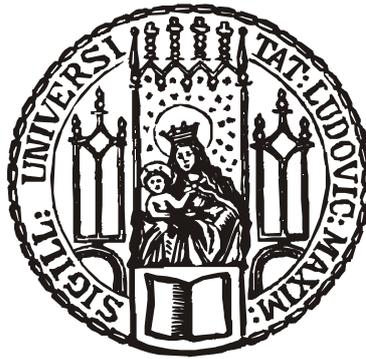


Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Koordinations- und Kupplungs-Reaktionen von Aziridinen mit Übergangsmetallen



Roman Bobka
aus
Starnberg

2007

Erklärung

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

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 21.08.2007



Roman Bobka

Dissertation eingereicht am 21.08.2007

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

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Beck

Mündliche Prüfung am 27.09.2007

Meiner Familie

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2005 bis September 2007 am Department für Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von

Prof. Dr. Ingo-Peter Lorenz

angefertigt.

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Ingo-Peter Lorenz, für die fortwährende Unterstützung und Betreuung dieser Arbeit sowie für das in mich gesetzte Vertrauen. Zahlreiche Diskussionen, anregende Gespräche und die angenehme Atmosphäre in seinem Arbeitskreis ermöglichten ein entspanntes und ergiebiges Arbeiten und Forschen.

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mir in den vergangenen Jahren zur Seite standen und somit zum Erfolg meiner Arbeit beigetragen haben:

dem Arbeitskreis:

- *Frau Hermione Mayer*, die gute Seele des Arbeitskreises, danke ich für ihr Engagement, die Organisation von allen „nicht-chemischen“ Angelegenheiten und ihre leckeren Kuchen.
- *Nico Rödel* danke ich für die gute, reibungslose und erfolgreiche Zusammenarbeit auf dem Forschungsgebiet der Aziridin-Koordinationschemie, vor allem aber für seine Freundschaft.
- *Alexander Hauss*, erst seit kurzem bei uns und schon fester Bestandteil der Laborgemeinschaft, danke ich für immer lustige Kaffeerunden und tiefe Einblicke in das Wesen von Amöben.
- *Stefan Wirth* danke ich für wiedereinkehrende Ordnung im Labor, die vielen gemeinsamen Kartenrunden und die Fortführung der „traditionsreichen Map-Chemie“.
- *Brigitte Köhler* und *Susanne Kammerer*, den Mädels aus dem Nachbarlabor, danke ich für die immer originellen Ideen bei Geburtstagsgeschenken bzw. Doktorhüten (ohne Euch wär's für Bernd doch der Alternativ-Hut geworden), Erfüllung der Frauenquote ;-) und den Neuigkeiten aus der Gerüche-Küche.
- *Atilla Nal*, leider nicht mehr so oft im Labor, danke ich für seine dauerhafte und geduldige Hilfe bei Computer-Problemen und die angenehmen, gemeinsamen Assistenten-Zeiten (Atze, mach den Robot!)
- *Nadera Haque* danke ich für ihre ruhige und nette Art, interessante Einblicke in eine fremde Kultur und die Annahme ungezählter Telefonanrufe.
- *Edith Karaghiosoff* danke ich für ihre Unterstützung bei den praktischen Laborarbeiten.
- *Dr. Diana Angebrandt*, *Dr. Christoph Krinninger* und *Dr. Bernd Neumann*, den früheren Mitgliedern des Arbeitskreises, danke ich vor allem dafür, dass sie mich gut in den Arbeitskreis aufgenommen, mir bei Problemen mit Rat und Tat zur Seite gestanden und viele Tips und Tricks verraten haben.

meinen Praktikanten:

- *Ulrike Hochmuth* (Zulassungsarbeit), *Simon Guevara*, *Benjamin Mandlmeier*, *Tobias Nigst*, *Alexander Penger*, *Stefan Wunderlich* (Forschungspraktika) und *Martin Rieger* (Bachelorarbeit) danke ich für ein gutes „Teamwork“, die geleistete Arbeit und die teilweise hervorragenden Ergebnisse.

den Kaffeeraum-Kollegen:

- Hiermit danke ich den „Ehemaligen“ des *AK Westerhausen* und den „Nachfolgern“ des *AK Kornath* für viele lustige, unterhaltsame und aufschlussreiche Gespräche und Diskussionen bei viel Kaffee. Besonderer Dank gilt hierbei *Alexander Kaufmann* für die Penny-Grillfeiern, viel Spaß und den ganz normalen Wahnsinn.

der Analytikabteilung:

- Für die Messung der NMR-Spektren danke ich *Herrn Mayer*, *Frau Neumann* sowie insbesondere *Prof. Dr. Karaghiosoff*, der mir bei der Interpretation mancher NMR-Spektren hilfreich zur Seite stand.
- Bei *Herrn Dr. Fischer* und *Frau Ewald* bedanke ich mich für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren.
- Die Elementaranalysen wurden von *Frau Käser*, *Herrn Eicher* und *Herrn Miczuga* durchgeführt; die UV/Vis-Spektren von *Herrn Brück* gemessen. Vielen Dank dafür!
- Die Röntgenstrukturanalysen haben *Frau Albrecht* und *Dr. Mayer* optimal durchgeführt. Die Rechnungen wurden ebenfalls von *Dr. Mayer* sowie von *Dr. Krinninger*, *Dr. Neumann* und *Herrn Rödel* durchgeführt, wofür ich mich sehr herzlich bedanke.

dem Rest, der nichts mit Chemie zu tun hat:

- ich danke meiner Freundin *Hannah*, die immer für mich da ist und mein Leben soviel lebenswerter macht.
- meinen Eltern *Ingrid* und *Erich* danke ich dafür, dass sie mir dieses Studium ermöglicht, mich zum Weitermachen überredet und mich immer voll und ganz unterstützt haben.
- meinen Geschwistern *Iris* und *Thomas*, ihren Partnern und ihren Kindern danke ich für immer tolle Familienfeiern und vieles mehr.
- meinen Großeltern danke ich für die Unterstützungen jeglicher Art.
- meinen Freunden, die ich jetzt hier nicht alle aufzählen kann, danke ich für ein super Freizeitprogramm abseits der Chemie und viele offene Ohren.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Historie und Darstellung der Aziridine	1
1.2	Biologische Aktivität von Aziridinen	5
1.3	Aziridine als Liganden in der Koordinationschemie.....	7
1.4	Aufgabenstellung	10
2	Ergebnisse und Diskussion	12
2.1	Reaktionen von Aziridinen mit Übergangsmetallhalogeniden	12
2.1.1	Darstellung von Aziridin-Palladium(II)-Komplexen	12
2.1.1.1	<i>Bis</i> (aziridin)-Palladium(II)-Komplexe: [PdCl ₂ (C ₂ H ₄ NH) ₂] (46a), [PdCl ₂ (C ₂ H ₃ MeNH) ₂] (46b), [PdCl ₂ (C ₂ H ₂ Me ₂ NH) ₂] (46c), [PdCl ₂ (C ₂ H ₃ EtNH) ₂] (46d) und [PdCl ₂ (C ₂ H ₄ NC ₂ H ₄ OH) ₂] (46f)	12
2.1.1.2	Molekülstrukturen von 46a und 46c	14
2.1.1.3	Spektroskopische Charakterisierung von 46a-d, f	15
2.1.1.4	[<i>Bis</i> (<i>N</i> -(2-aminoethyl)aziridin)palladium(II)] <i>bis</i> (trifluormethansulfonat): [Pd(C ₂ H ₄ NC ₂ H ₄ NH ₂) ₂](SO ₃ CF ₃) ₂ (48a).....	17
2.1.1.5	[<i>Tetrakis</i> (2,2-dimethylaziridin)palladium(II)] <i>bis</i> (trifluormethansulfonat):	18
	[Pd(C ₂ H ₂ Me ₂ NH) ₄](OTf) ₂ (49c)	18
2.1.1.6	Molekülstrukturen von 48a und 49c	18
2.1.1.7	Spektroskopische Charakterisierung von 48a und 49c	20
2.1.2	Darstellung von Aziridin-Kupfer(II)-Komplexen	23
2.1.2.1	Reaktionen von CuCl ₂ mit Aziridinen in Dichlormethan: [CuCl ₂ (C ₂ H ₄ NH) ₄] (51a), [CuCl ₂ (C ₂ H ₃ MeNH) ₄] (51b), [CuCl ₂ (C ₂ H ₂ Me ₂ NH) ₂] ₂ (52c), {[CuCl(C ₂ H ₃ EtNH) ₄]CuCl ₂ } _x (53d) und [CuCl ₂ (C ₂ H ₃ PhNH) ₃] (54e)	23
2.1.2.2	Molekülstrukturen von 51a, b, 52c, 53d, 54e, 55 und 56	25
2.1.2.3	Spektroskopische Charakterisierung von 51a, b, 52c, 53d und 54e	34
2.1.2.4	Magnetische Messungen von 51b und 52c	35
2.1.2.5	Reaktionen von CuCl ₂ in Aziridinen: [Cu(C ₂ H ₄ NC ₂ H ₄ NH ₂) ₃]Cl ₂ (57a) und [CuCl(C ₂ H ₂ Me ₂ NC ₂ H ₂ Me ₂ NH) ₂]Cl (59c)	37
2.1.2.6	Molekülstrukturen von 56-2 und 59c	38
2.1.2.7	Spektroskopische Charakterisierung von 57a und 59c	41
2.1.2.8	Darstellung von <i>N</i> -(2-Aminoethyl)aziridin (60) und <i>N</i> -(2-Amino-2-methylpropyl)- 2,2-dimethylaziridin (61)	42
2.1.2.9	Spektroskopische Charakterisierung von 60 und 61	43

2.1.3	Darstellung von Aziridin-Kupfer(I)-Komplexen	48
2.1.3.1	Oligomere Cu(I)-Komplexe: [Cu ₆ Br ₅ (C ₂ H ₂ Me ₂ NH) ₆]Br (63c) und [CuBr(C ₂ H ₃ PhNH) ₂] ₂ (64e)	48
2.1.3.2	Molekülstrukturen von 63c und 64e	49
2.1.3.3	Spektroskopische Charakterisierung von 63c und 64e	52
2.2	Reaktionen von Aziridinen mit metallorganischen Rhodium- und Iridium- verbindungen	54
2.2.1	Umsetzungen von [MCl(CO)(PPh ₃) ₂] (M = Ir, Rh) mit Aziridinen unter Chlorosubstitution	54
2.2.1.1	Darstellung kationischer <i>Mono</i> -Aziridin-Komplexe: [Rh(CO)(C ₂ H ₃ EtNH)(PPh ₃) ₂]OTf (69d) und [Ir(CO)(C ₂ H ₂ Me ₂ NH)(PPh ₃) ₂]- OTf (70c)	54
2.2.1.2	Molekülstrukturen von 67 , 69a , d und 70c	55
2.2.1.3	Spektroskopische Charakterisierung von 67 , 69d und 70c	58
2.2.2	Nukleophile Spaltung der chlorverbrückten Dimere [MCl ₂ (Cp*)] ₂ (M = Ir, Rh) mit Aziridinen mit sukzessiver Chlorosubstitution	61
2.2.2.1	Neutrale <i>Mono</i> -Aziridin-Komplexe: [RhCl ₂ (Cp*)(C ₂ H ₄ NH)] (73a), [RhCl ₂ (Cp*)(C ₂ H ₃ MeNH)] (73b), [IrCl ₂ (Cp*)(C ₂ H ₄ NH)] (74a), [IrCl ₂ (Cp*)(C ₂ H ₃ MeNH)] (74b), [IrCl ₂ (Cp*)(C ₂ H ₂ Me ₂ NH)] (74c), [IrCl ₂ (Cp*)(C ₂ H ₃ EtNH)] (74d) und [IrCl ₂ (Cp*)(C ₂ H ₃ PhNH)] (74e)	61
2.2.2.2	Molekülstrukturen von 73a , b und 74a-c , e	62
2.2.2.3	Spektroskopische Charakterisierung von 73a , b und 74a-e	64
2.2.2.4	Kationische <i>Bis</i> -Aziridin-Komplexe:	66
	[IrCl(Cp*)(C ₂ H ₄ NH) ₂]OTf (75a), [IrCl(Cp*)(C ₂ H ₃ PhNH) ₂]OTf (75e), [IrCl(Cp*)(C ₂ H ₄ NH)(C ₂ H ₂ Me ₂ NH)]OTf (76), [IrCl(Cp*)(C ₂ H ₃ MeNH)(C ₂ H ₃ PhNH)]Cl (77), [RhCl(Cp*)(C ₂ H ₄ NH) ₂]Cl (78a), [RhCl(Cp*)(C ₂ H ₃ MeNH) ₂]Cl (78b), [RhCl(Cp*)(C ₂ H ₂ Me ₂ NH) ₂]Cl (78c), [RhCl(Cp*)(C ₂ H ₃ PhNH) ₂]Cl (78e), [IrCl(Cp*)(C ₂ H ₄ NH) ₂]Cl (79a), [IrCl(Cp*)(C ₂ H ₃ MeNH) ₂]Cl (79b), [IrCl(Cp*)(C ₂ H ₂ Me ₂ NH) ₂]Cl (79c) und [IrCl(Cp*)(C ₂ H ₃ EtNH) ₂]Cl (79d)	66
2.2.2.5	Molekülstrukturen von 78a , c , e , und 79a , c , d	68
2.2.2.6	Spektroskopische Charakterisierung von 75a , e , 76 , 77 , 78a-c , e und 79a-d	70
2.2.2.7	Kationische <i>Tris</i> -Aziridin-Komplexe:	73
	[Ir(Cp*)(C ₂ H ₄ NH) ₃](OTf) ₂ (80a), [Rh(Cp*)(C ₂ H ₄ NH) ₃](OTf) ₂ (81a)	73
2.2.2.8	Molekülstrukturen von 80a und 81a	74
2.2.2.9	Spektroskopische Charakterisierung von 80a und 81a	75

2.2.2.10	Darstellung kationischer <i>N</i> -(2-Aminoethyl)aziridin-Aziridin-Komplexe: [Ir(Cp*)(C ₂ H ₄ NC ₂ H ₄ NH ₂)(C ₂ H ₄ NH)](OTf) ₂ (82a) und [Rh(Cp*)(C ₂ H ₄ NC ₂ H ₄ NH ₂)(C ₂ H ₄ NH)](OTf) ₂ (83a)	77
2.2.2.11	Molekülstrukturen von 82a und 83a	77
2.2.2.12	Spektroskopische Charakterisierung von 82a und 83a	79
2.2.2.13	Vergleich der <i>Tris</i> -Aziridin-Komplexe 80a und 81a mit den <i>N</i> -(2-Aminoethyl)- aziridin-Aziridin-Komplexen 82a und 83a	81
2.2.2.14	Mechanismus der metallvermittelten Aziridindimerisierung	83
2.2.3	Spaltung der chlorverbrückten Dimere [MCl(COD)] ₂ (M = Ir, Rh) mit Aziridinen	85
2.2.3.1	Darstellung neutraler <i>Mono</i> -Aziridin-Komplexe: [RhCl(COD)(C ₂ H ₄ NH)] (86a), [RhCl(COD)(C ₂ H ₃ MeNH)] (86b), [RhCl(COD)(C ₂ H ₂ Me ₂ NH)] (86c), [RhCl(COD)(C ₂ H ₃ EtNH)] (86d), [RhCl(COD)(C ₂ H ₃ PhNH)] (86e), [IrCl(COD)(C ₂ H ₄ NH)] (87a), [IrCl(COD)(C ₂ H ₃ MeNH)] (87b) und [IrCl(COD)(C ₂ H ₂ Me ₂ NH)] (87c)	85
2.2.3.2	Molekülstrukturen von 86a, c, e und 87a, c	86
2.2.3.2	Spektroskopische Charakterisierung von 86a-e und 87a-c	88
2.2.4	Spaltung des chlorverbrückten Dimers [RhCl(allyl)] ₂ mit Aziridin	91
2.2.4.1	Darstellung des kationischen <i>Bis</i> -Allyl- <i>Bis</i> -Aziridin-Komplexes: [Rh(η^3 -C ₃ H ₅) ₂ (C ₂ H ₄ NH) ₂]Cl (89a)	91
2.2.4.2	Molekülstruktur von 89a	92
2.2.4.3	Spektroskopische Charakterisierung von 89a	93
2.3	Reaktionen mit dem Carbonyl-Komplex [MnBr(CO) ₅]	95
2.3.1	Darstellung kationischer <i>Tris</i> -Aziridin- <i>Tris</i> -Carbonyl-Komplexe: [Mn(CO) ₃ (C ₂ H ₄ NH) ₃]OTf (92a), [Mn(CO) ₃ (C ₂ H ₃ MeNH) ₃]OTf (92b), [Mn(CO) ₃ (C ₂ H ₂ Me ₂ NH) ₃]OTf (92c)	95
2.3.2	Spektroskopische Charakterisierung von 92a-c	96
3	Experimenteller Teil	100
3.1	Vorbemerkungen	100
3.1.1	Analytik	100
3.1.2	Allgemeine Arbeitstechnik	101
3.1.3	Vakuum	101
3.1.4	Ausgangsverbindungen	102
3.1.5	Verwendete Lösungsmittel	102
3.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	104
3.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift 1	104
3.2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift 2	104

