465 (m), 1451 (m), 1390 (m), 1338 (m), 1281 (w), 1261 (w), 1251 (w), 1162 (w), 1118 (m), 1106 (m), 1057 (w), 974 (w), 909 (w), 817 (w), 692 (m), 640 (m), 539 (w), 508 (w), 428 (w), 391 (w).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ = 2027 cm^{-1} (vs), 1933 (vs), 1902 (vs).

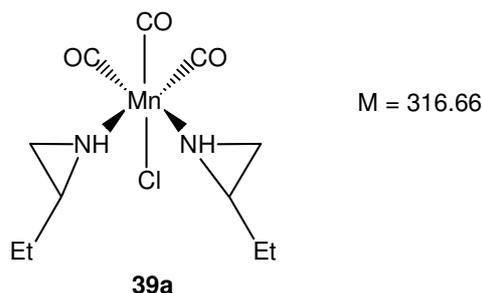
MS(DEI): m/z (%) = 278.0 (47) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 205.0 (50) [$\text{M}^+ - \text{Az} - 3 \text{CO}$].

Ber. (%): C: 36.55 H: 4.98 N: 7.75 Br: 22.12.

Gef. (%): C: 36.31 H: 4.92 N: 7.69 Br: 22.19.

EXPERIMENTELLER TEIL

6.4 Bis-(2-ethylaziridin)-tricarbonyl-chloromangan(I) (**39a**)



98.0 mg (0.425 mmol) Pentacarbonyl(chloro)mangan(I) (**34a**).

116 μ l (1.99 mmol) 2-Ethylaziridin.

Reaktionszeit: 3 h.

Ausbeute: 97.6 mg (0.320 mmol, 80 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 154 - 156 °C.

$^1\text{H-NMR}$: (399.78 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton) δ = 1.10 (br, 3 H, CH_3), 1.64 (br, 2 H, CH_2), 2.07 (br, 2 H, Az- CH_2), 2.28 (br, 1 H, Az-CH), 3.81 (br, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.53 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, verschiedene Isomere; Angabe in Bereichen) δ = 11.1 - 11.3 (CH_3), 26.1 - 26.4 (CH_2), 38.2 - 38.3 (Az- CH_2), 39.8 - 39.9 (Az-CH).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3234 cm^{-1} (m), 3010 (w), 2968 (m), 2930 (w), 2880 (w), 2861 (w), 2025 (vs), 1924 (vs), 1898 (vs), 1629 (w), 1465 (m), 1444 (w), 1398 (w), 1384 (w), 1313 (w), 1260 (w), 1235 (w), 1207 (w), 1144 (w), 1122 (w), 1100 (w), 1077 (w), 1020 (w), 980 (w), 943 (w), 910 (m), 847 (m), 801 (w), 763 (w), 742 (w), 692 (m), 637 (w), 530 (w), 520 (w).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ = 2030 cm^{-1} (vs), 1934 (vs), 1901 (vs).

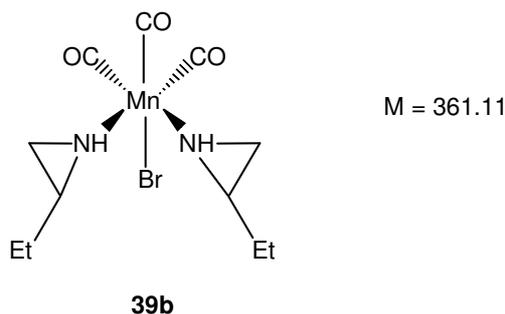
MS(DEI): m/z (%) = 232.0 (40) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 161.0 (55) [$\text{M}^+ - \text{Az} - 3 \text{CO}$].

Ber. (%): C: 41.68 H: 5.68 N: 8.85 Br: 11.21.

Gef. (%): C: 41.59 H: 5.73 N: 8.80 Br: 11.20.

EXPERIMENTELLER TEIL

6.5 Bis-(2-ethylaziridin)-bromo-tricarbonylmangan(I) (**39b**)



109 mg (0.400 mmol) Bromo(pentacarbonyl)mangan(I) (**34b**).

73.8 μ l (1.99 mmol) 2-Ethylaziridin.

Reaktionszeit: 3 h.

Ausbeute: 97.5 mg (0.320 mmol, 80 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 157 - 159 °C.

$^1\text{H-NMR}$: (399.78 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton) δ = 1.11 (br, 3 H, CH_3), 1.69 (br, 2 H, CH_2), 2.31 (br, 2 H, Az- CH_2), 2.85 (br, 1 H, Az-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.53 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, verschiedene Isomere; Angabe in Bereichen) δ = 11.0 - 11.2 (CH_3), 26.8 - 27.1 (CH_2), 39.9 - 40.1 (Az- CH_2), 41.2 (Az-CH).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3258 cm^{-1} (m), 3234 (s), 3009 (w), 2967 (w), 2929 (w), 2870 (w), 2860 (w), 2031 (vs), 1933 (vs), 1915 (vs), 1627 (w), 1466 (m), 1444 (w), 1397 (w), 1384 (w), 1335 (w), 1316 (w), 1260 (w), 1234 (w), 1210 (w), 1160 (w), 1149 (w), 1122 (w), 1078 (w), 1019 (w), 979 (w), 943 (w), 920 (m), 847 (m), 803 (w), 762 (w), 742 (w), 692 (m), 635 (m), 540 (w), 519 (w), 493 (w), 468 (w).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ = 2028 cm^{-1} (vs), 1934 (vs), 1902 (vs).

MS(DEI): m/z (%) = 276.2 (100) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 205.2 (98) [$\text{M}^+ - \text{Az} - 3 \text{CO}$].

Ber. (%): C: 36.55 H: 4.98 N: 7.75 Br: 22.12.

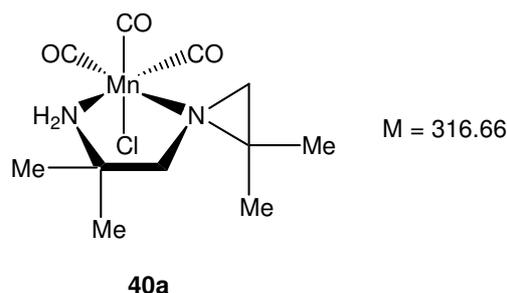
Gef. (%): C: 36.23 H: 4.98 N: 7.64 Br: 21.59.

EXPERIMENTELLER TEIL

7 1,2-Aminoaziridinoethan-Komplexe

40a,c wurden ebenfalls nach Arbeitsvorschrift 6 hergestellt, allerdings wurde nicht unter Lichtausschluss gearbeitet.

7.1 1-Amino-1,1-dimethyl-2-(2,2-dimethylaziridino)ethan-tricarbonyl-chloro-mangan(I) (**40a**)



110 mg (0.477 mmol) Pentacarbonyl(chloro)mangan(I) (**34a**).

129 μ l (1.428 mmol) 2,2-Dimethylaziridin.

Reaktionszeit: 1 h (RT).

Ausbeute: 140 mg (0.444 mmol, 93 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 153 - 155 °C.

$^1\text{H-NMR}$: (399.78 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton) δ = 1.43 (br, 3 H, CH_3), 1.45 (br, 3 H, CH_3), 1.51 (br, 3 H, CH_3), 1.55 (br, 3 H, CH_3), 1.74 (br, 1 H, CH_2), 1.93 (br, 1 H, Az- CH_2), 2.02 (br, 1 H, Az- CH_2), 2.35 (br, 1 H, CH_2), 2.90 (br, 2 H, NH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.53 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, Isomer 1) δ = 22.75 (CH_3), 22.99 (CH_3), 24.92 (CH_3), 24.96 (CH_3), 35.53 (Az- CH_2), 37.23 (CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.53 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, Isomer 2) δ = 22.28 (CH_3), 22.49 (CH_3), 24.81 (CH_3), 24.83 (CH_3), 35.32 (Az- CH_2), 37.01 (CH_2),

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.53 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, Isomer 3) δ = 22.25 (CH_3), 22.45 (CH_3), 24.72 (CH_3), 24.87 (CH_3), 35.85 (Az- CH_2), 37.32 (CH_2).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3232 cm^{-1} (m), 3144 (m), 2971 (w), 2024 (vs), 1918 (vs), 1701 (w), 1623 (w), 1591 (w), 1466 (w), 1390 (w),

EXPERIMENTELLER TEIL

1338 (w), 1152 (w), 1118 (w), 976 (w), 910 (w), 812 (w), 768 (w), 693 (w), 640 (m), 517 (w).

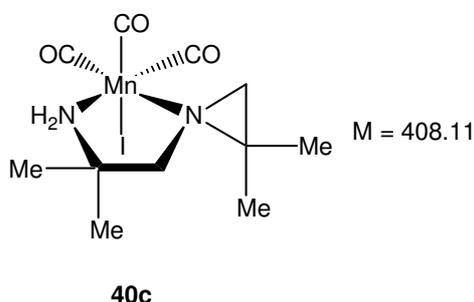
IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2029 cm⁻¹ (vs), 1933 (vs), 1903 (vs).

MS(DEI): m/z (%) = 232.1 (60) [M⁺ - 3 CO], 161.1 (15) [M⁺ - Az - 3 CO].

Ber. (%): C: 41.68 H: 5.68 N: 8.85 Cl: 11.21.

Gef. (%): C: 41.34 H: 5.68 N: 8.68 Cl: 11.14.

7.2 1-Amino-1,1-dimethyl-2-(2,2-dimethylaziridino)ethan-tricarbonyl-iodo-mangan(I) (40c)



132 mg (0.410 mmol) Pentacarbonyl(iodo)mangan(I) (**34c**).

112 μ l (1.230 mmol) 2,2-Dimethylaziridin.

Reaktionszeit: 5 h (RT).

Ausbeute: 120 mg (0.294 mmol, 73 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 157 - 159 °C.

¹H-NMR: (399.78 MHz, [D₆]-Aceton) δ = 1.95 (br, 12 H, CH₃), 2.18 (br, 2H, N-CH₂), 2.23 (br, 2 H, Az-CH₂), 3.00 (br, 2 H, NH₂).

¹³C-NMR: (100.53 MHz, [D₆]-Aceton) δ = 22.4 (CH₃), 25.0 (CH₃), 32.6 (Az-CH₂), 37.8 (CH₂).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3234 cm⁻¹ (m), 2995 (w), 2969 (m), 2937 (w), 2754 (w), 2492 (w), 2390 (w), 2025 (vs), 1936 (vs), 1909 (vs), 1628 (w), 1464 (m), 1504 (m), 1387 (m), 1335 (m), 1258 (w), 1157 (w), 1150 (w), 1055 (w), 1029 (w), 970 (w), 910 (w), 814 (m), 698 (m), 638 (m), 532 (w).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2023 cm⁻¹ (vs), 1931 (vs), 1902 (vs).

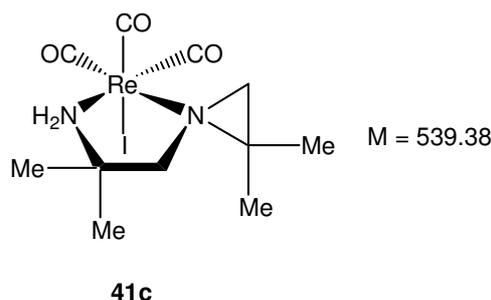
EXPERIMENTELLER TEIL

MS(DEI): m/z (%) = 324 (100) [$M^+ - 3 \text{ CO}$], 253 (43) [$M^+ - \text{Az} - 3 \text{ CO}$].

Ber. (%): C: 32.34 H: 4.41 N: 6.86 I: 31.09.

Gef. (%): C: 31.83 H: 4.28 N: 6.72 I: 30.94.

7.3 1-Amino-1,1-dimethyl-2-(2,2-dimethylaziridino)ethan-tricarbonyl-iodo-rhenium(I) (41c)



177 mg (0.391 mmol) Pentacarbonyl(iodo)rhenium(I) (**1c**) werden in 20 ml Aceton gelöst, mit 106 μl (1.170 mmol) 2,2-Dimethylazirdin versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. wird der Rückstand zur Reinigung in Hexan gerührt. Die überstehende Lösung wird abgetrennt und das Produkt i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 87.3 mg (0.294 mmol, 73 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 157 - 159 °C.

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3278 cm^{-1} (w), 3209 (w), 3132 (w), 2969 (m), 2935 (w), 2019 (vs), 1905 (vs), 1688 (w), 1585 (w), 1515 (w), 1463 (m), 1378 (m), 1338 (w), 1262 (w), 1237 (w), 1181 (w), 1146 (w), 1105 (w), 1059 (w), 1023 (w), 977 (w), 914 (w), 881 (w), 807 (w), 769 (w), 654 (w), 610 (w), 586 (w), 539 (w), 503 (w).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ = 2024 cm^{-1} (vs), 1916 (vs), 1888 (vs).

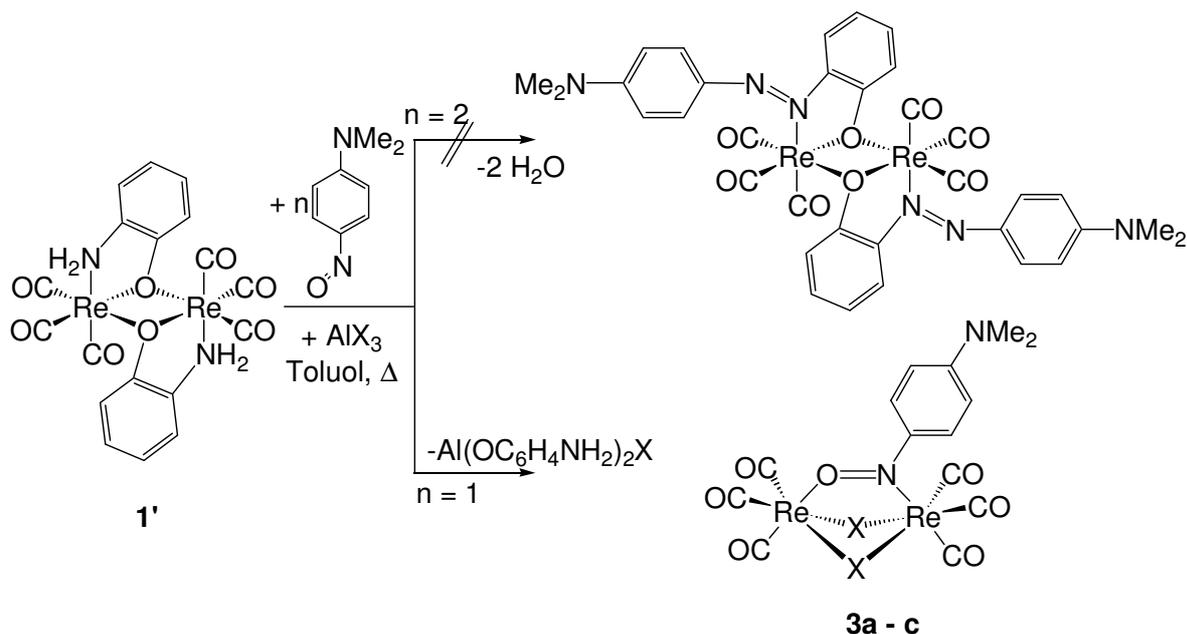
MS(DEI): m/z (%) = 539.7 (63) [M^+], 483.9 (44) [$M^+ - 2 \text{ CO}$], 451.7 (35) [$M^+ - 3 \text{ CO}$], 412.9 (42) [$M^+ - 3 \text{ CO} - \text{I}$].

Ber. (%): C: 24.45 H: 2.04 N: 5.19.

Gef. (%): C: 25.99 H: 3.73 N: 5.24.

Zusammenfassung

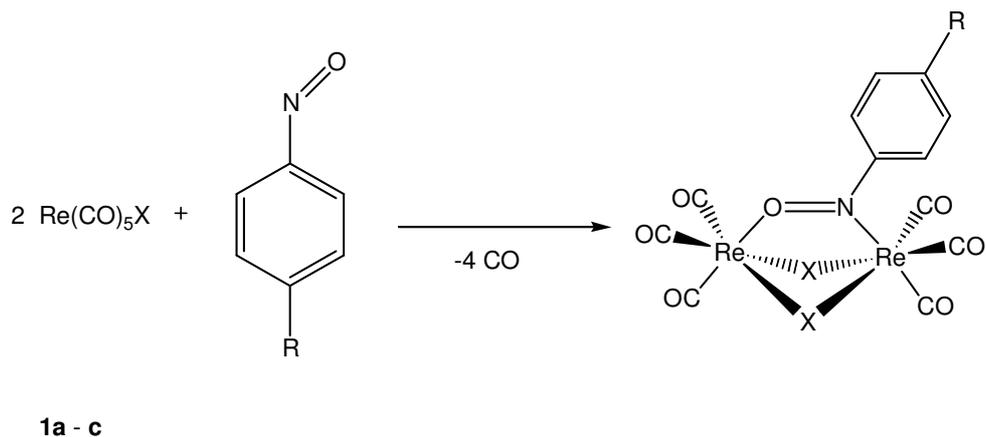
C-Nitroso-Verbindungen stellen durch ihre Vielzahl von Ligandenfunktionen eine äußerst interessante Ligandengruppe in der metallorganischen Chemie dar. Außerdem ist die Nitroso-Gruppe isoelektronisch zu Disauerstoff, weshalb sie auch Addukte mit Metalloproteinen bilden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Methode zur Synthese dichroitischer Komplexe des Typs $[(\text{CO})_3\text{ReX}]_2(\mu_2\text{-ON-R})$ mit der seltenen $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N,O}$ Bindungssituation und nur einatomigen als zusätzlichen Brücken entwickelt. Der erste von *Wilberger* zufällig erhaltene Komplex **3a** wurde ausgehend von **1'** mit der Lewis-Säure AlCl_3 erhalten. Durch Verwendung von AlBr_3 bzw. AlI_3 sind nun auch die analogen über Brom bzw. Iod verbrückten Nitroso-Komplexe zugänglich (Schema 1).



Schema 1: Darstellung von **3a - c** aus **1'**.

Werden alternativ die leichter zugänglichen Komplexe $\text{XRe}(\text{CO})_5$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (**1a - c**) als Edukte mit *N,N*-Dimethylnitrosoanilin und mit weiteren Nitrosoverbindungen umgesetzt, so erhält man die gleichen Komplexe, aber mit deutlich besseren Ausbeuten (ca. 96 %). Jedoch sinken die Ausbeuten von den Chlor- zu den Iod-Verbindungen wegen des wachsenden sterischen Anspruchs (Schema 2).

ZUSAMMENFASSUNG

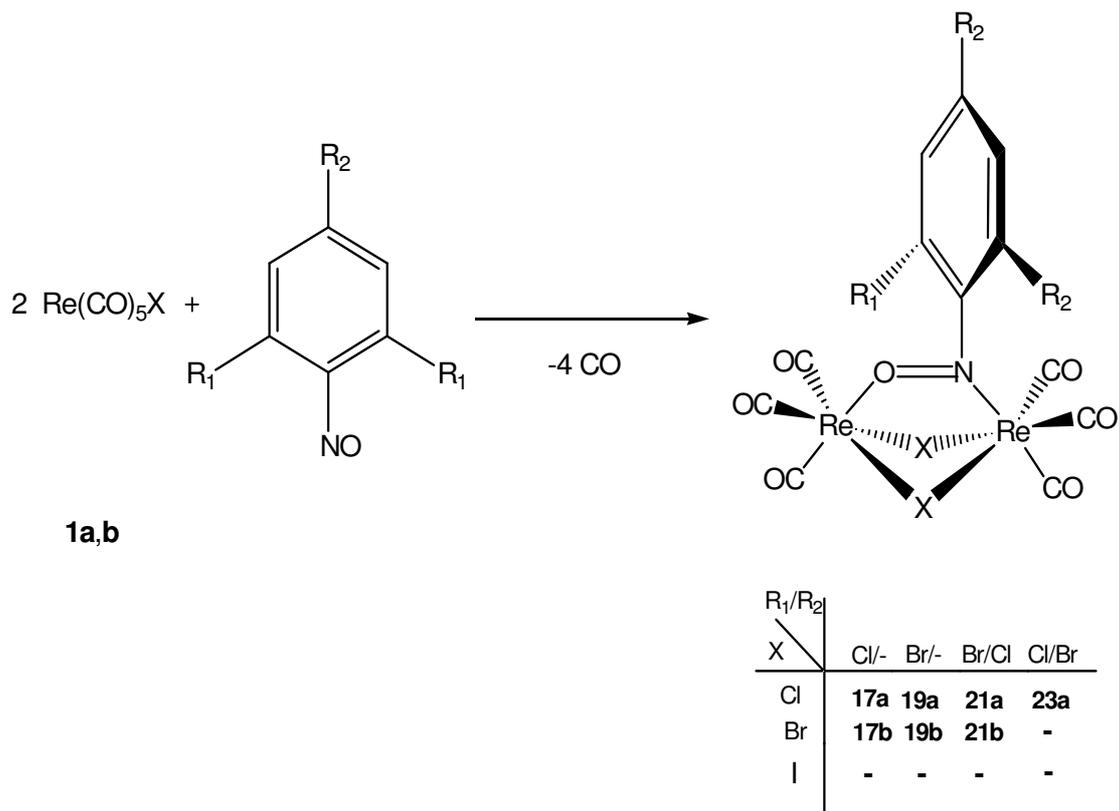


X \ R	NMe ₂	H	NEt ₂	Cl	Br	Me	CO ₂ Me
Cl	3a	5a	7a	9a	11a	13a	15a
Br	3b	5b	7b	9b	11b	13b	-
I	3c	5c	7c	9c	11c	-	-

Schema 2: Darstellung von Nitrosoaryl-Komplexen des Typs $[(\text{CO})_3\text{ReX}]_2(\mu_2\text{-ON-R})$ mit sterisch ungehinderten Liganden.