3.2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift 3	104
3.2.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift 4	104
3.2.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift 5	105
3.2.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift 6	105
3.2.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift 7	105
3.2.8	Allgemeine Arbeitsvorschrift 8	106
3.2.9	Allgemeine Arbeitsvorschrift 9	106
3.2.10	Allgemeine Arbeitsvorschrift 10	106
3.2.11	Allgemeine Arbeitsvorschrift 11	106
3.2.12	Allgemeine Arbeitsvorschrift 12	107
3.2.13	Allgemeine Arbeitsvorschrift 13	107
3.3	Experimente	108
3.3.1	[<i>Bis</i> (aziridin)-dichloro-palladium(II)] (46a)	108
3.3.2	[Dichloro- <i>bis</i> (2-methylaziridin)-palladium(II)] (46b)	109
3.3.3	[Dichloro- <i>bis</i> (2,2-dimethylaziridin)-palladium(II)] (46c).....	110
3.3.4	[Dichloro- <i>bis</i> (2-ethylaziridin)-palladium(II)] (46d)	111
3.3.5	[Dichloro- <i>bis</i> (<i>N</i> -(2-hydroxyethyl)aziridin)palladium(II)] (46f).....	112
3.3.6	[<i>Bis</i> (η^2 - <i>N</i> -(2-aminoethyl)aziridin)palladium(II)] <i>bis</i> (trifluormethansulfonat) (48a).....	113
3.3.7	[<i>Tetrakis</i> (2,2-dimethylaziridin)palladium(II)] <i>bis</i> (trifluormethansulfonat) (49c).....	114
3.3.8	[<i>Tetrakis</i> (aziridin)-dichlorokupfer(II)] (51a)	115
3.3.9	[Dichloro- <i>tetrakis</i> (2-methylaziridin)kupfer(II)] (51b).....	115
3.3.10	<i>Bis</i> [μ_2 -chloro-chloro- <i>bis</i> (2,2-dimethylaziridin)kupfer(II)] (52c)	116
3.3.11	<i>Poly</i> {[μ_2 -chloro- <i>tetrakis</i> (2-ethylaziridin)kupfer(II)]dichlorokupferat(I)} (53d).....	117
3.3.12	[Dichloro- <i>tris</i> (2-phenylaziridin)kupfer(II)] (54e)	118
3.3.13	[<i>Tris</i> (<i>N</i> -(2-Aminoethyl)aziridin)kupfer(II)]dichlorid (57a)	118
3.3.14	[<i>Bis</i> { <i>N</i> -(2-Amino-2-methylpropyl)-2,2-dimethylaziridin }-chlorokupfer(II)]- chlorid (59c)	119
3.3.15	<i>N</i> -(2-Aminoethyl)aziridin (60)	120
3.3.16	<i>N</i> -(2-Amino-2-methylpropyl)-2,2-dimethylaziridin (61)	121
3.3.17	[<i>Bis</i> (μ_3 -bromo)- <i>tris</i> (μ_4 -bromo)- <i>hexakis</i> (2,2-dimethylaziridin)-hexakupfer(I)] bromid (63c)	122
3.3.18	<i>Bis</i> [μ_2 -bromo- <i>bis</i> (2-phenylaziridin)kupfer(I)] (64e).....	123
3.3.19	<i>Trans</i> [Carbonyl-trifluormethansulfonato- <i>O-bis</i> (triphenylphosphan)rhodium(I)] (67)...	124
3.3.20	<i>Trans</i> [Carbonyl-2-ethylaziridin- <i>bis</i> (triphenylphosphan)rhodium(I)]- trifluormethansulfonat (69d)	125
3.3.21	<i>Trans</i> [Carbonyl-2,2-dimethylaziridin- <i>bis</i> (triphenylphosphan)iridium(I)]- trifluormethansulfonat (70c).....	126

3.3.22	[Aziridin-dichloro-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)] (73a)	127
3.3.23	[Dichloro-2-methylaziridin-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)] (73b).....	128
3.3.24	[Aziridin-dichloro-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)] (74a).....	129
3.3.25	[Dichloro-2-methylaziridin-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)] (74b)	130
3.3.26	[Dichloro-2,2-dimethylaziridin-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)] (74c)...	131
3.3.27	[Dichloro-2-ethylaziridin-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)] (74d).....	132
3.3.28	[Dichloro-2-phenylaziridin-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)] (74e)	133
3.3.29	[<i>Bis</i> (aziridin)-chloro-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]- trifluormethansulfonat (75a).....	134
3.3.30	[Chloro- <i>bis</i> (2-phenylaziridin)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]- trifluormethansulfonat (75e).....	135
3.3.31	[Aziridin-chloro-(2,2-dimethylaziridin)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]- trifluormethansulfonat (76).....	136
3.3.32	[Chloro-(2-methylaziridin)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-(2-phenylaziridin)- iridium(III)]chlorid (77)	137
3.3.33	[<i>Bis</i> (aziridin)-chloro-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]chlorid (78a)	138
3.3.34	[Chloro- <i>bis</i> (2-methylaziridin)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]- chlorid (78b)	139
3.3.35	[Chloro- <i>bis</i> (2,2-dimethylaziridin)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]- chlorid (78c)	140
3.3.36	[Chloro- <i>bis</i> (2-phenylaziridin)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]- chlorid (78e)	141
3.3.37	[<i>Bis</i> (aziridin)-chloro-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]chlorid (79a)	142
3.3.38	[Chloro- <i>bis</i> (2-methylaziridin)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]- chlorid (79b)	143
3.3.39	[Chloro- <i>bis</i> (2,2-dimethylaziridin)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]- chlorid (79c)	144
3.3.40	[Chloro- <i>bis</i> (2-ethylaziridin)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]- chlorid (79d)	145
3.3.41	[<i>Tris</i> (aziridin)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]- <i>bis</i> (trifluormethan- sulfonat) (80a)	146
3.3.42	[<i>Tris</i> (aziridin)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)] <i>bis</i> (trifluormethan- sulfonat) (81a)	147
3.3.43	[<i>N</i> -(2-Aminoethyl)aziridin-aziridin-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]- <i>bis</i> (trifluormethansulfonat) (82a)	148
3.3.44	[<i>N</i> -(2-Aminoethyl)aziridin-aziridin-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]- <i>bis</i> (trifluormethansulfonat) (83a)	149

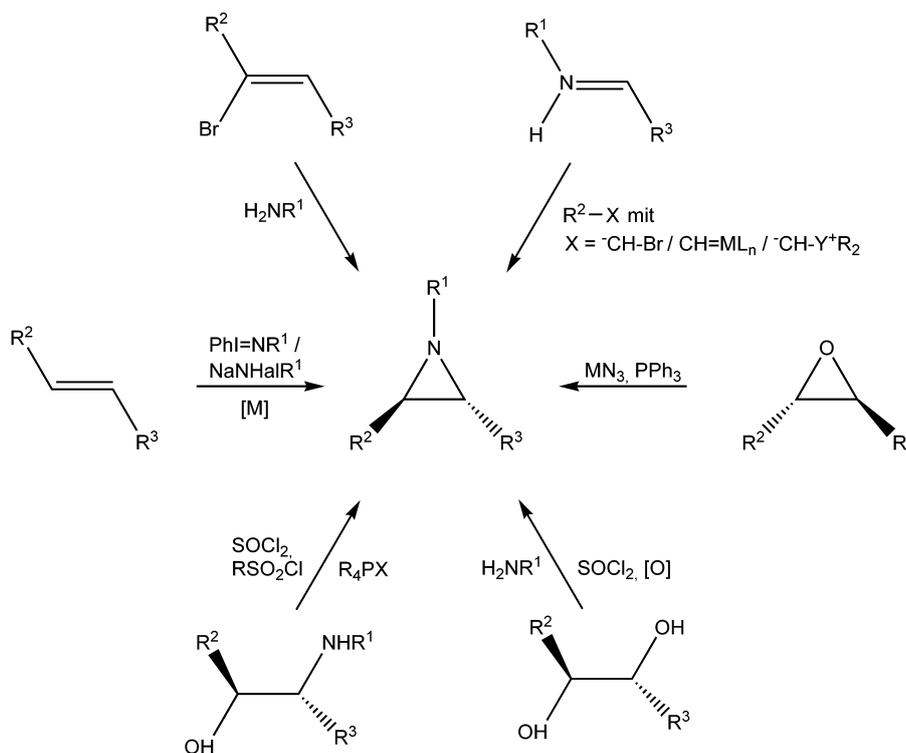
3.3.45	[Aziridin-chloro-(η^4 -1,5-cyclooctadien)rhodium(I)] (86a).....	150
3.3.46	[Chloro-(η^4 -1,5-cyclooctadien)-(2-methylaziridin)rhodium(I)] (86b).....	151
3.3.47	[Chloro-(η^4 -1,5-cyclooctadien)-(2,2-dimethylaziridin)rhodium(I)] (86c).....	152
3.3.48	[Chloro-(η^4 -1,5-cyclooctadien)-(2-ethylaziridin)rhodium(I)] (86d).....	153
3.3.49	[Chloro-(η^4 -1,5-cyclooctadien)-(2-phenylaziridin)rhodium(I)] (86e).....	154
3.3.50	[Aziridin-chloro-(η^4 -1,5-cyclooctadien)iridium(I)] (87a).....	155
3.3.51	[Chloro-(η^4 -1,5-cyclooctadien)-(2-methylaziridin)iridium(I)] (87b).....	156
3.3.52	[Chloro-(η^4 -1,5-cyclooctadien)-(2,2-dimethylaziridin)iridium(I)] (87c).....	157
3.3.53	[<i>Bis</i> (η^3 -allyl-aziridin)rhodium(III)]chlorid (89a).....	158
3.3.54	[<i>Tris</i> (aziridin-carbonyl)mangan(I)]trifluormethansulfonat (92a).....	159
3.3.55	[<i>Tris</i> (carbonyl-2-methylaziridin)mangan(I)]trifluormethansulfonat (92b).....	160
3.3.56	[<i>Tris</i> (carbonyl-2,2-dimethylaziridin)mangan(I)]trifluormethansulfonat (92c).....	161
4	Zusammenfassung.....	162
4.1	Ergebnisse.....	162
4.2	Ausblick.....	172
5	Röntgenstrukturanalysen – Tabellarische Zusammenfassung.....	174
6	Verzeichnisse.....	194
6.1	Abkürzungsverzeichnis.....	194
6.2	Abbildungsverzeichnis.....	196
6.3	Schemataverzeichnis.....	198
6.4	Tabellenverzeichnis.....	200
6.5	Literaturverzeichnis.....	202

1 Einleitung

1.1 Historie und Darstellung der Aziridine

Die Chemie der Aziridine, in der Literatur auch unter den Trivialnamen Azacyclopropan bzw. Ethylenimin bekannt, reicht bis ins Jahr 1888 zurück. *Gabriel* synthetisierte erstmals den Grundkörper C_2H_4NH und später auch das Derivat 2-Methylaziridin, charakterisierte diese aber fälschlicherweise als Vinylamin bzw. Isoallylamin.^[1, 2] Erst 13 Jahre später interpretierte *Markwald* die Ergebnisse neu und bewies die Dreiringstruktur des kleinsten, gesättigten Stickstoffheterozyklus.^[3] Von *Jones* wurden 1944 erstmals Untersuchungen über die Di- und Polymerisierung von Aziridinen durchgeführt,^[4] und im Jahr 1971 wurde die Ringöffnungskinetik des Aziridins weiter untersucht.^[5] Von *Potts* wurde 1965 erstmals das IR-Spektrum von Aziridin vollständig zugeordnet^[6] und 1967 folgte von *Spell* die Diskussion etlicher Schwingungsspektren von *N*-substituierten Aziridinen,^[7] bevor 1989 die ersten theoretischen Berechnungen folgten.^[8] 1997 gelang *Mitzel et al.* schließlich die kristallographische Charakterisierung des Aziridins bei tiefen Temperaturen.^[9]

Neben den klassischen Darstellungen von *Gabriel*, *Wenker* und *Appel*,^[1, 2, 10, 11, 12] ausgehend von β -Aminoalkoholen, wurden diverse moderne, stereoselektive Aziridinsynthesen entwickelt (Schema 1).^[13, 14, 15]



Schema 1.1 Stereoselektive Aziridinsynthesen

Aus metallorganischer Sicht interessiert die Darstellung durch Aziridinierung von Doppelbindungen, da oft Metallkomplexe als Katalysatoren eingesetzt werden. Als Stickstoffquellen dienen vor allem tosylierte Amine und Imine, wie z. B. Chloramin-T-Derivate (**1**) oder *N*-Tosylimidophenyliodinan (**2**).

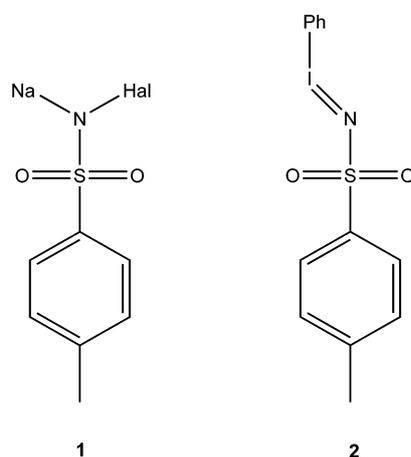
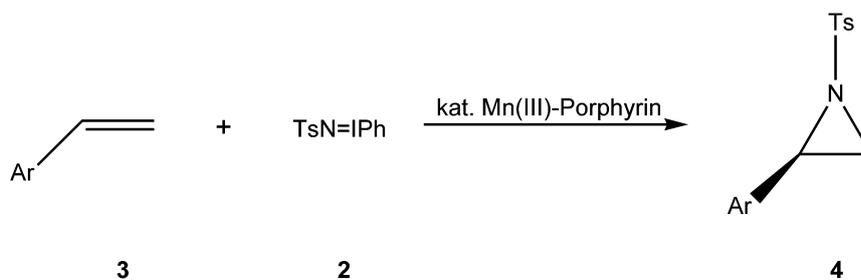


Abbildung 1.1 Chloramin-T-Derivat (**1**) und *N*-Tosylimidophenyliodinan (**2**)

Als Übergangmetallkatalysatoren werden hauptsächlich Porphyrinkomplexe von Co(II), Fe(III), Mn(III) und Ru(II) eingesetzt.^[16, 17, 18] In Schema 1.2 ist die Mn(III) katalysierte Aziridinierung eines arylierten Olefins (**3**) mit *N*-Tosylimidophenyliodinan (**2**) dargestellt.^[19, 20]



Schema 1.2 Mn(III) katalysierte Aziridinierung von Olefinen^[19, 20]

Auch viele chirale Rhodium(II)-Komplexe,^[18, 21] wie z. B. $[\text{Rh}_2(\text{bnp})_4]$ (**5**), und Kupfersalze in Gegenwart von chiralen Hilfsreagenzien, wie dem Jacobsen-Liganden (**6**),^[18, 22] werden als Katalysatoren eingesetzt, um Olefine stereoselektiv zu Aziridinen umzusetzen.