Allen Komplexen ist gemeinsam, dass die C-Nitrosoverbindung nahezu parallel zur Re-Re-Bindung und in der Spiegelebene der Produkte liegt. Ihre dichroitischen Eigenschaften sind darauf zurückzuführen.

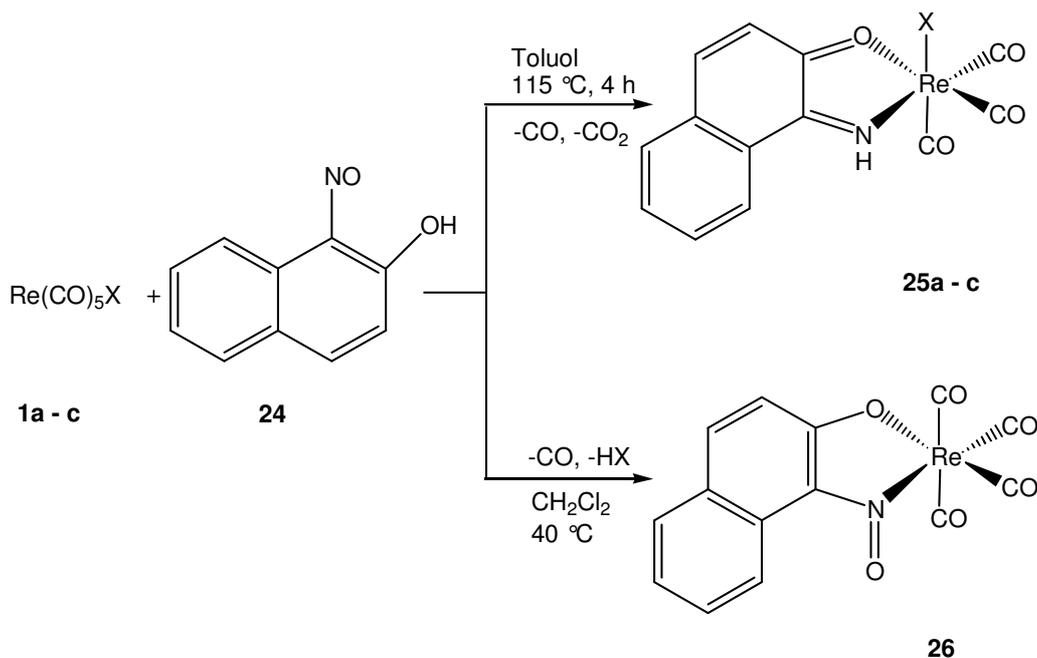
Nach der erfolgreichen Darstellung von **13a,b** (*ortho*-Me-substituiert) wurde versucht, andere sterische anspruchsvollere Substituenten in *ortho*-Position zur Nitroso-Gruppe einzuführen. Bei der Umsetzung von 2,6-dihalogenierten Phenyl-Liganden (X = Cl, Br) mit $\text{XRe}(\text{CO})_5$ -Komplexe (X = Cl, Br) konnten analoge Komplexe mit dem gleichen Grundgerüst wie zuvor (**13a,b**) erhalten werden. Es zeigte sich allerdings, dass der Phenylring nicht mehr in der Re-Re-Achse liegt, sondern senkrecht dazu, um somit den sterischen Anspruch der Substituenten in 2,6-Position auszugleichen. Versuche, auch die Iod-verbrückten Zweikern-Komplexe dieser Liganden herzustellen, misslangen leider.



Schema 3: Darstellung von Nitrosoaryl-Komplexen des Typs $[(\text{CO})_3\text{ReX}]_2(\mu_2\text{-ON-R})$ mit sterisch anspruchsvolleren Liganden.

Es wurde auch versucht, analoge dichroitische Zweikern-Komplexe von Rhenium(I) mit 1-Nitroso-2-naphthol herzustellen. Allerdings wurden überraschenderweise die vier einkernigen Komplexe **25a - c** und **26** erhalten. Bei **26** blieb der Grundkörper von 1-Nitroso-2-naphthol erhalten, bei **25a - c** hingegen verlief die Reaktion nicht wie bisher über eine reine Substitutionsreaktion von CO- gegen C-Nitroso-Liganden, sondern über eine zusätzliche Redoxreaktion bei der die Nitroso- zur Imin-Gruppe reduziert wird und CO als Reduktionsmittel fungiert (Schema 4). Das freiwerdende CO_2 konnte zweifelsfrei nachgewiesen werden.

ZUSAMMENFASSUNG

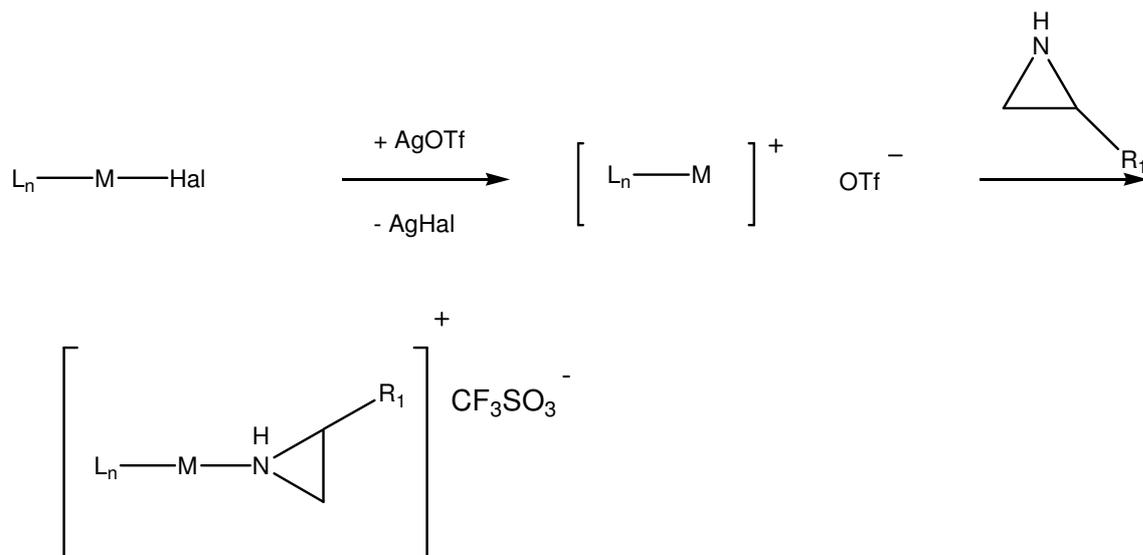


Schema 4: Darstellung von **25a - c** und **26** aus **1a - c** (X = Cl, Br, I).

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden die Reaktionen von Aziridinen mit Halogeno-Komplexen von Gold(I), Mangan(I) und Rhenium(I) zu Mono- und *Bis*-Aziridin-Komplexen beschrieben. Außerdem werden Folgereaktionen von *Bis*-Aziridin-Komplexen unter Bildung von 1-(2-Aminoethyl)aziridin-Komplexen berichtet.

Es gibt prinzipiell mehrere mögliche Synthesewege für Mono-Aziridin-Komplexe. Man erzeugt zunächst einen Komplex mit einem labil gebundenen Liganden und setzt ihn anschließend mit dem jeweiligen Aziridin um wobei sich über eine Substitutionsreaktion das gewünschte Reaktionsprodukt bildet. Die in dieser Arbeit aufgeführten Mono-Aziridin-Komplexe wurden mittels Dehalogenierung geeigneter Halogeno-Komplexe durch Silbersalze und anschließender Umsetzung mit dem entsprechenden Aziridin hergestellt (Schema 5).

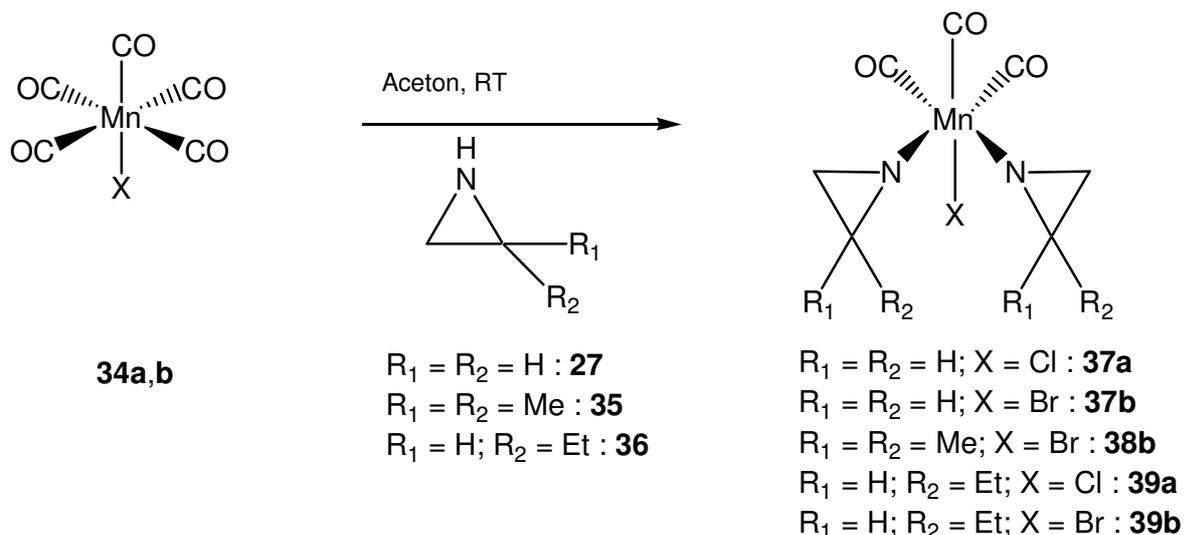
ZUSAMMENFASSUNG



L _n -M-Hal	Aziridin	2-Phenylaziridin
Re(CO) ₅ Br (1b)	29	30
Ph ₃ P-Au-Cl (31)	32	33

Schema 5: Darstellung der Mono-Aziridin-Komplexe **29**, **30**, **32** und **33**.

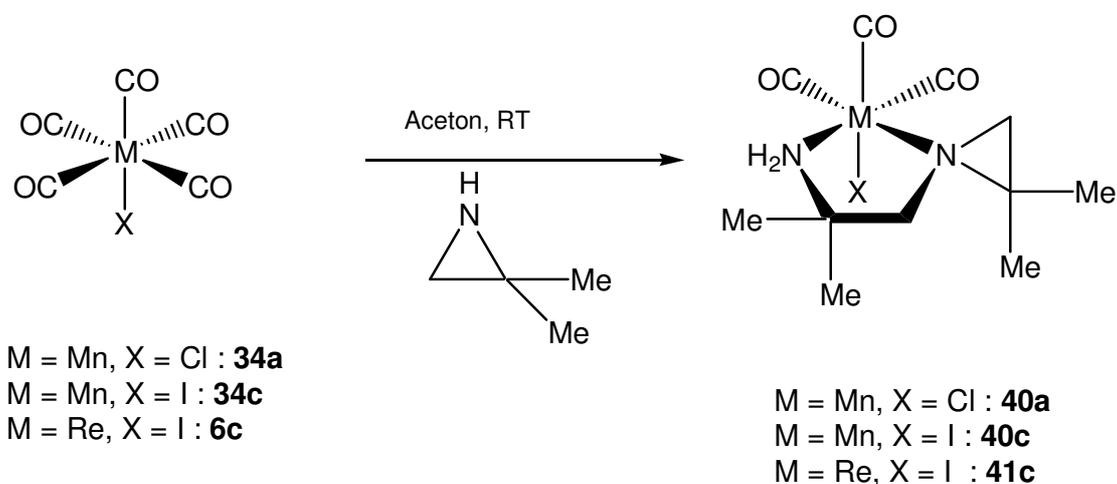
Für die Darstellung von *Bis*-Aziridin-Komplexen benötigt man eine metallorganische koordinativ ungesättigte bzw. substitutionslabile Lewis-Säure mit zwei möglichen Koordinationsplätzen. Ein solches Fragment wird durch die thermische Abspaltung von CO aus XMn(CO)₅ (X = Cl, Br) zugänglich. Die Darstellung von **37a** - **39b** läuft im Gegensatz zu den Re-Analoga bereits bei Raumtemperatur nach einigen Stunden quantitativ ab (Schema 6).^[42]



Schema 6: Darstellung von **37a** - **39b** aus **34a,b**.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei Versuchen, 2,2-Dimethylaziridin mit **34a** umzusetzen, konnten die strukturellen Daten des *Bis*-Aziridin-Komplexes **38a** zwar erhalten werden, jedoch war der Kristall stark fehlgeordnet. Beim erneuten Versuch, die Verbindung darzustellen, wurden allerdings Kristalle von $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}\{\text{H}_2\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\}]$ (**40a**) erhalten. Demnach kam es zu einer Ringöffnung eines Aziridins und C-N-Kupplung mit dem zweiten Aziridin unter Bildung eines 1-(2-Aminoethyl)aziridin-Komplexes. Dieser neue unsymmetrische Diaza-Chelatligand, quasi ein über eine komplexchemische Synthese erhaltenes Dimerisierungsprodukt eines Aziridins, ist auf herkömmliche Weise bisher nicht hergestellt worden. Schema 7 enthält die Darstellung zweier weiterer analoger Komplexe (**40c**, **41c**).

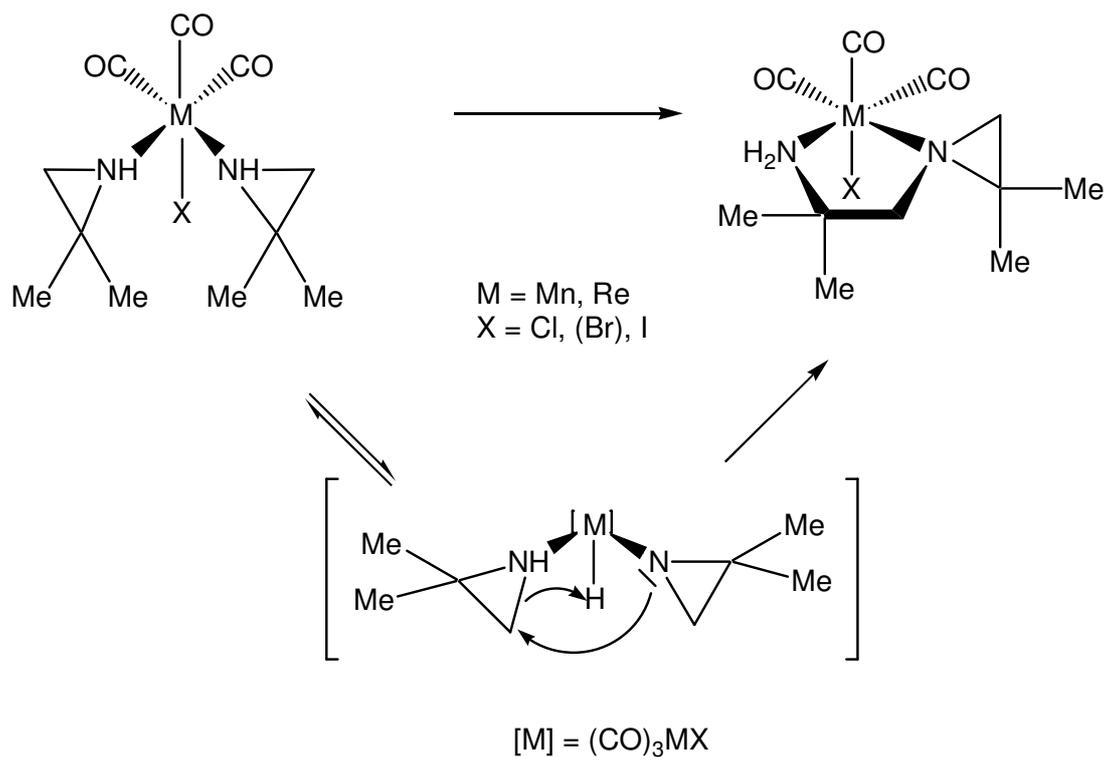


Schema 7: Darstellung von **40a,c** und **41c** aus **34a,c** bzw. **6c**.

Die bisherigen Vorstellungen zum Mechanismus dieser ungewöhnlichen Reaktion gehen von einem nucleophilen Angriff eines freien Aziridins auf einen koordinierten Aziridin-Liganden aus, der unter Ringöffnung und Protonenwanderung zum β -Aminoaziridin-Liganden reagiert.

Die eigenen Untersuchungen zeigen aber, dass **40a,c** und **41c** nicht nur durch Verwendung stöchiometrischer Aziridin-Mengen quantitativ gebildet werden, sondern auch aus den entsprechenden *Bis*-Aziridin-Komplexen (durch Lichteinwirkung) entstehen. Dies lässt den Schluß zu, dass die Reaktion direkt am Metallzentrum über ein Hydrido-Amido-Intermediat und eine oxidative Additionsreaktion abläuft (Schema 8).

ZUSAMMENFASSUNG



Schema 8: Möglicher Mechanismus zur Bildung von **40a,c** und **41c** über ein Hydrido-Amido-Intermediat.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abb.	Abbildung
abs.	absolut
Å	Angström
Az	Aziridin
AgOTf	Silbertrifluormethansulfonat
Ber.	berechnet
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
C _{arom.}	aromatisches Kohlenstoffatom
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
CHCl ₃	Chloroform
C _q	quartäres Kohlenstoffatom
d	Tage
DC	Dünnschichtchromatographie
DEI	Direct Electron Ionisation
δ	chemische Verschiebung
Δ	Differenz
ε	Extinktionskoeffizient
Et	Ethyl
FAB	Fast Atom Bombardement
Gef.	Gefunden
GOOF	Goodness-of-Fit
h	Stunden
Hal	Halogen
I	ipso
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
i. Vak.	im Vakuum
L	Ligand
M ⁺	Molekülpeak
M	Metall
m	meta

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Me	Methyl
min.	Minute
MS	Massenspektroskopie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NOB	Nitrosobenzol
NODMA	Nitrosodimethylanilin
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
o	ortho
p	para
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
Smp.	Schmelzpunkt
TfO	Trifluormethansulfonat
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
λ	Wellenlänge
ν	Valenzschwingung
vgl.	vergleiche
Vis	Visible
z. B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzung
z. T.	zum Teil

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. Baeyer, *Ber.* **1874**, 7, 809.
- [4] A. Baeyer, *Ber.* **1874**, 7, 1638.
- [5] R. H. Pickard, J. Kenyon, *J. Chem. Soc.* **1907**, 91, 896.
- [6] H. Reihlen, A. Hake, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1927**, 452, 47.
- [7] E. K. Gustorf, M. -Jun, *Z. Naturforsch. B.* **1965**, 20, 521.
- [8] D. Keilin, E. F. Hartree, *Nature* **1943**, 151, 390.
- [9] M. Murayama, *J. Biol. Chem.* **1960**, 235, 1024.
- [10] D. Mansuy, P. Battioni, J. C. Chottard, M. Lange, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6441.
- [11a] S. Otsuka, Y. Aotani, Y. Tatsuno, T. Yoshida, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 656-660.
- [11b] L. S. Liebeskind, K. B. Sharpless, R. D. Wilson, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7061-7063.
- [11c] D. A. Muccigrosso, S. E. Jacobson, P. A. Apgar, F. Mares, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7063-7065.
- [11d] C. J. Jones, J. A. McCleverty, A. S. Rothin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 401-403.
- [11e] M. Pizzotti, F. Porta, S. Cenini, F. Demartin, N. Masciocchi, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 330, 265-278.
- [11f] C. Crotti, C. Sishta, A. Pacheco, B. R. James, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 141, 13-15.
- [11g] M. Herberhold, A. F. Hill, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 363, 371-376.
- [11h] S. J. Skoog, J. P. Campbell, W. L. Gladfelter, *Organometallics* **1994**, 13, 4137-4139.
- [11i] S. J. Skoog, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11049-11060.
- [12a] R. G. Little, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 537-540.
- [12b] W. L. Bowden, W. F. Little, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5605-5609.