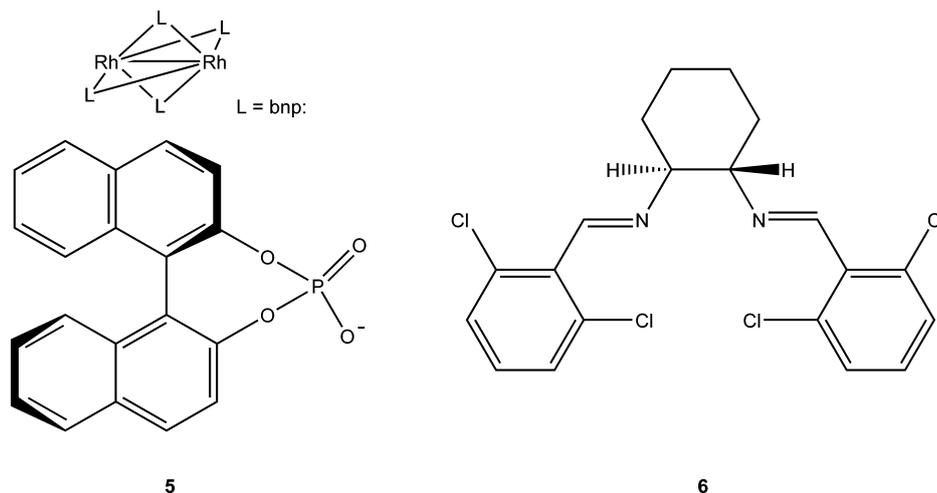
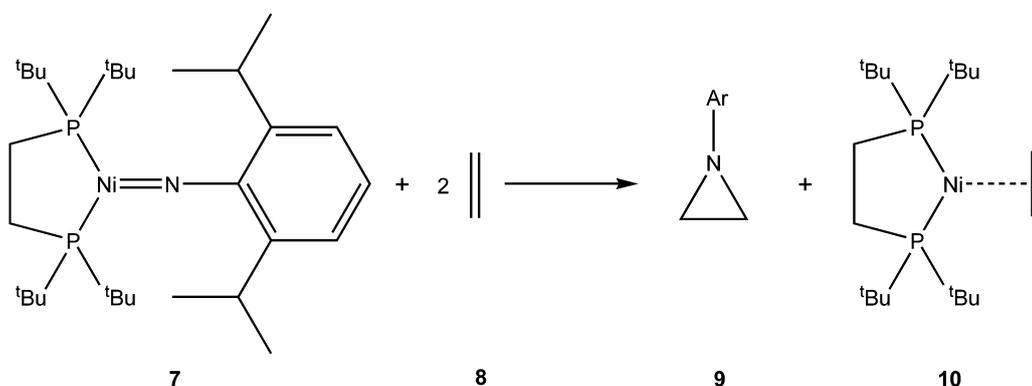


Abbildung 1.2 $[\text{Rh}_2(\text{bnp})_4]$ (**5**) und Jacobsen-Ligand (**6**)

Darüber hinaus wurde auch von *Jacobsen et al.* die Darstellung von Aziridinen aus leicht zugänglichen Iminen unter Verwendung von Carbenoiden oder Fischer-Carbenkomplexen beschrieben.^[23, 24]

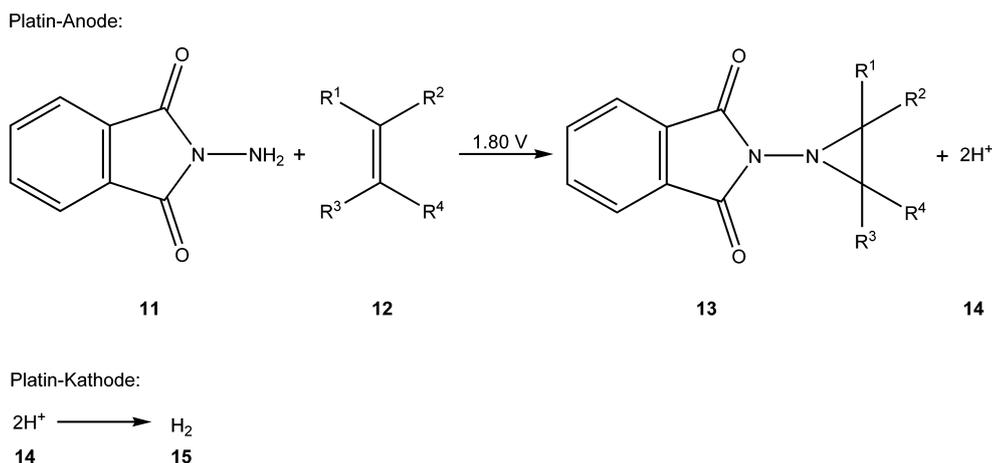
Eine weitere interessante Synthesemöglichkeit stellt die Reaktion von Imido- und Nitridübergangsmetallkomplexen mit Ethylen dar. Erstmals wurde diese Aziridindarstellung von *Hillhouse et al.* durchgeführt (Schema 1.3).^[25]



Schema 1.3 Stickstoffübertragung auf Ethylen (**8**) durch den Nickelimidokomplex (**7**)^[25]

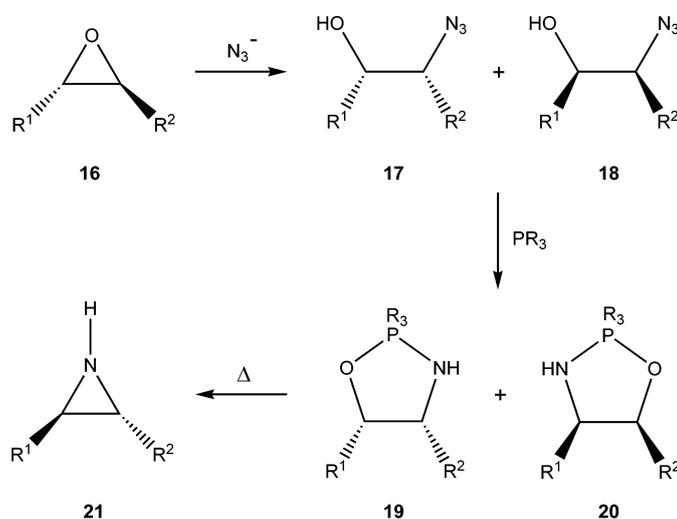
Eine ähnliche Synthese wurde von *Lau et al.* beschrieben. Durch einen Salenruthenium(VI)nitrido-Komplex konnte Tetramethylethylen aziridiniert werden und der entstandene Aziridin-Komplex durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt werden.^[26]

Eine weitere moderne Synthesemethode stellt die elektrochemische Aziridinierung von Olefinen an Platinelektroden dar.^[14, 27] Dabei werden an der Kathode Protonen zu Wasserstoff reduziert und an der Anode die Doppelbindung zum gesättigten Aziridin-Ring oxidiert (Schema 1.4).



Schema 1.4 Elektrochemische Aziridinerung von Olefinen (12)^[27]

Über eine Staudinger-Reaktion können auch aus Oxiranen (16) Aziridine (21) dargestellt werden.^[13, 28] Durch Azide wird der Oxiranring geöffnet und zum β -Azidoalkohol (17, 18) umgesetzt. Nach Zugabe von Trialkyl- oder Triarylphosphan entsteht intermediär ein Oxazaphospholiden (19, 20), das thermisch unter R₃PO-Eliminierung weiter zum Aziridin (21) reagiert (Schema 1.5).



Schema 1.5 Stereoselektive Aziridindarstellung aus Oxiranen (16)^[28]

Auf diese Weise ist es möglich, alle Stereoisomere der Aziridin-2-carbonsäure^[29] und der Aziridin-2,3-dicarbonsäure darzustellen,^[30, 31] sowie auch Aziridin-2-Fettsäuren, deren biologische Aktivität untersucht und auch nachgewiesen wurde.^[32]

1.2 Biologische Aktivität von Aziridinen

Nicht nur in der organischen Synthese, als Synthone von Peptiden^[33] und Naturstoffen^[34, 35, 36] oder als Monomer von Makromolekülen,^[37] werden Aziridine eingesetzt. Auch in der Medizin finden Aziridinderivate als Östrogen-Rezeptoren,^[38] Antitumor-Pharmazeutika^[39, 40, 41] und Testsubstanzen bei Tierversuchen^[42] Verwendung. Obwohl der Aziridingrundkörper C_2H_4NH als mutagen eingestuft wird,^[43, 44] können etliche Naturstoffe, die Aziridinringsysteme als strukturelle Einheit beinhalten, als Chemotherapeutika eingesetzt werden (Abbildung 1.3).^[28, 45, 46, 47, 48] Deren bekannteste Vertreter sind die Mitosanen **22-26**: Mitomycin A, B, C, Porfiromycin und Mitromycin, die durch Extraktion aus Pilzen der Gattung *Streptomyces verticillatus* gewonnen werden.^[49] Auch bei den Azinomycinen A und B (**27, 28**) handelt es sich um natürlich auftretende Metaboliten, die gegen eine Reihe von Tumorzellen biologisch aktiv sind und erstmals von *Nagaoka et al.* aus *Streptomyces griseofuscus* isoliert wurden.^[50]

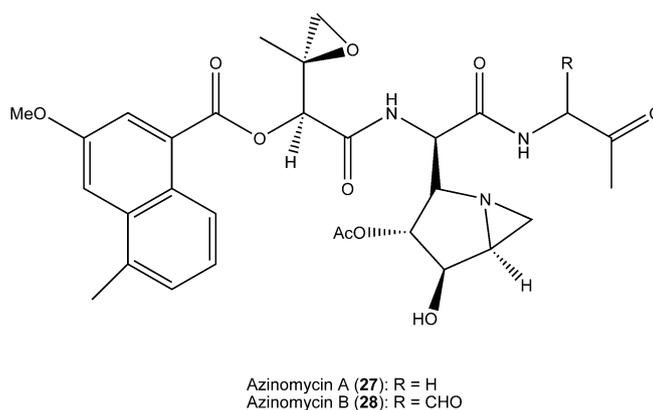
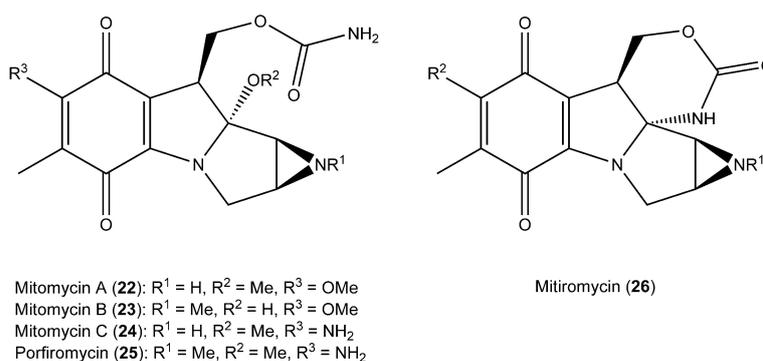


Abbildung 1.3 Biologisch aktive, natürlich vorkommende Aziridinderivate^[49, 50]

Die physiologische Wirkung dieser natürlichen Antibiotika beruht auf der leichten Ringöffnung des Aziridins durch Nucleophile, nach enzymatischer Reduktion oder Protonierung des Naturstoffs.^[51, 52, 53, 54] Die daraus resultierende Verknüpfung bzw. Alkylierung von DNA-

Strängen^[55, 56, 57] führt zur Schädigung des Erbguts und kann somit die Zellteilung von Tumorzellen verhindern.^[45]

Auch synthetisch hergestellte Aziridinderivate (Abbildung 1.4) besitzen nützliche biologische Eigenschaften. So ist das Aziridinderivat AZ-1 (**29**) wirksam gegen orale Krebszellen,^[58] während die Aziridin-2-Carbonsäuren **30** und **31** Hemmstoffe von DAP-Epimerase bzw. Glutamat-Racemase darstellen.^[59, 60] Weitere Arzneimittel mit zytostatischer Wirkung sind CB1954 (**32**), TEM (**33**) und ThioTEPA (**34**).^[61, 62, 63] Auch hier beruhen die carcinotoxischen Eigenschaften auf der DNA-alkylierenden Wirkung des Aziridinrings.

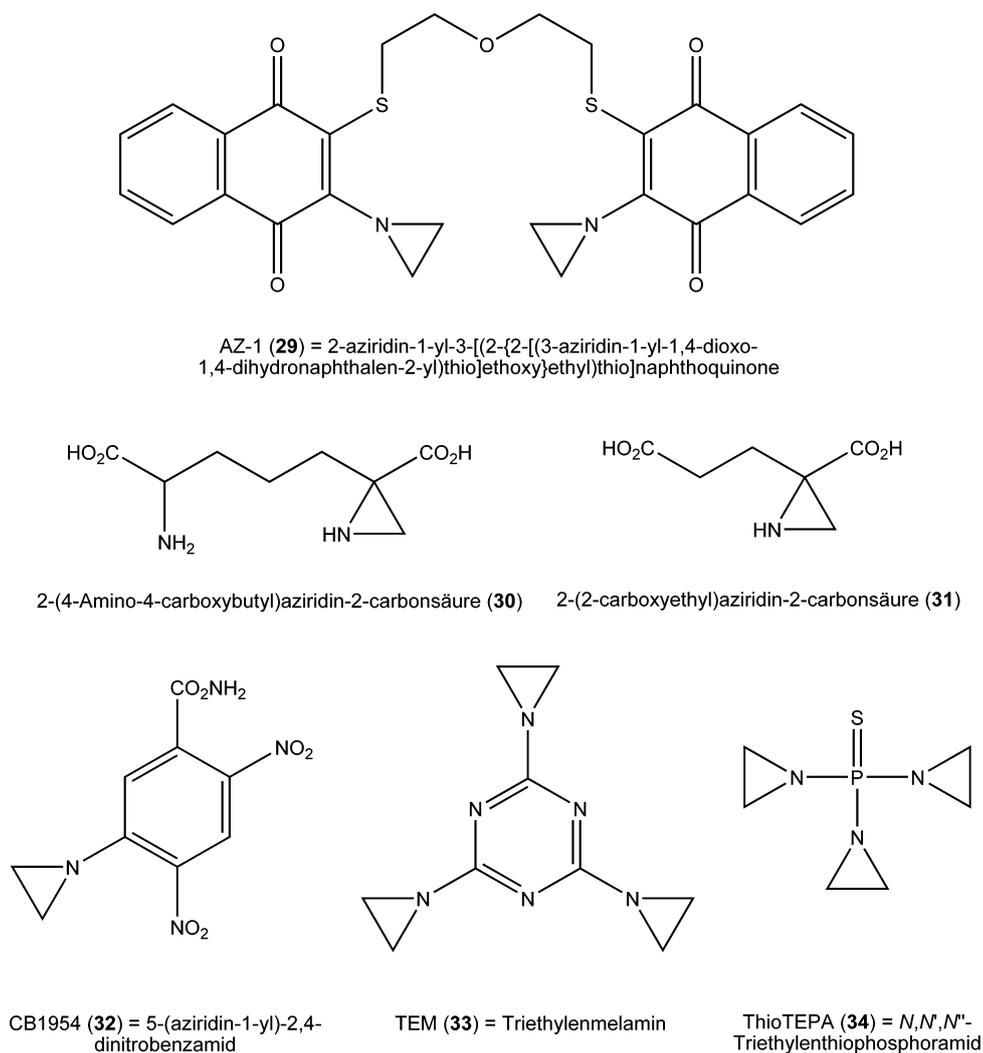
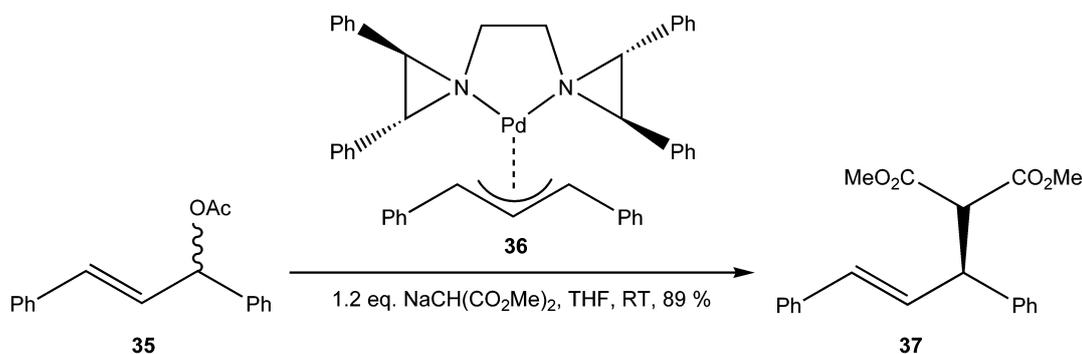


Abbildung 1.4 Synthetische Aziridinderivate mit biologischer Aktivität^[58, 59, 60, 61, 62, 63]

1.3 Aziridine als Liganden in der Koordinationschemie

Über das freie Elektronenpaar am Stickstoff kann Aziridin als σ -Donor-Ligand an Metalle binden und stabile an- und metallorganische Komplexe bilden. Durch die Koordination wird aber auch die Stabilität des Dreirings verringert, wobei protonen- oder nucleophilinduzierte Ringöffnungsreaktionen stattfinden können.