LITERATURVERZEICHNIS

- [12c] W. L. Bowden, W. F. Little, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 444-448.
- [12d] D. Mansuy, M. Dreme, J.-C. Chottard, J. Guilhem, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, 207-220.
- [12e] D. Mansuy, P. Battioni, J.-C. Chottard, C. Riche, A. Chiaroni, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 455-463.
- [12f] C. J. Jones, J. A. McCleverty, A. S. Rothin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 401-403.
- [12g] C. Crotti, C. Sishta, A. Pacheco, B. R. James, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *141*, 13-15.
- [12h] J. Chang, M. D. Seidler, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3258-3271.
- [12i] R. S. Pilato, C. McGettigan, G. L. Geoffro, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Organometallics* **1990**, *9*, 312-317.
- [12k] W. H. Chin, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 441-442.
- [12l] J.-L. Liang, J.-S. Huang, Z.-Y. Zhon, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2306-2317.
- [13] D. L. Packett, W. C. Trogler, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4308-4309.
- [14a] G. Matsubayashi, K. Nakatsu, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *64*, L163-L164.
- [14b] S. Hu, D. M. Thompson, P. Ikekwere, R. J. Barton, K. E. Johnson, B. E. Robertson, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4552-4554.
- [15a] M. Calligaris, T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *11*, L15-L16.
- [15b] P. R. Sharp, D. W. Hoard, C. L. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2024-2026.
- [15c] D. W. Hoard, P.-R. Sharp, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 612-620.
- [15d] H. G. Ang, W. L. Kwik, K. K. Ong, *J. Fluorine Chem.* **1993**, *60*, 43-48.
- [16] T. Iwasa, H. Shimada, A. Takami, H. Matsuzaka, Y. Ishii, M. Hidai, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2851-2859.
- [17] K. E. Litz, J. W. Kampf, M. M. B. Holl, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7484-7492.
- [18] M. J. Scott, S. J. Lippard, *Organometallics* **1998**, *17*, 466-474.
- [19] G. Gervasio, R. Rossetti, P. L. Stanghellini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 387-388.
- [20] S. Gabriel, *Chem. Ber.* **1888**, *21*, 2664-2669.
- [21a] 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.

LITERATURVERZEICHNIS

- [21b] G. Sosnovsky, M. Konieczny, *Synthesis* **1978**, 583-585.
- [22] A. V. Eremeev, I. B. Solodin, F. D. Polyak, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1980**, 1350; engl. 1023.
- [23] 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.
- [24] A. H. E. Auterhoof-Knabe-Höltje, *Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie*, 14. Auflage, *Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbG Stuttgart*, **1999**, 779.
- [25] M. Kasai, M. Kono, *Synlett* **1992**, 778-790.
- [26] D. Tanner, P. Somfai, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 1211-1214.
- [27] D. J. Darensbourg, A. L. Phelps, N. Le Gall, Li Jia, *J. Am. Chem. Soc.* in press.
- [28] W. Hieber, R. Wiesbock, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 1146-1155.
- [29] T. B. Jackson, J. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 355-360.
- [30] T. B. Jackson, J. O. Edwards, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 398-401.
- [31] H. P. Fritz, G. Hierl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 371, 229-236.
- [32] J. Scherzer, P. K. Phillips, L. B. Clapp, J. O. Edwards, *Inorg. Chem.* **1996**, 5, 847-851.
- [33] R. Lussier, J. O. Edwards, R. Eisenberg, *Inorg. Chim. Acta* **1969**, 3, 468-470.
- [34] R. Höfer, W. Beck, A. Engelmann, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 2590-2600.
- [35] W. Beck, W. Danzer, R. Höfer, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 87-88; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 77.
- [36] W. Danzer, R. Höfer, H. Menzel, B. Olgemöller, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39b, 167-179.
- [37] W. Beck, W. Danzer, A. T. Liu, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 511-512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 495-496.
- [38] A. T. Liu, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 129, 91-96.
- [39] S. Wang, R. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 352, 157-167.
- [40] S. v. Beckerath, I.-P. Lorenz, R. Fawzi, M. Steinmann, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51B, 959-962.
- [41] R. Wilberger, H. Piotrowski, M. Warchhold, I.-P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2485-2492.
- [42] R. Wilberger, C. Krinninger, H. Piotrowski, P. Mayer, M. Ossberger, I.-P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1495-1500.
- [43] I.-P. Lorenz, J. Krull, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 276; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 261.
- [44] J. Amaresekera, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2332.
- [45] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1460.

LITERATURVERZEICHNIS

- [46] I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller, K. Haug, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 228.
- [47] I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller, M. Conrad, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 316, 121.
- [48] M. Herberhold, B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 301.
- [49] I.-P. Lorenz, S. Drobnik, G. Beuter, A. Lubik, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2363.
- [50] R. Wilberger, C. Krinninger, H. Piotrowski, P. Mayer, I.-P. Lorenz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2488-2492.
- [51] M. Cameron, B. G. Gowenlock, G. Vasapollo, *Chem. Soc. Rev.* **1990**, 19, 355-379.
- [52] R. Wilberger, H. Piotrowski, P. Mayer, I.-P. Lorenz, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, 5, 897-902.
- [53] F. Hintermaier, F. Kühlwein, C. Robl, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 829-836.
- [54] <http://de.wikipedia.org/wiki/Dichroismus>.
- [55] Hecht, *Optik*, 3. Auflage, Oldenbourg Verlag München, **2001**, 487-490.
- [56] <http://www.orgsyn.org/orgsyn/orgsyn/prepContent.asp?prep=cv1p0411>.
- [57] C. Romming, H. J. Talberg, *Acta Chem. Scand.* **1973**, 27, 2246-2248.
- [58] I. Ara, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2958-2962.
- [59] Bacchi, W. Baratta, F. Calderazzo, F. Marchetti, G. Pelizzi, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3894-3900.
- [60] F. Feigl, *Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions*, Academic Press, New York, **1949**, 251-280.
- [61] P. C. S. Mendes, R. E. Raicardo, M. Gallego, M. Valcarcel, *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, 9(5), 663-666.
- [62] Q. Zhang, H. Mnam, S. Inoue, I. Atsuya, *Anal. Chim. Acta* **2000**, 407, 147-153.
- [63] S. Lee, H. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, 24, 1705-1797.
- [64] O. K. Borggaard, H. E. M. Christensen, S. P. Lund, *Analyst* **1984**, 109, 1179-1182.
- [65] O. K. Borggaard, H. E. M. Christensen, T. K. Nielsen, M. Willems, *Analyst* **1982**, 107, 1479-1483.
- [66] C. F. Burrows, P. F. Jezyk, *J. Am. Vet. Med. Assoc.* **1983**, 183, 318-322.
- [67] Z. Shi, Y. Wang, Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu (chinesisches Patent), **1998**, CN 96-109181 19960816.
- [68] H. Barjesteh, E. G. Brain, J. Charalambous, P. Gaganatsou, T. A. Thomas, *J. Chem. Res. (S)* **1995**, 454.
- [69] A. McKillop, T. S. B. Sayer, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 1079-1080.

LITERATURVERZEICHNIS

- [70] R. G. Buckley, J. Charalambous, M. J. Kensett, M. McPartlin, D. Mukerjee, E. G. Brain, J. M. Jenkins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1983**, 693-697.
- [71] R. G. Buckley, J. Charalambous, E. G. Brain, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1982**, 1075-1078.
- [72] J. Charalambous, L. I. B. Haines, J. S. Morgan, D. S. Peat, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1027-1032.
- [73] K. Ka-Hong Lee, Wing-Tak Wong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 2987-2995.
- [74] K. Ka-Hong Lee, Wing-Tak Wong, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 329-335.
- [75] D. Prakash, S. A. Hussain, S. P. Yadav, A. K. Gupta, *Asian J. Chem.* **2000**, *12*, 1135-1138.
- [76] D. Prakash, A. K. Gupta, R. N. Shukla, A. K. Yadav, *Oriental J. Chem.* **2002**, *18*, 287-290.
- [77] O. V. Mikhailov, *Rus. J. Gen. Chem.* **2000**, *70*, 1809-1810.
- [78] T. V. R. K. Rao, A. Kumar, *J. Inst. Chem.* **2000**, *72*, 95-97.
- [79] T. V. R. K. Rao, A. Kumar, *J. Inst. Chem.* **2000**, *72*, 229-231.
- [80] Xiao-Xia Liu, Wing-Tak Wong, *Polyhedron* **2000**, *19*, 7-21.
- [81] Xiao-Xia Liu, Wing-Tak Wong, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 511-520.
- [82] G. A. Lawrence, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 17-33.
- [83] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405-1421.
- [84] St. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1988**, *93*, 927-942.
- [85] 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.
- [86] H. Schmidbaur, *Naturw. Rdsch.* **1995**, *48*, 443-451.
- [87] D. Thompson, *Gold Bull.* **1998**, *31*, 111-118.
- [88] G. Dyker, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4407-4409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 4237-4239.
- [89] J. Schwank, *Gold Bull.* **1985**, *18*, 2-10.
- [90] R. A. Sanchez-Delgado, K. Lazard, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 2041.
- [91] R. A. Sanchez-Delgado, R. A. Navarro, K. Lazard, R. Atencio, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *275-276*, 528-540.
- [92] M. Navarro, T. Lehmann, E. J. Cisneros-Fajardo, *Polyhedron* **2000**, *19*, 2319-2325.
- [93] M. D. Rhodes, P. J. Sadler, M. D. Scawen, S. Silver, *J. Inorg. Biochem.* **1992**, *46*, 129.
- [94] D. H. Brown, W. E. Smith, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 217.
- [95] M. T. Cofer, C. F. Shaw, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 333.

LITERATURVERZEICHNIS

- [96] C. K. Mirabelli, R. K. Johnsen, C. M. Song, L. Fancette, K. Muirhead, S. T. Crooke, *Cancer Res.* **1985**, *45*, 32.
- [97] D. J. Stufkens, A. Vlcek, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 127.
- [98] P. K. Ng, X. Gong, S. H. Chan, L. S. M. Lam, W. K. Chan, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4358.
- [99] R. L. White-Morris, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1033-1040.
- [100] S. Canales, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7234-7238.
- [101] H. P. Fritz, G. Hierl, *Z. Naturforsch.* **1970**, *26b*, 476-478.
- [102] „Trocknen im Labor“, Broschüre aus der Reihe „Reagenzien“ der Firma Merck, Darmstadt.
- [103] H. Wenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2328.
- [104] S. J. Brois, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3532-3534.
- [105] F. Porta, L. Prati, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2000**, *157*, 123-129.
- [106] R. R. Holmes, R. P. Bayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3454-3456.
- [107] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Band III, 3. Auflage, **1981**, 1951-1952.
- [108] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Band III, 3. Auflage, **1981**, 1950.
- [109] R. Krämer, E. Lippman, K. Noisternig, M. Steinmann, U. Nagl, W. Beck, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 927-932.
- [110] C. A. McCleverty, M. M. M. da Mota, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1730-1735.
- [111] R. Wilberger, Dissertation, LMU München **2002**.

PUBLIKATIONEN

1. C. Krinninger, J. C. G. Ruiz, P. Klüfers, H. Nöth, I.-P. Lorenz, "Reactivity of 1-nitroso-2-naphthol towards the carbonylcomplexes $X\text{Re}(\text{CO})_5$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): Molecular structures of *cis*- $[\eta^2-(\text{CO})_4\{N,O\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{ON}(\text{O})\}]$ and *fac*- $[\eta^2-(\text{CO})_4\{N,O\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{ON}(\text{H})\}]$ ", *Eur. J. Inorg. Chem.* in Vorbereitung.

2. C. Krinninger, C. Högg, J. C. G. Ruiz, P. Mayer, O. Burkacky, A. Zumbusch, I.-P. Lorenz, „New dichroic, dinuclear μ_2 - $(\eta^2\text{-NO})$ -nitrosoaniline-bridged complexes of rhenium of the type $[\{(\text{CO})_3\text{ReX}\}_2\text{ONC}_6\text{H}_4\text{NR}_2]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{R} = \text{Me}, \text{Et}$)“, *Chem. Eur. J.* **2005**, Manuskript eingereicht.

3. C. Krinninger, I.-P. Lorenz, „Zweikernige Rhenium-Komplexe mit μ_2 - η^2 -NO-Nitroso-Aryl-Brückenliganden“, *Wöhler-Tagung in Marburg*, Sept. **2004**.

4. I.-P. Lorenz, C. Krinninger, R. Wilberger, R. Bobka, H. Piotrowski, M. Warchhold, H. Nöth, „Synthesis and Molecular Structures of the Cationic Gold(I)-Aziridine Complexes $[\text{Ph}_3\text{PAuAz}]\text{O}_3\text{SCF}_3$ ($\text{Az} = \text{C}_2\text{H}_4\text{NH}, \text{CH}_2\text{CHMeNH}, \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{NH}, \text{CH}_2\text{CHEtNH}, \text{CH}_2\text{CHPhNH}, \text{C}_2\text{H}_4\text{NBz}, \text{C}_2\text{H}_4\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$)“, *J. Organomet. Chem.* **2004**, im Druck.

5. C. Krinninger, I.-P. Lorenz, „Dichroismus in zweikernigen Rhenium-Komplexen mit μ_2 - η^2 -NO-Nitroso-Aryl-Brückenliganden“, *Industrietag LMU München*, Nov. **2004**.

6. R. Wilberger, C. Krinninger, H. Piotrowski, P. Mayer, I.-P. Lorenz, „Neutrale Bis-Aziridin-Komplexe des Typs $\text{M}(\text{CO})_3\text{XAZ}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{Az} = \text{N}(\text{H})\text{C}_2\text{H}_2\text{Me}_2$)“, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 1495-1500.

7. R. Wilberger, C. Krinninger, H. Piotrowski, P. Mayer, I.-P. Lorenz, „A new dichroic, nitroso bridged complex of rhenium: μ_2 - $(\eta^2\text{-NO})$ -4-Nitroso-*N,N*-dimethylaniline-bis[μ -chloro-tricarbonylrhenium(I)]“, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2488-2492.

Anhang

Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 53: Zusammenfassung der kristallographischen Daten von 3a - c.

Verbindung	3a	3b	3c
Formel	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₇ Re ₂	C ₁₄ H ₁₀ Br ₂ N ₂ O ₇ Re ₂	C ₁₄ H ₁₀ Br ₂ N ₂ O ₇ Re ₂
Molmasse [g/mol]	761.54	850.46	944.44
Kristallgröße [mm]	0.10 x 0.05 x 0.004	0.05 x 0.2 x 0.2	0.10 x 0.17 x 0.30
Farbe, Habitus	rotes Plättchen	rotes Plättchen	blaues Plättchen
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	6.4246(2)	15.770(3)	15.610(3)
<i>b</i> [Å]	9.5409(3)	9.5165(19)	9.4655(19)
<i>c</i> [Å]	16.6048(4)	13.584(3)	14.113(3)
α [°]	83.7500(13)	90.00	90.00
β [°]	83.0888(13)	92.55(3)	91.14(3)
γ [°]	70.9047(12)	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	952.20(5)	2036.6(7)	2084.9(7)
<i>Z</i>	2	4	4
ρ (ber.), [Mg/m ³]	2.65620(14)	2.774	3.009
μ [mm ⁻¹]	13.020	15.837	14.599
F(000)	696	1536	1680
Index Bereich	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 8 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
θ Bereich [°]	3.41 - 25.00	1.29 - 29.08	3.14 - 25.12
Temp, [K]	200	200	200
Reflexe gemessen	14429	10036	29711
Reflexe unabhängig	3364	4439	3690
Reflexe beobachtet (>2 σ)	2737	3095	3311
R (int.)	0.0540	0.0757	0.1511
GOOF	1.112	1.010	1.095
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (final)	0.0331 / 0.0694	0.0684 / 0.1844	0.0362 / 0.0983
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (all data)	0.0471 / 0.0731	0.0903 / 0.2044	0.0413 / 0.1012
Min. / max. ρ_e [e Å ³]	-1.125 / 1.321	-2.770 / 5.052	-1.966 / 2.240
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD	Siemens CCD Area-detector	Siemens CCD Area-detector
Messtechnik	area detection	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97
CCDC	229256	255500	255501

ANHANG

Tabelle 54: Zusammenfassung der Kristallographischen Daten von **5a - c**.

Verbindung	5a	5b	5c
Formel	C ₁₂ H ₅ Cl ₂ NO ₇ Re ₂	C ₁₂ H ₅ Br ₂ NO ₇ Re ₂	C ₁₂ H ₅ I ₂ NO ₇ Re ₂
Molmasse [g/mol]	718.47	807.39	901.37
Kristallgröße [mm]	0.16 x 0.24 x 0.3	0.31 x 0.20 x 0.18	0.02 x 0.03 x 0.22
Farbe, Habitus	blaues Plättchen	blaues Plättchen	blaues Plättchen
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	19.0607(7)	18.98150(29)	15.1157(3)
<i>b</i> [Å]	7.1842(3)	7.25240(10)	10.9026(2)
<i>c</i> [Å]	13.0451(4)	13.49160(20)	22.0870(4)
α [°]	90	90	90.00
β [°]	112.005(2)	111.4005(7)	90.00
γ [°]	90	90	90.00
<i>V</i> [Å ³]	1656.21(10)	1729.219(45)	3639.95(12)
<i>Z</i>	4	4	8
ρ (ber.), [Mg/m ³]	2.881	3.101	3.290
μ [mm ⁻¹]	14.960	18.642	16.714
F(000)	1296	1440	3168
Index Bereich	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 8 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
θ -Bereich [°]	3.28 - 27.48	3.22 - 27.53	3.21 - 25.04
Temp, [K]	200	200	200
Reflexe gemessen	9317	15018	23799
Reflexe unabhängig	2026	2142	3204
Reflexe beobachtet (>2 σ)	1864	2065	2561
R (int.)	0.0557	0.2161	0.0653
GOOF	1.137	1.190	1.103
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (final)	0.0242 / 0.0547	0.0502 / 0.1256	0.0295 / 0.0561
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (all data)	0.0292 / 0.0560	0.0531 / 0.1270	0.0444 / 0.0606
Min. / max. ρ_e [e Å ³]	-1.279 - 0.876	-3.359 - 1.846	-1.825 - 1.036
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
CCDC	229255	in140	in102

ANHANG

Tabelle 55: Zusammenfassung der kristallographischen Daten von **7a - c**.

Verbindung	7a	7b	7c
Formel	C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₇ Re ₂	C ₁₆ H ₁₄ Br ₂ N ₂ O ₇ Re ₂	C ₁₆ H ₁₄ I ₂ N ₂ O ₇ Re ₂
Molmasse [g/mol]	789.59	878.51	972.49
Kristallgröße [mm]	0.01 x 0.03 x 0.15	0.04 x 0.14 x 0.20	0.02 x 0.03 x 0.22
Farbe, Habitus	rotes Plättchen	rotes Plättchen	rotes Plättchen
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	9.8381(6)	9.84620(10)	6.60280(10)
<i>b</i> [Å]	10.1253(6)	10.1865(2)	31.6970(3)
<i>c</i> [Å]	12.0653(9)	12.1324(2)	10.75220(10)
α [°]	88.0029(18)	87.2574(7)	90.00
β [°]	74.913(2)	75.5512(8)	95.3841(4)
γ [°]	64.779(3)	66.0564(8)	90.00
<i>V</i> [Å ³]	1045.83(12)	1075.00(3)	2240.39(4)
<i>Z</i>	2	2	4
ρ (ber.), [Mg/m ³]	2.507	2.714	2.883
μ [mm ⁻¹]	11.860	15.006	13.590
F(000)	728	800	1744
Index Bereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -41 ≤ <i>k</i> ≤ 40 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
θ -Bereich [°]	3.27 - 23.00	3.25 - 27.51	3.16 - 27.49
Temp, [K]	200	200	200
Reflexe gemessen	9806	18922	32241
Reflexe unabhängig	2900	4823	5116
Reflexe beobachtet (>2 σ)	2160	4130	4485
<i>R</i> (int.)	0.0820	0.0413	0.0567
GOOF	1.144	1.065	1.083
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (final)	0.0555 / 0.1274	0.0360 / 0.0914	0.0267 / 0.0503
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (all data)	0.0808 / 0.1339	0.0445 / 0.0962	0.0348 / 0.0528
Min. / max. ρ_e [e Å ⁻³]	-1.704 - 2.772	-2.266 - 1.930	-1.717 - 0.915
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
CCDC	255229	255227	255228

ANHANG

Tabelle 56: Zusammenfassung der kristallographischen Daten von **9a**, **11a** und **11b**.