Der erste Hinweis auf einen Metall-Aziridin-Komplex stammt aus dem Jahr 1956, als *Jones et al.* über eine instabile Uran-Aziridin Koordination berichteten.^[64] Zwei Jahre später wurde von *Hieber et al.* der erste Aziridin-Komplex dargestellt und lediglich spektroskopisch charakterisiert. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ reagiert unter Valenzdisproportionierung zu $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_6]^{2+}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2^-$.^[65] In den darauffolgenden Jahren wurden von *Edwards et al.* etliche Aziridinkomplexe durch Umsetzungen mit einfachen Übergangsmetallsalzen synthetisiert.^[66, 67, 68, 69] Die ersten elektronen- und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von Aziridin-Komplexen wurden von *Kiser und Lapp* bzw. *Fritz et al.* durchgeführt.^[70, 71] Wiederum *Edwards et al.* veröffentlichten 1969 die erste Röntgenstrukturanalyse eines Aziridinkomplexes ($[\text{RhI}_2(\text{az})_4]\text{I}$).^[72] Es folgten etliche Veröffentlichungen über Übergangsmetallkomplexe mit Aziridinen als einzählige σ -Donor-Liganden,^[73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85] u. a. wurden von *Beck et al.* die ersten neutralen Aziridin-Komplexe aus den Hexacarbonylen von Cr(0), Mo(0) und W(0) photochemisch bzw. thermisch hergestellt.^[86] Von *Chin et al.* wurden einzählige Aziridin-Co(III)-Komplexe synthetisiert, die potentielle Übergangszustands-Analoga der katalytischen Epoxidierung darstellen.^[87] In der asymmetrischen Synthese wurde erstmals von *Tanner et al.* ein Aziridin-Komplex als Katalysator eingesetzt.^[88, 89] Dabei katalysiert ein chiraler *Bis*-Aziridin-Pd(II)-Komplex (**36**) eine allylische Substitution (Schema 1.6). Später wurden von *Savoia et al.* weitere ähnliche Chelat-Aziridin-Komplexe entwickelt und als asymmetrische Katalysatoren verwendet.^[90, 91]



Schema 1.6 Asymmetrische Katalyse einer allylischen Substitution^[88]

Generell konnten etliche funktionelle Substituenten in 1- oder 2-/3-Position am Aziridinring eingeführt werden. Die funktionalisierten Aziridine, wie 2-Aminomethylaziridin,^[92, 93] 2,2-Dimethyl-3-phenyl-3-allylaziridin,^[94] 1-Allylaziridin,^[95] 1-(^tButyl)-2-benzoylaziridin^[96] und Aziridin-2-carboxylate,^[97] konnten mit Übergangsmetallen zu Chelat-Komplexen umgesetzt werden. Etwas ausgefallenerer Chelat-Liganden sind die aziridinierten Schiff-Basen **38**,^[98, 99, 100, 101, 102] sowie der von *Schwesinger et al.* eingesetzte dreizählige „Trisaziridin“-Ligand **39** (Abbildung 1.5).^[103, 104]

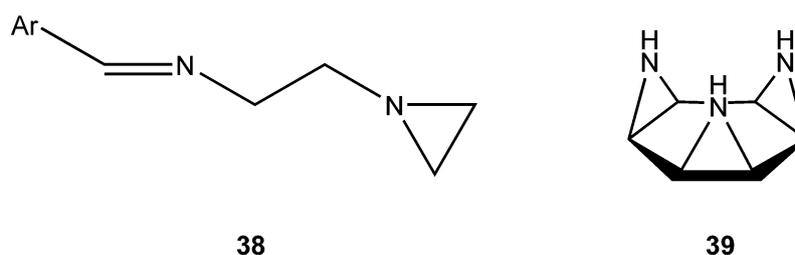
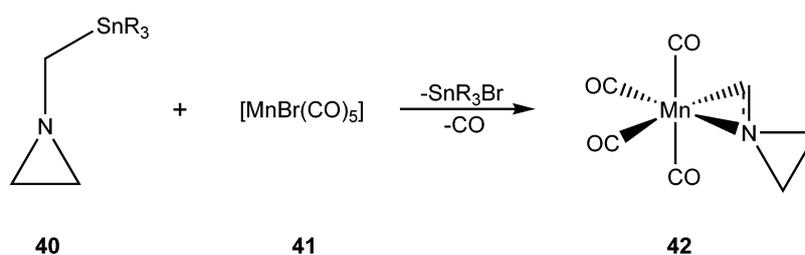


Abbildung 1.5 Beispiele für Aziridin-Chelat-Liganden

Der Arbeitsgruppe um *Hendrickson* war es dann auch möglich, aziridinierte Schiff-Basen an Eisen zu komplexieren und einige Spin-Crossover-Komplexe darzustellen.^[105, 106, 107]

Von *Abel et al.* wurden Methyleneaziridin-Komplexe (**42**) durch Abspaltung von Trialkylzinnhalogeniden synthetisiert und röntgenographisch nachgewiesen (Schema 1.7).^[108, 109]



Schema 1.7 Darstellung von Methyleneaziridin-Komplexen (**42**) durch Abspaltung von Trialkylzinnbromid^[108, 109]

Von großem Interesse sind auch die *N*-(2-Aminoalkyl)aziridin-Komplexe, die auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt werden können. Einerseits durch Umsetzungen mit dem Liganden, der formal einem dimerisierten Aziridin entspricht,^[110, 111] andererseits kann diese Dimerisierung auch erst am Komplex stattfinden, d.h. das *N*-(2-Aminoalkyl)aziridin wird erst am Komplex gebildet.^[112, 113] Die erste Kristallstruktur wurde von *Kojima et al.* veröffentlicht.^[114] Dabei handelt es sich um einen kationischen Cobalt-Nitro-Komplex (**43**) der zwei *N*-(2-

Aminopropyl)-2-methylaziridin-Liganden enthält, die durch Dimerisierung von 2-Methylaziridin am Metallzentrum entstanden sind (Abbildung 1.6).

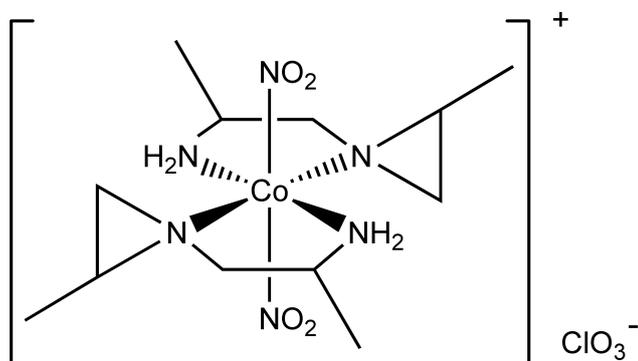
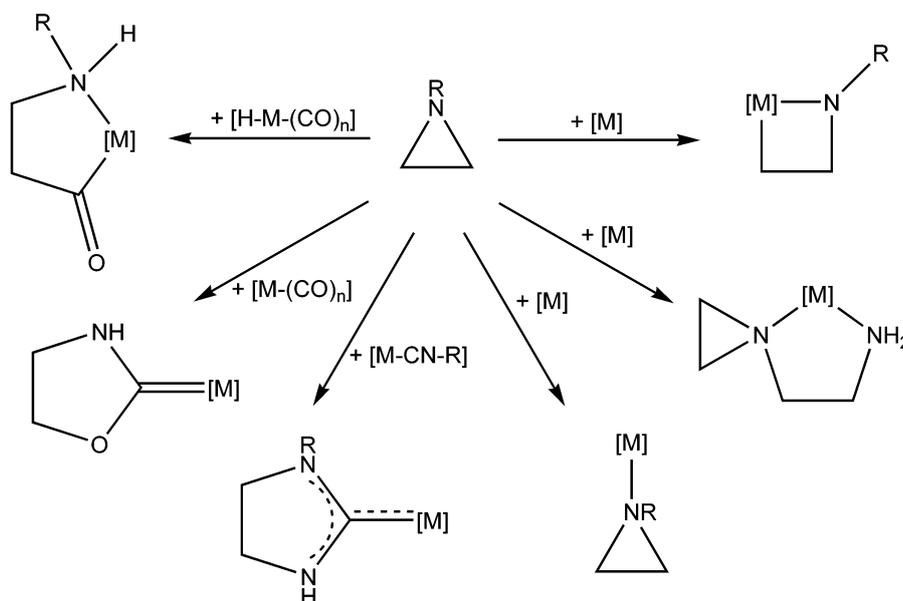


Abbildung 1.6 [Dinitro-bis((*R,R*)-*N*-(2-Amino-2-methylethyl)-2-methylaziridin)cobalt(III)]-perchlorat (**43**)^[114]

1971 wurden von *Fritz* und *Hierl* erstmals 1-(2-Aminoethyl)aziridin-Komplexe NMR-spektroskopisch untersucht und auch erste Mechanismen zur Dimerisierung vorgeschlagen.^[115]

Auch *Beck et al.* und *Krinninger* diskutierten weitere, mögliche Mechanismen.^[86, 113]

Neben der Aziridin-Dimerisierung, konnten etliche weitere übergangsmetallvermittelte Ringöffnungsreaktionen beobachtet werden (Schema 1.8).



Schema 1.8 Übergangsmetallvermittelte Reaktionen von Aziridinen

Ein zweifacher C–N Bindungsbruch im Aziridinring unter Ethen-eliminierung und Bildung eines Imidokomplexes wurde bisher nur von *Mayer et al.* beobachtet und mittels NMR-

Spektroskopie an Wolframkomplexen untersucht.^[116] Durch Umsetzung von Carbonylmetallhydriden mit Aziridinen konnten von *Beck et al.* und später auch im eigenen Arbeitskreis durch von *Beckerath* Aminoacylchelatekomplexe hergestellt werden.^[117, 118, 119, 120, 121] *Angelici et al.* gelang es, unter Halogenidkatalyse cyclische Carbenliganden aus Metallcarbonylen und Aziridinen zu synthetisieren.^[122, 123] Von *Wilberger* konnten deren Ergebnisse dann durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt werden.^[124] Ähnliche Komplexe, nämlich cyclische Diaminocarben-Komplexe, wurden von *Michelin et al.* aus Isocyanid-Komplexen gewonnen.^[125] Erst kürzlich gelang es *Hillhouse et al.* einen Azametallacyclobutan-Komplex darzustellen.^[126]

Im Gegensatz dazu gibt es nur wenige Forschungsergebnisse über Hauptgruppenmetall-Aziridin-Verbindungen. Erstmals erwähnt wurden Umsetzungen von Blei mit Aziridin von *Edwards et al.* 1961.^[65] Im Jahr 1970 wurde über die erste Molekülstruktur eines dreikernigen Aluminium(III)-Aziridinamid-Komplexes berichtet.^[127] Es folgten Veröffentlichungen über trimere Aziridinyllallane,^[128] *N*-Trimethylzinn-Aziridine^[129] und Aziridin-Borane.^[130] 2003 konnten *Gal et al.* die Entstehung eines monomeren Lewis-Säure-Base-Adduktes (**44**) von AlMe₃ mit *cis*-2,3-Dimethylaziridin durch eine Röntgenstrukturanalyse beweisen (Abbildung 1.7).^[131]

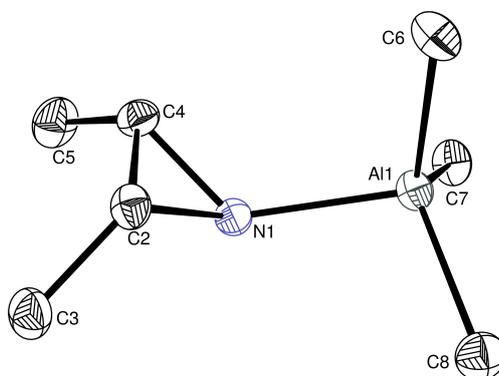


Abbildung 1.7 Molekülstruktur von Aziridin-trimethylaluminium(III) (**44**)^[131]

1.4 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, weitere Darstellungsmethoden und Reaktionsmöglichkeiten von Übergangsmetall-Aziridin-Komplexen zu entwickeln. Aufbauend auf den Arbeiten von *Beck et al.*^[86, 97, 117, 118, 119, 120] und den Mitarbeitern des eigenen Arbeitskreises, von *Beckerath*, *Wilberger*, *Krinninger* und *Rödel*,^[81, 83, 84, 85, 113, 121, 124, 132, 133, 134, 135] sollen weitere unbekannte Aziridin-Komplexe hergestellt und charakterisiert werden. Von besonderem Interesse ist dabei die Darstellung von 1-(2-Aminoalkyl)aziridin-Komplexen und übergangsmetallvermittelten Synthesen von dimerisierten Aziridinen. Eine Kupfer(II)-vermittelte Darstellung wurde erstmals

von Beck *et al.* erwähnt.^[85] Im Gegensatz zu anderen Synthesewegen fallen hier keine Polymerisationsnebenprodukte an. Auch die Arbeitsweise ist vergleichbar einfach und kann mit kostengünstigen Chemikalien durchgeführt werden. Diese Templatsynthese soll weiter optimiert und auch mit substituierten Aziridinen durchgeführt werden. Ebenso sollen die erhaltenen, verschiedenen *N*-(2-Aminoalkyl)aziridine möglichst vollständig charakterisiert werden.

Speziell mit Kupfer(I)-Halogeniden wird versucht, entweder homoleptische tetraedrische Aziridin-Komplexe oder auch erstmals halogenverbrückte, oligomere Aziridin-Komplexe darzustellen, da Kupfer(I)-Halogenide, je nach Größe und Sperrigkeit von Liganden Mehrkern-Komplexe in verschiedenen Strukturen und Geometrien ausbilden können.^[136]

Desweiteren sollen weitere neutrale und kationische Aziridin-Komplexe unterschiedlicher Stöchiometrie mit den Übergangsmetallen Mn(I), Rh(I/III), Ir(I/III) und Pd(II) synthetisiert und charakterisiert werden. Folgende Aziridine (**a-f**) sollen zur Komplexbildung eingesetzt werden:

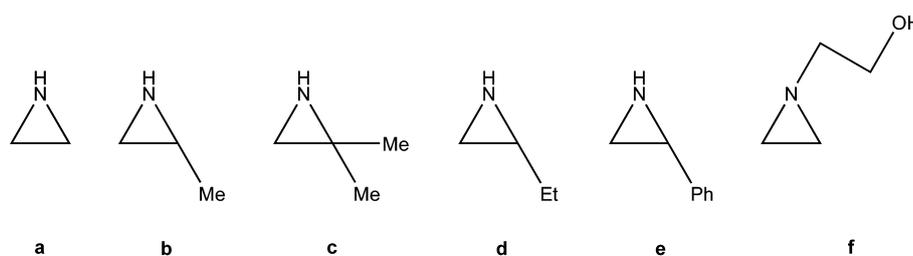


Abbildung 1.8 Eingesetzte Aziridinderivate

2 Ergebnisse und Diskussion

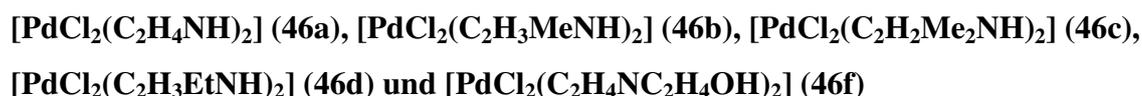
2.1 Reaktionen von Aziridinen mit Übergangsmetallhalogeniden

Seit den 60er Jahren sind Umsetzungen von Aziridinen mit einfachen Übergangsmetallsalzen bekannt. Jedoch beschränkte sich die analytische und spektroskopische Charakterisierung zumeist auf Elementaranalysen und IR-Spektroskopie.^[66, 67, 68, 69, 70, 71, 73, 137] Bisher sind lediglich wenige Röntgenstrukturanalysen dieser Verbindungen bekannt.^[72, 74] Im folgenden werden einfache Reaktionen von Aziridinen mit Palladium(II)chlorid und Kupfer(I/II)halogeniden beschrieben. Dabei konnten auch Dimerisierungen der Aziridin-Liganden an Pd(II)- und Cu(II)-Zentren beobachtet und damit neue metallvermittelte Synthesen von *N*-(2-Aminoalkyl)aziridinen beschrieben werden.