Verbindung	9a	11a	11b
Formel	C ₁₂ H ₄ Cl ₃ NO ₇ Re ₂	C ₁₂ H ₄ BrCl ₂ NO ₇ Re ₂	C ₁₂ H ₄ Br ₃ NO ₇ Re ₂
Molmasse [g/mol]	752.91	797.37	888.29
Kristallgröße [mm]	0.16 x 0.09 x 0.03	0.13 x 0.13 x 0.33	0.17 x 0.05 x 0.03
Farbe, Habitus	schwarze Platte	schwarze Platte	schwarze Platte
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	7.1744(14)	10.482(2)	7.2241(14)
<i>b</i> [Å]	10.413(2)	7.2094(14)	10.719(2)
<i>c</i> [Å]	11.688(2)	11.936(2)	11.702(2)
α [°]	84.26(3)	90.00	91.93(3)
β [°]	87.73(3)	95.13(3)	91.47(3)
γ [°]	89.29(3)	90.00	94.92(3)
<i>V</i> [Å ³]	868.1(3)	898.4(3)	901.9(3)
<i>Z</i>	2	2	2
ρ (ber.), [Mg/m ³]	2.880	2.948	3.264
μ [mm ⁻¹]	14.427	16.017	20.089
F(000)	680	716	788
Index Bereich	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
θ Bereich [°]	2.84 - 25.96	2.48 - 24.96	3.27 - 24.97
Temp, [K]	200	293	200
Reflexe gemessen	4284	3667	10408
Reflexe unabhängig	2417	1719	3141
Reflexe beobachtet (>2 σ)	1282	1514	2526
R (int.)	0.0711	0.0190	0.0594
GOOF	0.756	1.132	1.026
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (final)	0.0387 / 0.0727	0.0287 / 0.0727	0.0612 / 0.1679
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (all data)	0.0952 / 0.0823	0.0342 / 0.0765	0.0771 / 0.1794
Min. / max. ρ_e [e Å ³]	-1.638 - 1.067	-1.444 - 1.475	-2.625 - 6.330
Diffraktometer	Stoe IPDS	Nonius Mach 3	Nonius Kappa CCD
Messtechnik	area detection	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97
CCDC	I091	Krinn4	in374

ANHANG

Tabelle 57: Zusammenfassung der kristallographischen Daten von **11c**, **13a** und **17a**.

Verbindung	11c	13a	17a
Formel	C ₁₂ H ₄ Br ₂ INO ₇ Re ₂	C ₁₃ H ₇ Cl ₂ NO ₇ Re ₂	C ₁₂ H ₃ Cl ₄ NO ₇ Re ₂
Molmasse [g/mol]	980.27	732.51 g/mol	787.38
Kristallgröße [mm]	0.07 x 0.27 x 0.40	0.26 x 0.20 x 0.14	0.38 x 0.10 x 0.09
Farbe, Habitus	schwarze Platte	schwarze Plättchen	schwarzer Block
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	7.5184(15)	7.2925(10)	8.7459(2)
<i>b</i> [Å]	10.861(2)	10.1948(13)	10.2474(2)
<i>c</i> [Å]	11.792(2)	13.0023(18)	11.6216(3)
α [°]	88.40(3)	69.259(15)	81.0843(11)
β [°]	87.45(3)	89.193(16)	84.2984(11)
γ [°]	81.78(3)	69.376(15)	65.4287(12)
<i>V</i> [Å ³]	951.8(3)	839.3(2)	935.09(4)
<i>Z</i>	2	2	1
ρ (ber.), [Mg/m ³]	3.420	2.898	2.740
μ [mm ⁻¹]	18.081	14.764	13.532
F(000)	860	664	696
Index Bereich	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 0 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
θ -Bereich [°]	2.54 - 24.97	2.29 - 27.90	3.17 - 27.48
Temp, [K]	293	200	200
Reflexe gemessen	3520	7584	13095
Reflexe unabhängig	3330	3694	4208
Reflexe beobachtet (>2 σ)	2891	3004	3753
R (int.)	0.0193	0.0648	0.0926
GOOF	1.171	0.984	1.076
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (final)	0.0335 / 0.0863	0.0357 / 0.0884	0.0341 / 0.0847
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (all data)	0.0425 / 0.0905	0.0457 / 0.0881	0.0404 / 0.886
Min. / max. ρ_e [e Å ³]	-1.562 - 1.955	-3.228 - 3.093	-2.597 - 1.573
Diffraktometer	Nonius Mach 3	Stoe IPDS	Nonius Kappa CCD
Messtechnik	area detection	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97
CCDC	Krinn7a	I052	in129

ANHANG

Tabelle 58: Zusammenfassung der kristallographischen Daten von **17a**, **19a** und **19b**.

Verbindung	17b	19a	19b
Formel	C ₁₂ H ₃ Br ₂ Cl ₂ NO ₇ Re ₂	C ₁₂ H ₃ Br ₂ Cl ₂ NO ₇ Re ₂	C ₁₂ H ₃ Br ₄ NO ₇ Re ₂
Molmasse [g/mol]	876.27	876.27	965.18
Kristallgröße [mm]	0.13 x 0.23 x 0.53	0.02 x 0.10 x 0.20	0.02 x 0.11 x 0.20
Farbe, Habitus	schwarzer Stab	schwarzer Block	schwarzer Platte
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	8.8974(18)	8.8423(2)	8.9736(2)
<i>b</i> [Å]	10.310(2)	10.2035(2)	10.2985(3)
<i>c</i> [Å]	11.722(2)	11.8154(3)	11.9402(5)
α [°]	80.82(3)	81.5702(10)	81.6543(19)
β [°]	84.79(3)	83.8498(10)	84.3852(19)
γ [°]	66.31(3)	65.5635(8)	66.3718(17)
<i>V</i> [Å ³]	971.7(3)	958.76(4)	999.28(6)
<i>Z</i>	2	2	2
ρ (ber.), [Mg/m ³]	2.995	3.035	3.208
μ [mm ⁻¹]	16.865	17.094	20.132
F(000)	784	784	856
Index Bereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 0 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
θ -Bereich [°]	2.18 - 23.97	3.15 - 27.49	3.30 - 25.03
Temp, [K]	293	200	200
Reflexe gemessen	3238	13564	11093
Reflexe unabhängig	3043	4342	3513
Reflexe beobachtet (>2 σ)	2757	3715	2767
R (int.)	0.0156	0.0448	0.0574
GOOF	1.156	1.061	1.023
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (final)	0.0268 / 0.0712	0.0295 / 0.0623	0.0385 / 0.0837
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (all data)	0.0316 / 0.0736	0.0387 / 0.0658	0.0562 / 0.0924
Min. / max. ρ_e [e Å ³]	-1.450 - 0.591	-2.113 - 1.154	-1.583 - 1.351
Diffraktometer	Nonius Mach 3	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
CCDC	Krinn1a	in150	in100

ANHANG

Tabelle 59: Zusammenfassung der kristallographischen Daten von **21a**, **21b** und **25a**.

Verbindung	21a	21b	25a
Formel	C ₁₂ H ₂ Br ₂ Cl ₃ NO ₇ Re ₂	C ₁₂ H ₂ Br ₄ ClNO ₇ Re ₂	C ₁₃ H ₇ ClNO ₄ Re
Molmasse [g/mol]	910.72	999.64	462.85
Kristallgröße [mm]	0.18 x 0.11 x 0.07	0.10 x 0.08 x 0.06	0.23 x 0.27 x 0.27
Farbe, Habitus	schwarzer Block	schwarzer Block	schwarze Platte
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	8.6204(17)	15.473(3)	10.222(2)
<i>b</i> [Å]	9.1558(18)	39.231(8)	22.302(5)
<i>c</i> [Å]	15.059(3)	14.732(3)	12.480(9)
α [°]	75.97(3)	90	90
β [°]	74.55(3)	111.52(3)	107.03(3)
γ [°]	64.54(3)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1023.1(4)	8319(3)	2720.4(9)
<i>Z</i>	2	8	8
ρ (ber.), [Mg/m ³]	2.956	3.192	2.260
μ [mm ⁻¹]	16.150	19.476	9.140
F(000)	816	7104	1728
Index Bereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -46 ≤ <i>k</i> ≤ 45 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 0 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 0 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 14
θ Bereich [°]	3.24 - 25.05	3.15 - 25.09	2.45 - 23.96
Temp, [K]	200	200	293
Reflexe gemessen	10395	49979	2260
Reflexe unabhängig	3559	7365	2131
Reflexe beobachtet (>2 σ)	3218	5029	1848
R (int.)	0.1127	0.1350	0.0095
GOOF	1.048	1.060	1.077
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (final)	0.0613 / 0.1535	0.0543 / 0.1397	0.0168 / 0.0390
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (all data)	0.0654 / 0.1584	0.0936 / 0.1590	0.0246 / 0.0416
Min. / max. ρ_e [e Å ³]	-4.346 - 3.900	-2.971 - 1.404	-0.451 - 0.466
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD	Nonius Mach 3
Messtechnik	area detection	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97
CCDC	in308	in339	258934

ANHANG

Tabelle 59: Zusammenfassung der kristallographischen Daten von **25b**, **25c** und **26**.

Verbindung	25b	25c	26
Formel	C ₁₃ H ₇ BrNO ₄ Re	C ₁₃ H ₇ INO ₄ Re	C ₁₄ H ₆ NO ₆ Re
Molmasse [g/mol]	507.31	554.30	470.40
Kristallgröße [mm]	0.18 x 0.06 x 0.04	0.150 x 0.07 x 0.05	0.20 x 0.06 x 0.30
Farbe, Habitus	schwarze Platte	schwarzer Block	orange Platte
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> [Å]	10.4446(7)	10.925(2)	7.1437(14)
<i>b</i> [Å]	22.0422(15)	21.687(4)	8.9999(18)
<i>c</i> [Å]	12.4732(9)	12.809(3)	11.475(2)
α [°]	90	90	75.17(3)
β [°]	106.768(8)	107.45(3)	78.76(3)
γ [°]	90	90	68.91(3)
<i>V</i> [Å ³]	2749.5(3)	2895.3(10)	661.1(2)
<i>Z</i>	8	8	2
ρ (ber.), [Mg/m ³]	2.451	2.543	2.363
μ [mm ⁻¹]	11.756	10.537	9.221
F(000)	1872	2016	440
Index Bereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 29 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 29 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -7 ≤ <i>l</i> ≤ 15
θ Bereich [°]	2.24 - 27.97	3.33 - 25.01	2.48 - 29.04
Temp, [K]	200	200	200
Reflexe gemessen	11836	18221	3408
Reflexe unabhängig	3301	2554	2585
Reflexe beobachtet (>2 σ)	2444	2238	2424
<i>R</i> (int.)	0.0941	0.0928	0.0207
GOOF	0.953	1.061	1.074
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (final)	0.0468 / 0.1112	0.0349 / 0.0878	0.0526 / 0.1314
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (all data)	0.0656 / 0.1165	0.0424 / 0.0924	0.0546 / 0.1340
Min. / max. ρ_e [e Å ⁻³]	-5.939 - 2.138	-2.356 - 1.247	-4.492 - 5.558
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD	Siemens CCD
Messtechnik	area detection	area detection	area detector
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97
CCDC	258935	258936	

ANHANG

Tabelle 60: Zusammenfassung der kristallographischen Daten von **29**, **33b** und **37a**.