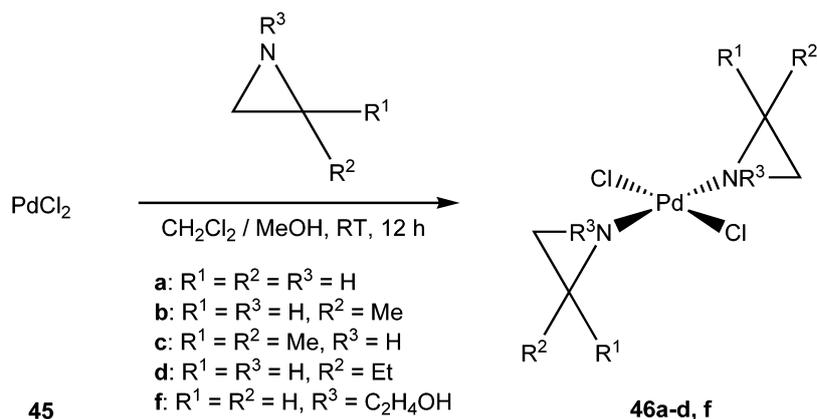
2.1.1 Darstellung von Aziridin-Palladium(II)-Komplexen

Erstmals wurde 1961 von *Jackson et al.* ein *Bis*-Aziridin-Palladium(II)-Komplex aus PdCl₂ dargestellt,^[67] jedoch wurde im wässrigen, sauren Medium gearbeitet und der Komplex lediglich über Elementaranalyse und die charakteristische Deformationsschwingung des Aziridinrings charakterisiert. Es folgten weitere Veröffentlichungen über Aziridin-Palladium(II)-komplexe^[75, 110] und der protoneninduzierten Ringöffnung und Dimerisierung des Aziridins am Metallzentrum.^[138, 139] Röntgenstrukturanalysen sind lediglich von Allyl-Aziridin-Palladium-Komplexen, die zur asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden (vgl. Schema 1.6),^[88, 89, 90, 91] und von *trans*-Dichloro-*bis*(2,2-dimethyl-3-phenyl-3-allylaziridin)palladium(II) bekannt.^[82] Von *Michelin et al.* konnten aus der Reaktion von Palladium(II)-Isocyaniden mit Aziridinen unter Ringöffnung Diamino-Carben-Komplexe synthetisiert werden,^[125, 140, 141] im Gegensatz dazu wurden bei Umsetzungen mit Nitrilkomplexen intakte *Bis*-Aziridin-Komplexe erhalten.^[142] Auch bei der Copolymerisation von Aziridinen und Kohlenmonoxid werden Aziridin-Palladium(II)-Komplexe als Zwischenstufe vor der Ringöffnung postuliert.^[143, 144]

2.1.1.1 *Bis*-Aziridin-Palladium(II)-Komplexe:



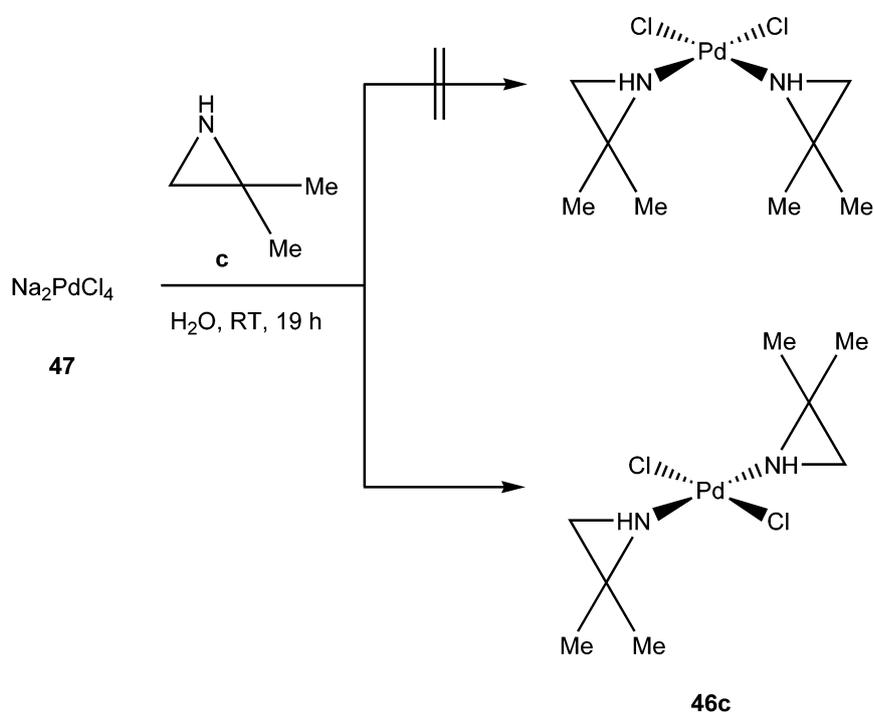
Eine Suspension von PdCl₂ (**45**) in Dichlormethan bzw. Methanol wird mit 2 Äquivalenten des entsprechenden Aziridins (**a-d**, **f**) versetzt und 12 h gerührt. Man erhält gemäß Schema 2.1 die Verbindungen **46a-d** und **46f** als gelbe Pulver.



Schema 2.1 Darstellung der *Bis*-Aziridin-Palladium(II)-Komplexe **46a-d** und **46f**

Die Verbindungen **46a-f** sind in polaren Lösemitteln wie Methanol löslich, **46a-d** auch in etwas unpolare Medien, wie Dichlormethan oder Aceton. Alle Komplexe (**46a-f**) sind unlöslich in unpolaren Lösemitteln und wasser- bzw. luftstabil.

Um die analogen *cis*-*Bis*-Aziridin-Komplexe zu erhalten, wurde Natriumtetrachloropalladat (**47**) in Wasser mit 2 Äquivalenten 2,2-Dimethylaziridin (**c**) umgesetzt. Man erhält jedoch wiederum nur den *trans*-Komplex **46c** (Schema 2.2) als gelbes Pulver.



Schema 2.2 Zweiter Syntheseweg zur Darstellung von **46c**

Kristalle der Verbindungen **46a** und **46c** wurden durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von **46a** bzw. **46c** in Methanol bzw. Dichlormethan erhalten.

2.1.1.2 Molekülstrukturen von 46a und 46c

Die Verbindung **46a** kristallisiert in gelben Plättchen und trikliner Elementarzelle und gehört der Raumgruppe *P*-1 an. In Abbildung 2.1 ist die Molekülstruktur von **46a** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.1 angegeben.

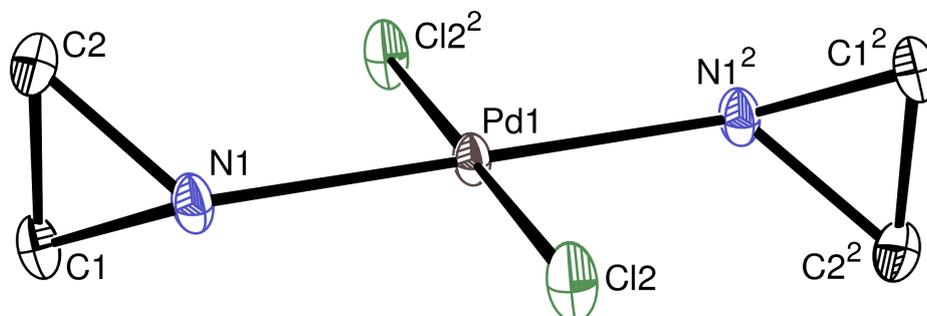


Abbildung 2.1 Molekülstruktur von Verbindung **46a**

Die Verbindung **46c** kristallisiert in gelben Stäbchen und orthorhombischer Elementarzelle und gehört der Raumgruppe *Pbca* an. In Abbildung 2.2 ist die Molekülstruktur von **46c** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.1 angegeben.

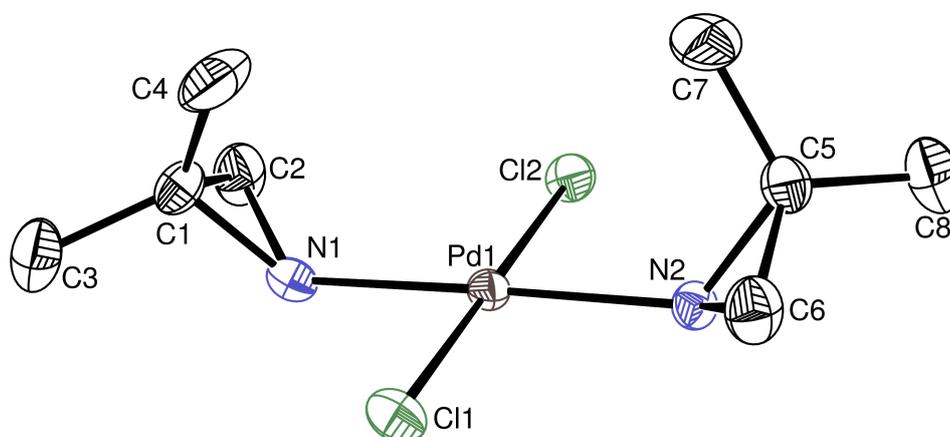


Abbildung 2.2 Molekülstruktur von Verbindung **46c**

Tabelle 2.1 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **46a, c**

Vbdg.	Pd–N	Pd–Cl	N–Pd–N	N–Pd–Cl	Cl–Pd–Cl
46a	2.019(2)	2.3004(9)	180.0(1)	92.12(7) 87.88(7)	180.0
46c	2.035(4) 2.042 (4)	2.298(1) 2.303(1)	178.6(2)	88.0(1) / 88.1(1) 91.8(1) / 92.1(1)	179.90(5)

Das Palladium(II)-Zentralatom ist in beiden Komplexen (**46a, c**) von zwei Chloro- und zwei Aziridin-Liganden in *trans*-Konfiguration quadratisch planar umgeben, wie für $4d^8$ -Metalle

erwartet. Die Pd–N- (202 - 204 pm), sowie die Pd–Cl-Bindungslängen (230 pm) liegen im üblichen Bereich und sind vergleichbar mit denen von ähnlichen Aziridin- bzw. sekundären Amin-Palladium(II)-Komplexen,^[82, 145, 146] ebenso die Bindungswinkel N–Pd–Cl (87.9 - 92.1°) und N–Pd–N / Cl–Pd–Cl (178.6 - 180.0°), die nur geringfügig vom idealen 90°- bzw. 180°-Winkel abweichen. Auch die Bindungslängen und -winkel im Aziridinring unterscheiden sich nur minimal von den entsprechenden des freien Aziridins im festen Zustand.^[9]

Jedoch ist die sterische Ausrichtung der Aziridin-Liganden in den Komplexen **46a** und **46c** unterschiedlich. In Komplex **46a** sind die Aziridinringe fast senkrecht (86.1°) zur Ebene, die durch die Chlor- und Stickstoffatome aufgespannt wird, ausgerichtet und zeigen, bezogen auf das Inversionzentrum, in entgegengesetzte Richtungen. Im Gegensatz dazu sind die Aziridinringe in **46c** in dieselbe Richtung um 50.3° bzw. 51.3° zur Ebene abgewinkelt, wobei die beiden Methylgruppen in *anti*-Position zueinander stehen.

2.1.1.3 Spektroskopische Charakterisierung von **46a-d, f**

Die Verbindungen **46a-d, f** wurden durch ¹H- und ¹³C-NMR- sowie IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

In Tabelle 2.2 und 2.3 sind die ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Signale der Verbindungen **46a-d, f** und der entsprechenden freien Aziridine (**a-d, f**) aufgeführt.^[134, 147, 148]

Tabelle 2.2 ¹H-NMR-Daten [ppm] von **46a-d** in CD₂Cl₂, von **46f** in CD₃OD und von **a-f** in CDCl₃

Vbdg.	δ	az-CH ₂	az-CH	NH	Me	Et-CH ₂	N-CH ₂	CH ₂ -O	OH
46a		1.89 / 2.09	–	1.46	–	–	–	–	–
46b		1.67 / 2.15	2.44	1.03	1.27	–	–	–	–
46c		1.72 / 2.08	–	2.01	1.29 / 1.30	–	–	–	–
46d		1.67 / 2.17	2.36	?	1.70 / 1.71 1.03	1.40–1.52	–	–	–
46f		1.87 / 2.42	–	–	–	–	2.48	4.03	3.01
a		1.37	–	-0.02	–	–	–	–	–
b		1.23 / 1.68	1.92	0.00	1.14	–	–	–	–
c		1.26	–	-0.33	0.96	–	–	–	–
d		1.09 / 1.51	1.72	-0.07	0.79	1.19	–	–	–
f		0.86 / 1.40	–	–	–	–	1.99	3.30	5.11

In den ¹H-NMR-Spektren der Komplexe ist eine generelle Tieffeldverschiebung der Signale im Vergleich mit denen der freien Liganden zu beobachten, bis auf das Signal der OH-Gruppe von **46f**, das um 2.10 ppm zu höherem Feld verschoben ist. Die Signale der NH-Gruppen sind, im

Vergleich zu den Signalen der freien Aziridine,^[134, 147, 148] am weitesten tieffeldverschoben (1.03 - 2.34 ppm). Das NH-Signal für **46d** konnte nicht eindeutig zugeordnet werden, da es von den Signalen der endocyclischen Ringprotonen überlagert wird. Deren Verschiebung (0.45 - 1.07 ppm) fällt im Durchschnitt größer aus als die der exocyclischen Protonen (0.13 - 0.73 ppm). Für die Methylgruppen von **46c** werden vier verschiedene Signale beobachtet, wobei die Signale der vom Metallzentrum abgewandten Methylgruppen um 0.41 ppm weniger stark tieffeldverschoben sind. Derselbe Effekt kann auch im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtet werden. Die Signale der vom Palladium weggedrehten Methylgruppen in **46c** sind sogar leicht hochfeldverschoben (0.85 / 0.88 ppm) im Vergleich zu den Signalen des freien Aziridins **c**, während die Peaks der zum Palladium geneigten Methylgruppen leicht tieffeldverschoben (0.17 / 0.25 ppm) detektiert werden. Auch die restlichen Signale der exocyclischen Kohlenstoffatome sind nur leicht hoch- bzw. tieffeldverschoben (0.36 - 4.24 ppm), während die Signale der endocyclischen Kohlenstoffgruppen stärker tieffeldverschoben sind (2.40 - 8.77 ppm).

Tabelle 2.3 ¹³C-NMR-Daten [ppm] von **46a-d** in CD₂Cl₂, von **46f** in CD₃OD und von **a-f** in CDCl₃

Vbdg.	δ	az-CH ₂	az-CH	az-C _q	Me	Et-CH ₂	N-CH ₂	CH ₂ -O
46a	23.26	–	–	–	–	–	–	–
46b	30.87	32.43	–	–	17.68	–	–	–
46c	35.70 / 36.08	–	–	38.92	23.86 / 23.89 24.88 / 24.96	–	–	–
46d	29.83	38.14	–	–	10.81	26.13	–	–
46f	35.81	–	–	–	–	–	59.76	60.07
a	17.80	–	–	–	–	–	–	–
b	25.34	26.08	–	–	19.55	–	–	–
c	33.30	–	–	30.98	24.71	–	–	–
d	27.12	31.38	–	–	11.17	24.47	–	–
f	27.03	–	–	–	–	–	61.58	64.31

Neben den üblichen ³J-Kopplungen zwischen den endocyclischen Ringprotonen treten durch die Koordination von Stickstoff an das Metallzentrum auch Kopplungen zum NH-Proton auf. Zusätzlich zu diesen ³J-Kopplungen (4.8 - 8.0 Hz), können in **46b** und **d** auch geminale ²J-Kopplungen (1.2 - 1.4 Hz) beobachtet werden. Alle Kopplungen liegen in dem für Aziridine erwarteten Bereich.^[149]

Sowohl in den ¹H- als auch in den ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **46b**, **d** konnten Signale für ein Isomer beobachtet werden. Die Isomere könnten durch *cis*-/*trans*-Isomerie entstehen, oder durch neue Chiralitätszentren am Stickstoff. Durch die Koordination ungleichmäßig

substituierter Aziridine an das Metallzentrum entsteht ein Stereozentrum am Stickstoff. Somit können theoretisch drei verschiedene stereoisomere *Bis*-Aziridin-Komplexe mit den Konfigurationen (*R,R*), (*S,S*) und (*R,S*) entstehen.^[150] Auf Grund der geringen Intensität der isomeren Signale werden diese hier nicht aufgeführt.

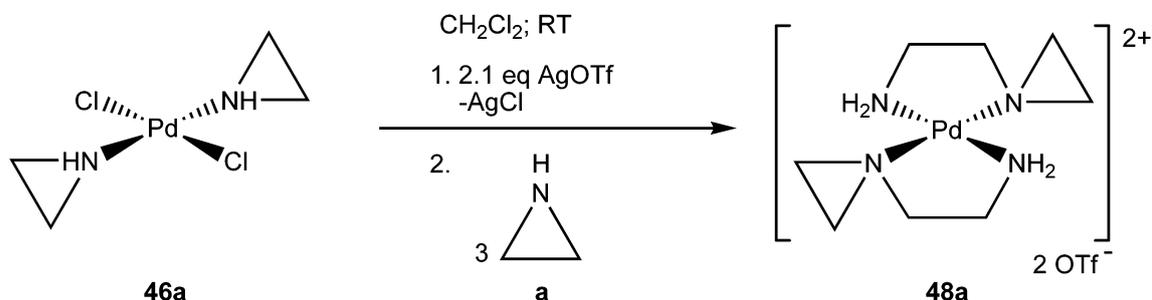
Die Signale in den IR-Spektren der Komplexe **46a-d**, **f** sind vergleichbar mit den Wellenzahlen ähnlicher Komplexe.^[71] Es werden scharfe Signale im Bereich von 3182 bis 3257 cm⁻¹ für die N–H-Streckschwingung von **46a-d** und ein breites Signal bei 3487 cm⁻¹ für die OH-Valenzschwingung von **46f** erhalten. Auch die typischen Signale für die σ - und δ -Ringschwingungen im Fingerprint-Bereich für komplexierte Aziridine (1461 - 753 cm⁻¹) werden beobachtet, genauso wie die Signale für die ν (C–H)-Schwingungen (3113 - 2870 cm⁻¹). Für die N–H-Deformationsschwingung kann nur für **46a, b** je ein schwaches Signal bei 1598 cm⁻¹ beobachtet werden, da die Banden für die N–H-Deformationsschwingungen für sekundäre Amine oft zu schwach für eine Zuordnung sind.^[151]

In den Massenspektren wird für alle Komplexe **46a-d**, **f** der Molekülpeak beobachtet. Die Fragmentierungsmuster werden bestimmt durch die sukzessive Abspaltung der Chloro- und Aziridinliganden.

2.1.1.4 [*Bis*(*N*-(2-aminoethyl)aziridin)palladium(II)]bis(trifluormethansulfonat):



Der *Bis*(aziridin)-Komplex **46a** wird in 20 mL Dichlormethan suspendiert und mit 2.1 Äquivalenten AgOTf versetzt. Entstandenes AgCl wird abgetrennt und die Lösung mit 3 Äquivalenten Aziridin (**a**) versetzt. Man erhält die Verbindung **48a** als schwach gelbliches Pulver.

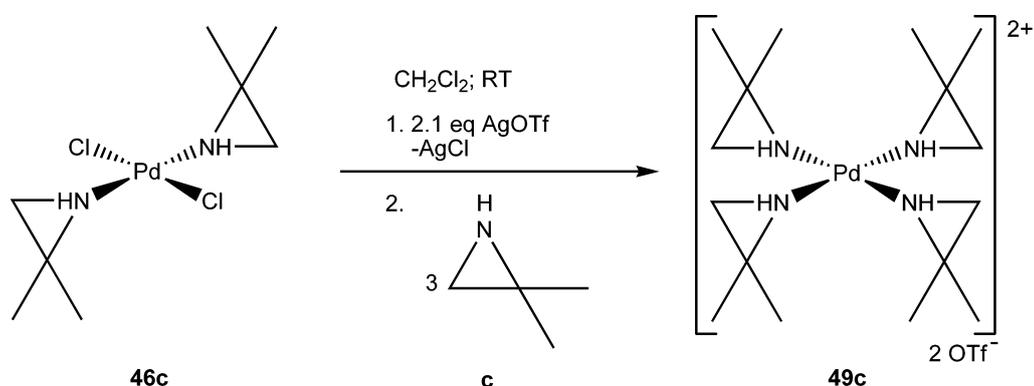


Schema 2.3 Darstellung des *Bis*(*N*-(2-aminoethyl)aziridin)-Komplexes **48a**

Komplex **48a** ist löslich in polaren Lösemitteln wie Methanol und unlöslich in unpolaren Lösemitteln wie *n*-Hexan oder *n*-Pentan. Als Feststoff ist **48a** unter Argon beliebig lange lagerbar.

**2.1.1.5 [Tetrakis(2,2-dimethylaziridin)palladium(II)]bis(trifluormethansulfonat):
[Pd(C₂H₂Me₂NH)₄](OTf)₂ (**49c**)**

Der *Bis*-Aziridin-Komplex **46c** wird in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit 2.1 Äquivalenten AgOTf versetzt. Entstandenes AgCl wird abgetrennt und die Lösung mit 3 Äquivalenten 2,2-Dimethylaziridin (**c**) versetzt. Die Verbindung **49c** fällt als weißes Pulver aus.



Schema 2.4 Darstellung des *Tetrakis*(2,2-Dimethylaziridin)-Komplexes **49c**

Komplex **49c** ist löslich in polaren Lösemitteln wie Methanol und unlöslich in unpolaren Lösemitteln wie *n*-Hexan oder *n*-Pentan. Der Komplex **49c** ist als Feststoff unter Argon beliebig lange lagerbar.

2.1.1.6 Molekülstrukturen von 48a und 49c

Man erhält Kristalle der Verbindung **48a** als farblose Plättchen durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von **48a** in Methanol. Die Kristalle besitzen eine monokline Elementarzelle und gehören der Raumgruppe *P2* an. In Abbildung 2.3 ist die Molekülstruktur von **48a** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.4 angegeben.

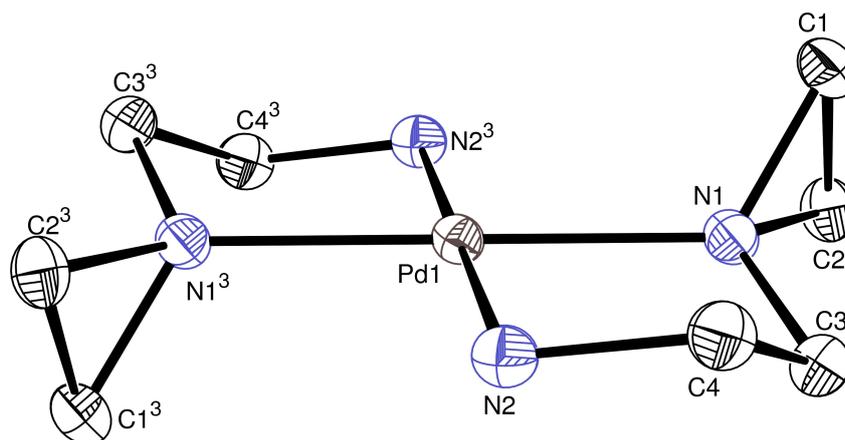


Abbildung 2.3 Molekülstruktur von **48a** (2 Triflationen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt)

48a besitzt ein Inversionszentrum am Palladiumzentrum, das von vier Stickstoffatomen quadratisch planar umgeben ist. Die *trans*-N–Pd–N-Bindungswinkel entsprechen dem idealen 180°-Winkel, während die *cisoiden* N–Pd–N-Winkel (82.8° / 97.3°) wegen der fünfgliedrigen Chelatsysteme vom rechten Winkel stark abweichen. Der Fünfring liegt in der *Twist*-Konformation vor und die beiden intakten Aziridinringe stehen mit einem Winkel von 81.6° fast senkrecht zur quadratischen Ebene. Die Pd–N(2)-Bindungslänge (205 pm) ist im Vergleich zur Pd–N(1)-Bindungslänge (203 pm) nur minimal verlängert, genauso wie die C(3)–C(4)-Ethanbrücke (150 pm) im Vergleich zur C(1)–C(2)-Bindung (148 pm) im Aziridinring. Die C–N-Bindungslängen (148 / 149 pm) und die Bindungswinkel (ca. 60°) im Aziridinring liegen im üblichen Bereich.^[9] Sämtliche Bindungslängen und -winkel in **48a** sind vergleichbar mit denen von anderen Palladium-Komplexen.^[152, 153]

Tabelle 2.4 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **48a** und **49c**

Vbdg.	Pd–N	N–C	C–C	N–Pd–N	N–C–C	C–N–C
48a	2.0341(18)	1.476(3)	1.475(3)	82.75(7) / 97.25(7)	59.78(14)	59.77(14)
	2.0468(18)	1.485(3)	1.502(3)	180.00(18) / 180.00(11)	60.45(14)	
49c	1.956(12)	1.54(2)	1.63(2)	79.0(11)	57.1(11)	62.3(14)
	2.047(13)	1.55(2)	1.50(3)	91.6(7)	57.8(11)	63.5(10)
		1.421(18)		97.8(8)	58.7(11)	
		1.48(2)		170.6(7)	60.6((12)	

Man erhält Kristalle der Verbindung **49c** als farblose Blöcke durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von **49c** in Methanol. Die Kristalle besitzen eine tetragonale Elementarzelle und gehören der Raumgruppe $P4_12_12$ an. In Abbildung 2.4 ist die Molekülstruktur von **49c** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.4 angegeben.

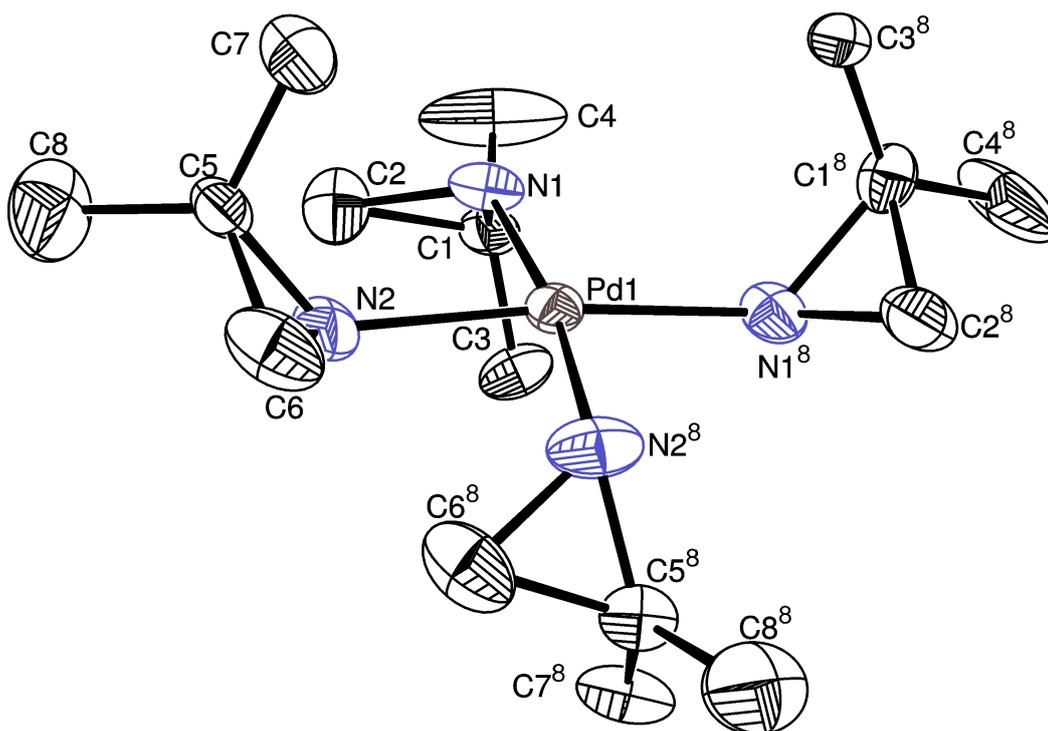


Abbildung 2.4 Molekülstruktur von **49c** (2 Triflationen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt)

Das Palladiumzentrum von **49c** ist tetragonal planar von den vier Stickstoffatomen der Aziridinliganden umgeben. Eine Verzerrung der planaren Geometrie ist wieder gut an den Umgebungswinkeln ($79.0 - 97.8^\circ / 170.6^\circ$) von Pd(1) zu erkennen, die von den optimalen Winkeln ($90^\circ / 180^\circ$) abweichen.

Bemerkenswerterweise fällt die Pd(1)–N(1)-Bindungslänge von 196 pm im Vergleich zu der von Pd(1)–N(2) (205 pm) und den übrigen Pd–N-Bindungslängen (202 - 205 pm, vgl. Molekülstrukturen **48a**, **c** und **49a**) relativ kurz aus. Dagegen sind die Bindungslängen im Aziridinring N(1)–C(1)–C(2) (154 - 163 pm) im Vergleich zu denen im Aziridin N(2)–C(5)–C(6) (142 - 150 pm) und im freien Aziridin^[9] verlängert. Diese Abweichungen könnten am schlechten wR_2 -Wert (0.2547) liegen. Die restlichen Bindungslängen und -winkel sind aber durchaus vergleichbar mit denen in ähnlichen Komplexen.^[154, 155, 156]

2.1.1.7 Spektroskopische Charakterisierung von **48a** und **49c**

Die Verbindungen **48a** und **49c** wurden durch ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

In Tabelle 2.5 und 2.6 sind die ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Signale der Verbindungen **48a** und **49c** sowie der entsprechenden freien Aziridine **a**, **c**^[134, 147] und **60** (vgl. Kapitel 2.1.2.8) aufgeführt.