Verbindung	29	33	37a
Formel	C ₈ H ₄ F ₃ NO ₈ ReS	C ₂₇ H ₂₄ AuF ₃ NO ₃ PS	C ₇ H ₁₀ ClMnN ₂ O ₃
Molmasse [g/mol]	517.38	727.47	260.56
Kristallgröße [mm]	0.4 x 0.18 x 0.08	0.25 x 0.10 x 0.06	
Farbe, Habitus	braune Platte	farbloser Stab	gelbe Platte
Kristallsystem	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Raumgruppe	orthorhombisch	monoklin	monoklin
<i>a</i> [Å]	7.693(2)	8.9911(18)	8.0320(16)
<i>b</i> [Å]	12.984(3)	11.599(2)	12.091(2)
<i>c</i> [Å]	14.465(3)	26.464(5)	12.293(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	97.16(3)	106.11(3)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1444.8(5)	2738.4(9)	1147.0(4)
<i>Z</i>	4	4	4
ρ (ber.), [Mg/m ³]	2.378	1.765	1.509
μ [mm ⁻¹]	8.627	5.556	1.368
F(000)	965	1416	528
Index Bereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 0 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 0
θ Bereich [°]	2.11 - 27.73	3.13 - 27.47	2.41 - 23.97
Temp, [K]	200	200	293
Reflexe gemessen	6873	46429	1875
Reflexe unabhängig	2796	6240	1786
Reflexe beobachtet (>2 σ)	2116	4939	1594
<i>R</i> (int.)	0.0516	0.1080	0.0109
GOOF	1.128	1.039	1.073
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (final)	0.0807 / 0.2106	0.0407 / 0.0893	0.0223 / 0.0573
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (all data)	0.1067 / 0.2422	0.0602 / 0.0963	0.0276 / 0.0597
Min. / max. ρ_e [e Å ³]	-3.687 - 5.016	-1.645 - 3.731	-0.243 - 0.156
Diffraktometer	Siemens CCD Area-detector	Nonius Kappa CCD	Nonius Mach 3
Messtechnik	area detection	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97
CCDC	Krin1	255033	Krinn2a

ANHANG

Tabelle 61: Zusammenfassung der kristallographischen Daten von **37b**, **38b** und **39a**.

Verbindung	37b	38b	39a
Formel	C ₇ H ₁₀ BrMnN ₂ O ₃	C ₁₁ H ₁₈ BrMnN ₂ O ₃	C ₁₁ H ₁₈ ClMnN ₂ O ₃
Molmasse [g/mol]	305.02	361.12	316.66
Kristallgröße [mm]	1.00 x 0.30 x 0.20	0.60 x 0.40 x 0.02	0.12 x 0.15 x 0.28
Farbe, Habitus	orange Platte	gelbe Platte	gelbe Platte
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>Pccn</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	7.7771(5)	14.766(2)	14.4561
<i>b</i> [Å]	12.3829(8)	17.470(3)	10.7697(3)
<i>c</i> [Å]	11.8890(7)	12.1378(19)	19.3752
α [°]	90	90	90
β [°]	90.0070(10)	90	90
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1144.95(12)	3130.9(8)	3016.48(16)
<i>Z</i>	4	8	8
ρ (ber.), [Mg/m ³]	1.770	1.532	1.395
μ [mm ⁻¹]	4.627	3.397	1.054
F(000)	600	1456	1312
Index Bereich	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 22
θ Bereich [°]	2.37 - 23.28	1.81 - 23.26	3.16 - 24.97
Temp, [K]	200	200	200
Reflexe gemessen	5055	12320	20291
Reflexe unabhängig	1388	2247	2648
Reflexe beobachtet (>2 σ)	1215	1555	2045
R (int.)	0.0724	0.0786	0.0580
GOOF	0.984	1.044	1.073
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (final)	0.0203 / 0.0480	0.0475 / 0.1167	0.0416 / 0.1001
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (all data)	0.0247 / 0.0495	0.0690 / 0.1220	0.0578 / 0.1079
Min. / max. ρ_e [e Å ³]	-0.227 - 0.399	-0.528 - 1.225	-0.343 - 0.467
Diffraktometer	Siemens CCD Area-detector	Siemens CCD Area-detector	Nonius Kappa CCD
Messtechnik	area detection	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97
CCDC	Chris2	238043	in103

ANHANG

Tabelle 62: Zusammenfassung der kristallographischen Daten von **39b**, **40a** und **40c**.

Verbindung	39b	40a	40c
Formel	C ₁₁ H ₁₈ BrMnN ₂ O ₃	C ₁₁ H ₁₈ ClMnN ₂ O ₃	C ₁₁ H ₁₈ IMnN ₂ O ₃
Molmasse [g/mol]	361.12	316.66	408.11
Kristallgröße [mm]	0.10 x 0.15 x 0.18		0.15 x 0.04 x 0.10
Farbe, Habitus	orange Platte	farblose Prismen	orange Platte
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	14.7074(3)	8.4547(17)	8.6558(17)
<i>b</i> [Å]	10.9386(3)	11.317(2)	12.085(2)
<i>c</i> [Å]	19.3138(4)	15.054(3)	14.712(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90.00(3)	90.77(3)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3107.17(11)	1440.3(5)	1538.9(5)
<i>Z</i>	8	4	4
ρ (ber.), [Mg/m ³]	1.544	1.460	1.761
μ [mm ⁻¹]	3.423	1.103	2.866
F(000)	1456	656	800
Index Bereich	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -7 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 19
θ -Bereich [°]	3.14 - 27.47	2.25 - 24.20	2.18 - 24.09
Temp, [K]	200	200	200
Reflexe gemessen	40862	7227	7572
Reflexe unabhängig	3552	3360	3561
Reflexe beobachtet (>2 σ)	2460	2596	2540
<i>R</i> (int.)	0.0654	0.0271	0.0320
GOOF	1.115	1.073	0.973
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (final)	0.0446 / 0.0980	0.0366 / 0.0911	0.0338 / 0.0691
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (all data)	0.0767 / 0.1099	0.0536 / 0.0982	0.0581 / 0.0758
Min. / max. ρ_e [e Å ³]	-0.890 - 0.694	-0.490 - 0.451	-0.919 - 1.278
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD	Siemens CCD Area-detector	Siemens CCD Area-detector
Messtechnik	area detection	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97
CCDC	hn194	abs	iodsad

ANHANG

Tabelle 63: Zusammenfassung der kristallographischen Daten von **41c**.

Verbindung	41c
Formel	C ₁₁ H ₁₈ IN ₂ O ₃ Re
Molmasse [g/mol]	539.37
Kristallgröße [mm]	0.150 x 0.07 x 0.05
Farbe, Habitus	schwarzer Block
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a [Å]	8.7019(17)
b [Å]	12.123(2)
c [Å]	14.816(3)
α [°]	90
β [°]	90.51(3)
γ [°]	90
V [Å ³]	1563.0(5)
Z	4
ρ(ber.), [Mg/m ³]	2.292
μ [mm ⁻¹]	9.752
F(000)	1000
Index Bereich	-10 ≤ h ≤ 10 -14 ≤ k ≤ 14 -17 ≤ l ≤ 17
θ-Bereich [°]	3.18 - 24.99
Temp, [K]	200
Reflexe gemessen	13034
Reflexe unabhängig	2745
Reflexe beobachtet (>2σ)	2371
R (int.)	0.0674
GOOF	1.050
R1 / wR2 (final)	0.0329 / 0.0812
R1 / wR2 (all data)	0.0412 / 0.0851
Min. / max. ρ _e [e Å ³]	-1.886 - 1.295
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD
Messtechnik	area detection
Lösung	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97
CCDC	in285

LEBENS LAUF

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name: Christoph Krinninger
Geburtsdatum: 11. Oktober 1978
Geburtsort: Schongau
Familienstand: ledig
Nationalität: deutsch

Ausbildung

09/2003 - 03/2005 Promotion an der LMU München unter Anleitung von Prof. Dr. Lorenz mit dem Thema: „C-Nitroso-Verbindungen und Aziridine als Liganden in der Organometall(I)-Chemie“

10/1998 - 05/2003 Studium der Chemie (Diplom) an der Ludwig-Maximilians-Universität München

- Wahlpflichtfach: Pharmazeutische Chemie
- Diplomarbeit mit dem Thema: „Komplexchemische Umsetzungen von Aziridinen mit Gold-, Chrom, Mangan- und Rhenium-Komplexen“ (Note 1,3)
- Abschluß: Diplomchemiker (Note 1,9)

09/1989 - 07/1998 Gymnasium Schongau
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife (Note 2,7)

09/1985 Einschulung an der Grundschule Hohenpeißenberg

Weiterbildung

10/2004 - 11/2004 IPM Kurs Teil II „Patentverwertung und Patent-Portfoliomanagement“

05/2004 - 06/ 2004 IPM Kurs Teil II „Patentierung in den Life Sciences im internationalen Vergleich“

10/2004 Blockkurs „Projektmanagement“

06/2003 Praktikum bei der Kanzlei Boeters & Lieck

09/2004 Wöhler-Tagung in Marburg

LEBENS LAUF

Qualifikationen und Tätigkeiten

Seit 09/2003	Wissenschaftlicher Angestellter am Department Chemie der LMU München <ul style="list-style-type: none">•Leitung von Grund- und Fortgeschrittenenpraktika im Haupt- und Nebenfach Chemie•Anleitung von Diplomanden•Verhandlungen mit Laborausstattern•Durchführung der Kristallstrukturanalysen für den Arbeitskreis
12/2002 - 05/2003	studentische Hilfskraft an der LMU München, Department Chemie
Fremdsprachen	Englisch: gute Kenntnisse in Wort und Schrift Französisch: Grundkenntnisse
PC/EDV-Kenntnisse	Windows 2000/XP, DOS, Office 2000, diverse Chemie-Softwareapplikationen, Corel Draw

Publikationen

- C. Krinninger, J. C. G. Ruiz, P. Klüfers, H. Nöth, I.-P. Lorenz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, in Vorbereitung.
- C. Krinninger, C. Högg, H. Nöth, J. C. G. Ruiz, P. Mayer, O. Burkacky, A. Zumbusch, I.-P. Lorenz, *Chemistry* **2005**, Manuskript eingereicht.
- C. Krinninger, I.-P. Lorenz, *Industrietag an der LMU-München 2004* (Poster).
- C. Krinninger, I.-P. Lorenz, *Wöhler Tagung in Marburg 2004* (Poster).
- I.-P. Lorenz, C. Krinninger, R. Wilberger, R. Bobka, H. Piotrowski, M. Warchhold, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **2004**, im Druck..
- R. Wilberger, C. Krinninger, H. Piotrowski, P. Mayer, M. Ossberger, I.-P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1495 - 1500.
- R. Wilberger, C. Krinninger, H. Piotrowski, P. Mayer, I.-P. Lorenz, *Eur. J. of Inorg Chem.*, **2004**, 2488 - 2492.

Hobbies

Tischtennis, Tennis, Ninjutsu, Kino, Lesen.