Tabelle 2.5 ^1H -NMR-Daten [ppm] von **48a**, **49c** und **60** in CD_3OD sowie von **a** und **c** in CDCl_3

Vbdg.	δ	az-CH ₂	NH/NH ₂	Me	N-(CH ₂) ₂ -N
48a		1.40 / 1.87	?	–	2.34 / 2.90
49c		1.69-1.87 2.19-2.28	?	1.44 / 1.45 / 1.47 1.48 / 1.69-1.87	–
a		1.37	-0.02	–	–
c		1.26	-0.33	0.96	–
60		1.33 / 1.77	1.60	–	2.35 / 2.81

Tabelle 2.6 ^{13}C -NMR-Daten [ppm] von **48a**, **49c** und **60** in CD_3OD sowie von **a** und **c** in CDCl_3

Vbdg.	δ	az-CH ₂	az-C _q	Me	N-(CH ₂) ₂ -N
48a		28.30 / 33.98	–	–	42.87 / 62.56
49c		37.94 / 38.66	40.93 / 41.51	22.83 / 24.48 25.23 / 25.57	
a		17.80	–	–	
c		33.30	30.98	24.71	
60		18.35 / 27.58	–	–	42.31 / 64.21

Durch die überraschende Dimerisierung des Aziridins **a** am Palladiumzentrum in Verbindung **48a** kommt es zur Ausbildung des Chelatliganden *N*-(2-Aminoethyl)aziridin (**60**), dessen Synthese in seiner freien Form später in Kapitel 2.1.2.8 beschrieben wird. Die Dimerisierung kann man im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum gut an den Signalen der Ethanbrücke (2.34 / 2.90 ppm bzw. 42.87 / 62.56 ppm) erkennen, die im Vergleich zu den C_2H_4 -Signalen des Aziridinringes (1.40 / 1.87 ppm bzw. 28.30 / 33.98) deutlich bei tieferem Feld erscheinen. Diese Signale kann man für Verbindung **49c** nicht beobachten. Dies ist neben dem Befund der Röntgenstrukturanalyse ein weiterer Beleg dafür, dass keine Dimerisierung stattgefunden hat. Außerdem werden für **49c** mehr Signale registriert, da nicht alle Aziridinringe äquivalent sind. In den ^1H -NMR-Spektren können die Signale der N-ständigen Protonen nicht eindeutig zugeordnet werden. Sie sind von allen Signalen am weitesten tieffeldverschoben, werden aber von den Protonen-Signalen der C_2H_4 -Brücke (**48a**) bzw. des Aziridinringes (**49c**) überlagert. Die Signale der Aziridinprotonen werden durch die Koordination Tieffeld-verschoben. Die Verschiebung fällt bei **49c** (0.43 - 1.02 ppm) viel stärker aus als bei **48a** (0.07 - 0.10 ppm), während die Signale der C_2H_4 -Brücke kaum verschoben sind.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von **48a** sind die Signale der C_2H_4 -Brücke (42.87 / 62.56 ppm) im Vergleich zu denen des freien Aziridins **60** (42.31 / 64.21 ppm) kaum verschoben. Die Signale der Methylgruppen von **49c** erscheinen, ähnlich wie bei **46c** (vgl. Kapitel 2.1.1.3), sowohl leicht hochfeld- (22.83 / 24.48 ppm) als auch leicht tieffeldverschoben (25.23 / 25.57 ppm) im

Vergleich zum Signal des freien Aziridins (24.71 ppm). Dies liegt an den verschiedenen Ausrichtungen der Methylgruppen, die dem Metall zu- und einmal abgewandt auftreten. Die Signale der endocyclischen C-Atome beider Verbindungen **48a** und **49c** sind am weitesten tieffeldverschoben (4.94 - 10.53 ppm).

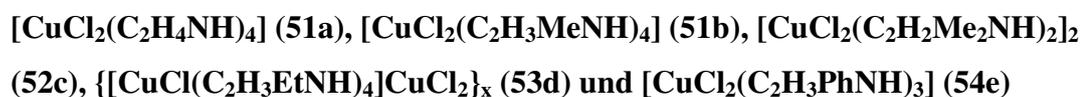
Die Absorptionsbanden in den IR-Spektren der Komplexe **48a** und **49c** erscheinen bei ähnlichen Wellenzahlen wie die der *Bis*-Aziridin-Palladium-Komplexe **46a-d** (vgl. Kapitel 2.1.1.3) und ähnlicher Komplexe.^[71] Es werden breite Banden im Bereich von 3252 bis 3154 cm⁻¹ für die N-H-Streckschwingung erhalten, genauso wie für die ν (C-H)-Schwingungen (2975 - 2926 cm⁻¹). Auch die typischen Absorptionen für die σ - und δ -Ringschwingungen im Fingerprint-Bereich für komplexierte Aziridine (1468 - 750 cm⁻¹) werden beobachtet. Im IR-Spektrum von **48a** kann außerdem ein zwar schwaches, aber deutlich erkennbares Signal bei 1608 cm⁻¹ für die NH₂-Deformationsschwingung beobachtet werden, während im IR-Spektrum von **49c** erwartungsgemäß keine Bande für die NH-Streckschwingung zu erkennen ist.^[151] In beiden Spektren werden die typischen Absorptionen für die Triflatanionen gemessen.^[157, 158, 159] So finden sich schwache bis mittlere Banden bei 750 cm⁻¹ (**48a**) bzw. 759 cm⁻¹ (**49c**) für die symmetrische CF₃-Deformationsschwingung, bei 574 cm⁻¹ (**48a**) bzw. 575 cm⁻¹ (**49c**) für die asymmetrische CF₃-Deformationsschwingung und bei 517 cm⁻¹ (**48a** und **49c**) für die asymmetrische SO₃-Deformationsschwingung. Am ausgeprägtesten ist die sehr starke Bande für die symmetrische SO₃-Deformationsschwingung bei 639 cm⁻¹ (**48a**) bzw. 638 cm⁻¹ (**49c**). Die Absorptionen der Streckschwingungen erscheinen als starke bis sehr starke Banden im Fingerprintbereich der Aziridine bei 1280 (**48a**) bzw. 1259 cm⁻¹ (**49c**) (asym. CF₃), 1246 (**48a**) bzw. 1225 cm⁻¹ (**49c**) (sym. CF₃), 1166 (**48a**) bzw. 1165 cm⁻¹ (**49c**) (asym. SO₃) und 1032 bzw. 1030 cm⁻¹ (sym. SO₃).

In den Massenspektren beider Komplexe **48a** und **49c** wird jeweils der Massenpeak für das komplexe Kation mit einem Triflatanion beobachtet. Das Fragmentierungsmuster von **48a** wird bestimmt durch die Abspaltung des Triflatanions und eines *N*-(2-Aminoethyl)aziridins, während im Spektrum von **49c** verschiedene Signale für die Abspaltung von bis zu drei Aziridinliganden und des Triflatanions erhalten werden.

2.1.2 Darstellung von Aziridin-Kupfer(II)-Komplexen

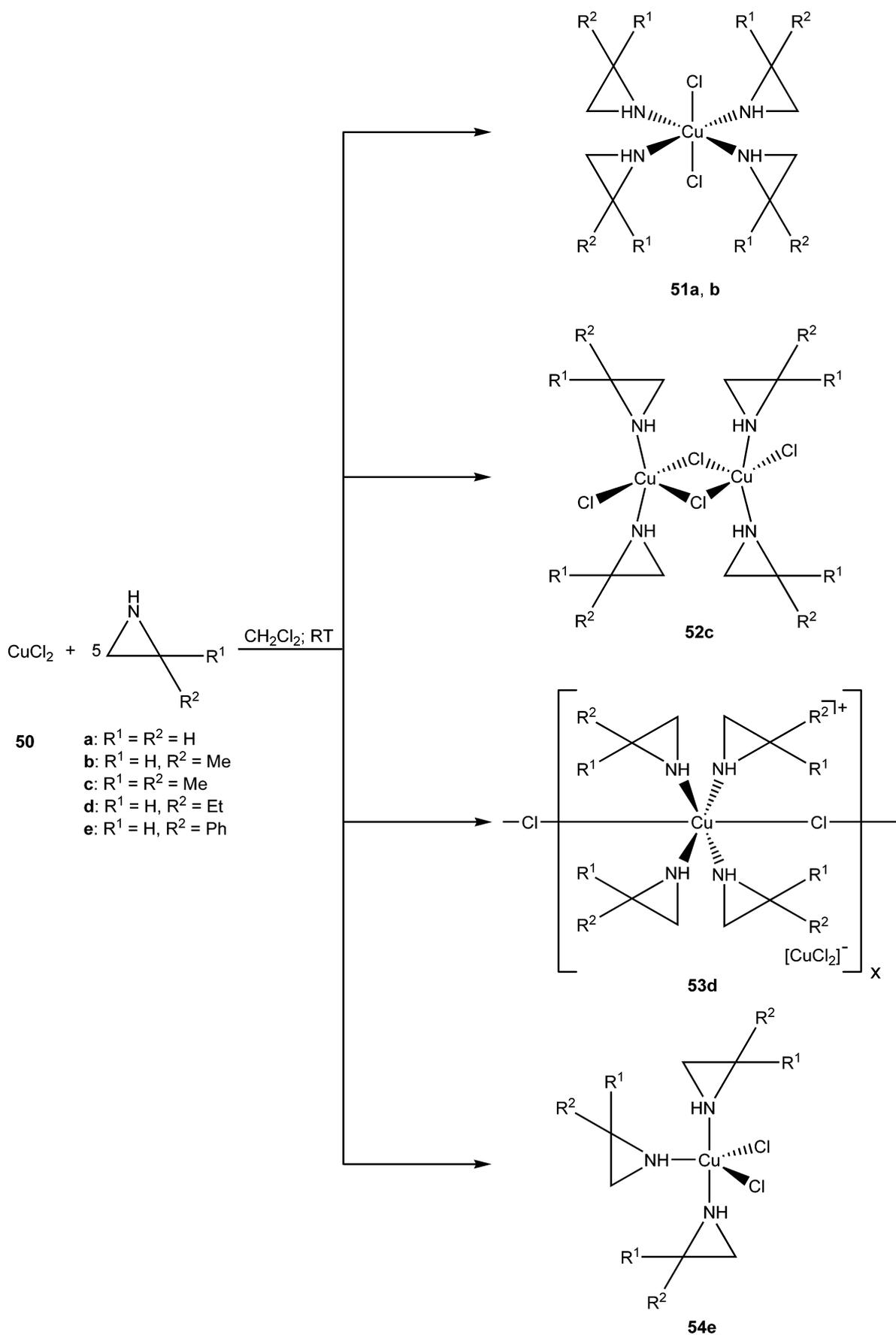
Die ersten Aziridin-Komplexe von Cu(II) wurden, ebenso wie die von Pd(II) (vgl. Kapitel 2.1.1), von *Edwards et al.* aus einfachen Kupfersalzen gewonnen,^[66] aber nur durch Elementaranalysen und Schwingungsspektroskopie belegt. Von *Root et al.* wurde die Darstellung von Kupfer(II)-Komplexen mit aziridinierten Schiffbasen beschrieben,^[98] und von *Beck et al.* wurden erstmals *N*-(2-Aminoethyl)aziridine-Kupfer(II)-Komplexe synthetisiert, aus denen sich der freie dimerisierte Aziridinligand freisetzen ließ.^[86] Es folgten weitere Veröffentlichungen über *N*-(2-Aminoethyl)aziridin-Komplexe von Cu(II);^[160, 161] vor allem *Ukrainsev et al.* untersuchten die Reaktionsfähigkeit dieser Komplexe mit Formaldehyd, Ammoniak und Nitroalkanen, um dreidimensionale Makromoleküle zu erhalten.^[111, 162, 163, 164] Bisher wurden jedoch keine Röntgenstrukturanalysen von Aziridin-Kupfer(II)-Komplexen veröffentlicht. In diesem Kapitel werden nun etliche Aziridin-Komplexe aus CuCl₂ auf verschiedenen Wegen dargestellt und möglichst vollständig charakterisiert. Auch die Dimerisierung des Aziridin-Liganden am Kupferzentrum wird genauer untersucht und eine einfache Synthese von freien *N*-(2-Aminoalkyl)aziridinen beschrieben.

2.1.2.1 Reaktionen von CuCl₂ mit Aziridinen in Dichlormethan:



Wasserfreies CuCl₂ (**50**) wird in Dichlormethan suspendiert und mit fünf Äquivalenten des entsprechenden Aziridins (**a-e**) versetzt. Man erhält die Verbindungen **51a**, **b** und **53d** als blaue Pulver (Schema 2.5). Die Komplexe **52c** und **54e** werden zusammen mit einem *Tetrakis*-2,2-Dimethylaziridin-Komplex als Produktgemische erhalten. Die reinen Verbindungen **52c** und **54e** konnten jedoch durch Umsetzungen von CuCl₂ (**50**) mit nur 2 Äquivalenten 2,2-Dimethylaziridin (**c**) bzw. 3 Äquivalenten 2-Phenylaziridin (**e**) als grüne Pulver erhalten werden. Die Verbindungen **51b**, **52c**, **53d** und **54e** sind löslich in polaren Lösemitteln wie Dichlormethan und Aceton. Komplex **51a** dagegen ist nur löslich in Methanol und polareren Lösemitteln. Alle Verbindungen sind unlöslich in unpolaren Lösemitteln wie *n*-Hexan und *n*-Pentan und sind als Feststoffe unter Argonatmosphäre beliebig lange lagerbar.

Interessant ist, dass die Produktbildung abhängig ist vom Substitutionsgrad und Größe des Substituenten in 2-Position am Aziridinring. Das ist vergleichsweise bei der Darstellung der *Bis*-Aziridin-Palladium(II)-Komplexe nicht der Fall (vgl. Kapitel 2.1.1.1). Ein möglicher Grund hierfür ist, dass nur zwei Aziridine koordinieren und somit wegen des größeren Metallzentrums mehr Platz zur Verfügung steht.



Schema 2.5 Darstellung der Aziridin-Kupfer-Komplexe **51a, b, 52c, 53d** und **54e**

Bei der Darstellung von **53d** konnte bisher noch nicht geklärt werden, wie Cu(II) zu Cu(I) reduziert wird, da weder bei der Synthese noch bei der Umkristallisation ein geeignetes Reduktionsmittel eingesetzt wurde.

2.1.2.2 Molekülstrukturen von **51a, b, 52c, 53d, 54e, 55** und **56**

Von Verbindung **51a** konnten keine reinen Kristalle erhalten werden. Da der Komplex in Dichlormethan nicht löslich ist, wurden grüne Blöcke durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von **51a** in Methanol erhalten. Da nicht entgastetes Methanol verwendet wurde, bildeten sich Mischkristalle, die sowohl den gewünschten *Tetrakis*-Aziridin-Komplex **51a**, als auch den tetrameren μ_4 -Oxo-Komplex $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-Cl})_6(\mu_4\text{-O})(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_4]$ (**55**) enthielten (vgl. Abbildung 2.5). **55** besitzt einen adamantananalogen Aufbau.

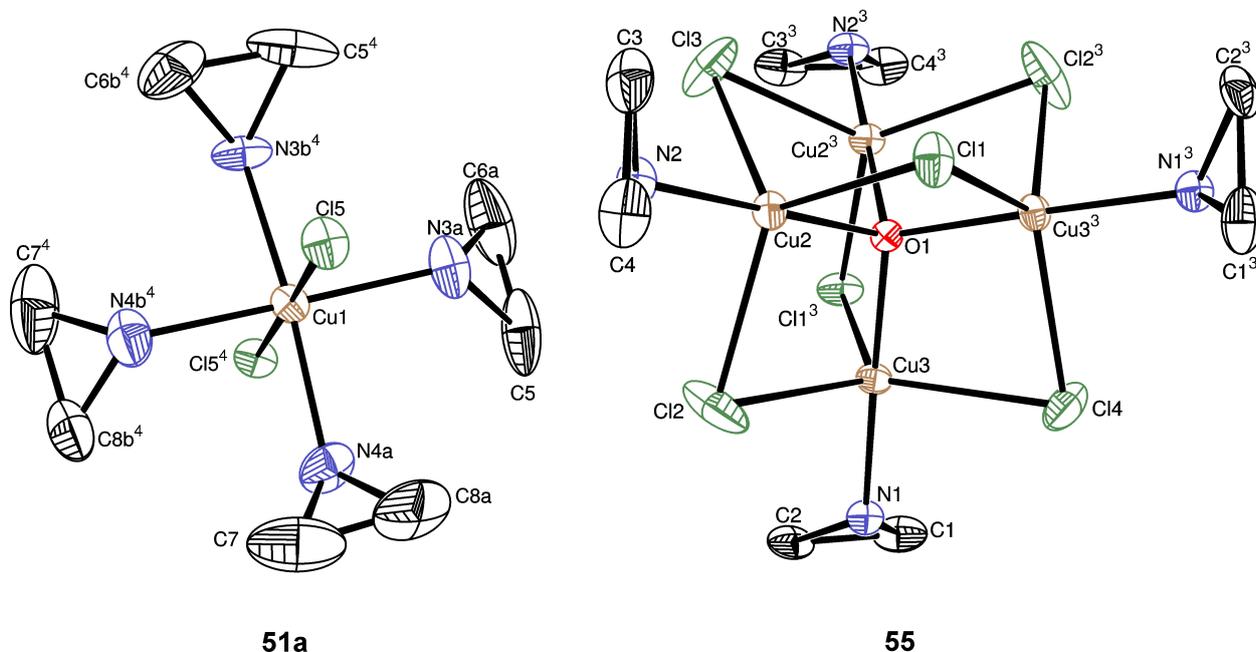


Abbildung 2.5 Mischkristallstruktur von **51a** und **55** (fehlgeordnete Aziridinatome in **51a** sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] von 55: Cu(2)–O(1) 1.899(3), Cu(3)–O(1) 1.899(3), Cu(2)–Cl(1) 2.3975(16), Cu(2)–Cl(2) 2.4114(19), Cu(2)–Cl(3) 2.423(2), Cu(3)–Cl(1) 2.4083(16), Cu(3)–Cl(2) 2.4140(19), Cu(3)–Cl(4) 2.4362(19), Cu(2)–N(2) 1.920(5), Cu(3)–N(1) 1.937(5), N(1)–C(1) 1.469(8), N(1)–C(2) 1.488(8), N(2)–C(3) 1.470(8), N(2)–C(4) 1.479(8), C(1)–C(2) 1.461(10), C(3)–C(4) 1.427(12).

Ausgewählte Bindungswinkel [°] von 55: Cu(2)–O(1)–Cu(3) 109.58(3), Cu(3)–O(1)–Cu(2) 108.61(3), Cu(2)–O(1)–Cu(2) 109.8(3), Cu(3)–O(1)–Cu(3) 110.7(3), O(1)–Cu(3)–N(1) 178.7(2), O(1)–Cu(2)–N(2) 178.69(19), O(1)–Cu(3)–Cl(1) 85.59(8), O(1)–Cu(3)–Cl(2) 85.15(8), O(1)–Cu(3)–Cl(4) 84.80(13), O(1)–Cu(2)–Cl(1) 85.91(7), O(1)–Cu(2)–Cl(2) 85.23(8),

O(1)–Cu(2)–Cl(3) 85.24(13), N(1)–Cu(3)–Cl(1) 94.61(16), N(1)–Cu(3)–Cl(2) 95.83(15),
 N(1)–Cu(3)–Cl(4) 94.05(16), N(2)–Cu(2)–Cl(1) 95.30(16), N(2)–Cu(2)–Cl(2) 94.55(17),
 N(2)–Cu(2)–Cl(3) 93.74(17), Cl(1)–Cu(2)–Cl(2) 121.80(9), Cl(1)–Cu(2)–Cl(3) 117.36(5),
 Cl(2)–Cu(2)–Cl(3) 118.98(8), Cl(1)–Cu(3)–Cl(2) 117.89(9), Cl(1)–Cu(3)–Cl(4) 121.47(5),
 Cl(2)–Cu(3)–Cl(4) 118.55(8), Cu(2)–Cl(1)–Cu(3) 79.85(5), Cu(2)–Cl(2)–Cu(3) 80.03(6),
 Cu(2)–Cl(3)–Cu(2) 79.72(8), Cu(3)–Cl(4)–Cu(3) 79.74(8), N(1)–C(1)–C(2) 61.0(4),
 N(1)–C(2)–C(1) 59.7(4), C(1)–N(1)–C(2) 59.2(4), N(2)–C(3)–C(4) 61.4(5), N(2)–C(4)–C(3)
 60.8(4), C(3)–N(2)–C(4) 57.9(5).

Die Kristalle besitzen eine orthorhombische Elementarzelle und gehören der Raumgruppe $C222_1$ an. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **51a** sind in Tabelle 2.7 angegeben, die von **55** in Abbildung 2.5.

Alle Kupferzentren in der tetrameren, zentrosymmetrischen Struktur **55** sind trigonal bipyramidal von drei Chloratomen in äquatorialer Position und von einem Sauerstoff- und einem Stickstoffatom in axialer Position, umgeben. Der zentrale Sauerstoff wiederum bindet zu allen vier Kupferatomen und ist von diesen tetraedrisch umgeben. Die Chloroliganden verbrücken jeweils zwei Kupferatome und bilden einen Oktaeder. Zusammen mit den Kupferatomen wird somit ein Adamantgrundgerüst aufgebaut, in dessen Zentrum der Sauerstoff sitzt, und zusätzlich an jedes Kupferatom ein Aziridinligand koordiniert. Die Cu–N- (192 / 194 pm), Cu–O- (190 pm) und Cu–Cl-Bindungslängen (240 - 244 pm) sind vergleichbar mit den Bindungslängen ähnlicher Komplexe. Auch die Bindungswinkel entsprechen denen in vergleichbaren Komplexen^[165, 166] und den leicht verzerrten, oben erwähnten Umgebungsgeometrien. So weichen die Cu–O–Cu-Winkel (108.6 - 110.7°) kaum vom idealen Tetraederwinkel ab. Auch die äquatorialen Cl–Cu–Cl- (117.4 - 121.8°) und die axialen O–Cu–N-Winkel (178.7°) liegen um die optimalen Winkel. Die N–Cu–Cl-Winkel (93.7 - 95.8°) sind jedoch um ungefähr 10° größer als die O–Cu–Cl-Winkel (84.8 - 85.9°). Die Bindungslängen (143 - 149 pm) und -winkel (57.9 - 61.0°) in den Aziridinringen liegen im üblichen Bereich und stimmen gut mit denen im freien Aziridin überein.^[9]

Die Kristallisation wurde anschließend wiederholt mit einer Lösung von **51a** in entgastem Methanol. Durch Eindiffundieren von *n*-Pentan konnte man etliche, nicht messbare hellblaue und wenige dunkelblaue Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten. Sie kristallisieren im monoklinen Kristallsystem und gehören der Raumgruppe $P2_1/c$ an. Wie an der Molekülstruktur in Abbildung 2.6 zu sehen, handelt es sich dabei ebenfalls nicht um die gewünschte Verbindung **51a**, sondern um den kationischen *Bis-N*-(2-Aminoethylaziridin)-Komplex mit zwei Methanolliganden in axialen Positionen und zwei Chloridionen als

Gegenionen (**56**). Vermutlich handelt es sich bei den hellblauen Kristallen um die Verbindung **51a** und bei den dunkelblauen Kristallen um einen geringen Anteil des *Bis-N*-(2-Aminoethylaziridin)-Komplexes **56**, der sich wegen des überschüssigen Aziridins (**a**) bilden konnte. In Abbildung 2.6 sind neben der Darstellung der Molekülstruktur von **56** auch ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben.

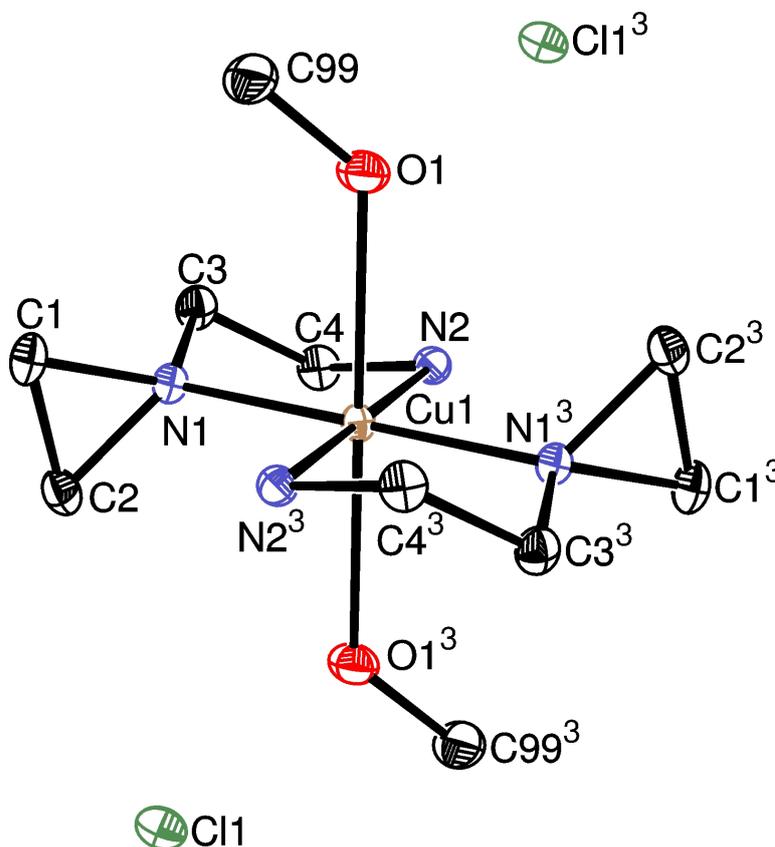


Abbildung 2.6 Molekülstruktur des *Bis-N*-(2-Aminoethylaziridin)-Komplexes **56**

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Cu(1)–N(1) 2.0266(13), Cu(1)–N(2) 2.0243(14), Cu(1)–O(1) 2.4655(14), N(1)–C(1) 1.476(2), N(1)–C(2) 1.479(2), N(1)–C(3) 1.474(2), N(2)–C(4) 1.485(2), C(1)–C(2) 1.482(3), C(3)–C(4) 1.502(2), O(1)–C(99) 1.402(2).

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N(1)–Cu(1)–N(1) 180.00(9), N(2)–Cu(1)–N(2) 180.00(11), O(1)–Cu(1)–O(1) 179.97(), N(1)–Cu(1)–N(2) 83.99(6), N(1)–Cu(1)–N(2) 96.01(6), N(1)–Cu(1)–O(1) 88.89(5), N(1)–Cu(1)–O(1) 91.11(5), N(2)–Cu(1)–O(1) 88.23(5), N(2)–Cu(1)–O(1) 91.77(3), N(1)–C(1)–C(2) 59.99(11), N(1)–C(2)–C(1) 59.82(10), C(1)–N(1)–C(2) 60.19(11).

In der Molekülstruktur von **56** ist das Kupferzentrum leicht verzerrt oktaedrisch von vier Stickstoffatomen in der äquatorialen Ebene und von zwei Sauerstoffatomen in den axialen Positionen umgeben. Die Bindungswinkel am Kupferatom der *trans*-ständigen Liganden erreichen den optimalen 180.0°-Winkel und die N–Cu–O-Winkel (88.2 - 91.8°) liegen nahe dem 90°-Winkel. Nur die *cisoiden* N–Cu–N-Winkel in der äquatorialen Ebene weichen durch die

Ausbildung der Fünfringe (*Twist*-Konformation) von der optimalen Oktaederstruktur ab. So sind die Winkel im Fünfring mit 84.0° (N(1)–Cu(1)–N(2)) verkleinert und im Gegensatz dazu die Winkel zwischen den Ringen auf 96.0° vergrößert. Die Winkel im Aziridinring liegen bei 60° und somit ebenso im erwarteten Bereich wie die Bindungslängen im Aziridinring (147 - 150 pm).^[9] Die Aziridinringebenen stehen mit einem Winkel von 84.4° fast senkrecht zur äquatorialen Ebene. Die oben erwähnten Umgebungswinkel am Cu, die Cu–N- (202 / 203 pm) und die Cu–O-Bindungslängen (247 pm) liegen im Bereich der Bindungswinkel und -längen vergleichbarer Komplexe.^[167, 168, 169, 170]

Kristalle von **51b**, **52c** und **54e** wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung von **51b**, **52c** und **54e** in Dichlormethan erhalten; Kristalle von **53d** durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von Aceton. Die Kristalle wurden als blaue Blöcke (**51b**, **53d**), blaue Plättchen (**52c**) und grüne Stäbchen (**54e**) erhalten. Die Verbindungen kristallisieren mit tetragonaler (**51b**, **53d**), trikliner (**52c**) bzw. monokliner (**54e**) Elementarzelle und gehören den Raumgruppen $I4_1/a$ (**51b**, **53d**), $P-1$ (**52c**) bzw. $P2_1/c$ (**54e**) an. In den Abbildungen 2.7 (**51b**), 2.8 (**52c**), 2.9 (**53d**) und 2.11 (**54e**) sind die entsprechenden Molekülstrukturen dargestellt. Die Elementarzelle von **53d** ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **51b** sind in Tabelle 2.7, von **52c** in Abbildung 2.8, von **53d** in Abbildung 2.9 und von **54e** in Abbildung 2.11 angegeben.

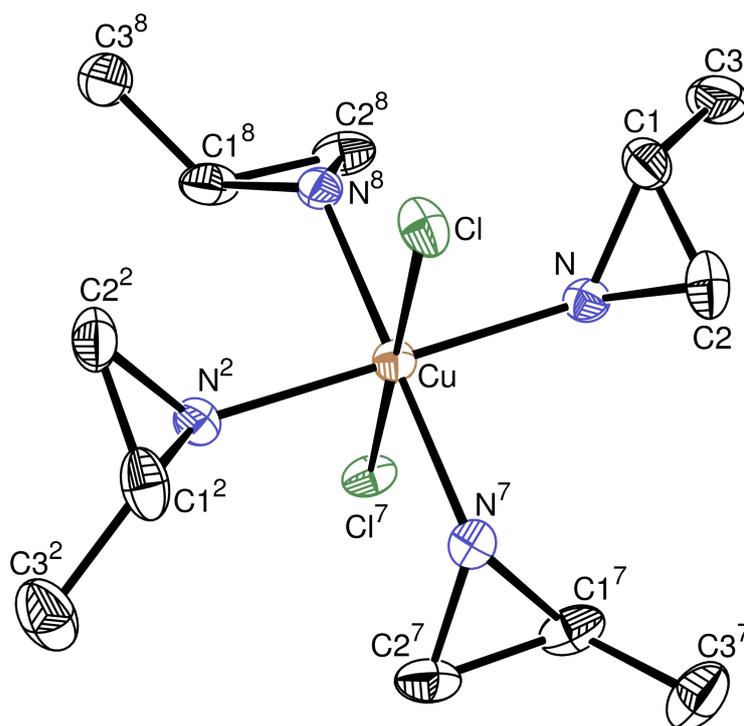


Abbildung 2.7 Molekülstruktur von **51b**

Tabelle 2.7 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **51a, b**

Verbindung	Cu–N	Cu–Cl	Cl–Cu–Cl	N–Cu–Cl	N–Cu–N
51a	1.996(11)	2.7243(15)	177.72(9)	86.3(4)	87.3(11)
	2.006(13)			86.6(3)	89.1(9)
	2.031(12)			91.2(4)	92.9(10)
	2.045(15)			93.3(5)	171.0(6)
					173.2(6)
51b	2.025(2)	2.771(6)	180.00	89.36(5)	90.01(1)
				90.64(5)	178.72(10)

Die beiden Molekülstrukturen von **51a, b** können als leicht verzerrte Oktaeder beschrieben werden. Die vier Stickstoffatome spannen dabei die äquatoriale Ebene auf und die beiden Chloratome besetzen die axialen Positionen. Struktur **51b** ist zentrosymmetrisch und besitzt eine S_4 -Drehspiegelachse. Die Cu–N-Bindungslängen (200 - 205 pm) liegen im Bereich der Bindungslängen in ähnlichen Ammin-Kupfer(II)-Komplexen^[171, 172] oder auch dem Hexaammin-Kupfer(II)-Kation.^[173] Die Cu–Cl-Bindungen sind mit einer Länge von 272 (**51a**) bzw. 277 pm (**51b**) im Vergleich zu denen in den anderen Kupfer(II)-Komplexen **52c, 53e** und **54** auf Grund des Jahn-Teller-Effekts um bis zu 46 pm verlängert. Die Bindungslängen liegen im Bereich von anderen axialen Cl–Cu-Bindungen in ähnlichen Komplexen.^[171, 172] Die Molekülstruktur von **51b** zeigt, mit N–Cu–Cl- (89.4° / 90.6°) und N–Cu–N-Winkeln (90.0°) von annähernd 90° und den N–Cu–N- (178.7°) bzw. Cl–Cu–Cl-Winkeln (180.0°) von annähernd 180°, eine fast ideale, gestreckte Oktaeder-Geometrie. Dagegen weist Struktur **51a** eine größere Verzerrung auf. Die Winkel weichen um bis zu 9° (N–Cu–N) vom Idealwinkel ab. In beiden Komplexen sind die Aziridinringe mit Winkeln zwischen 36.4° und 44.5° (**51a**) bzw. um 50.9° (**51b**) alternierend aus der äquatorialen Ebene abgewinkelt.

Dimere, generell oligomere Aziridin-Komplexe waren bisher nicht literaturbekannt. Mit Molekülstruktur **52c** konnte eine solche Verbindung auch erstmals durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden. Die dimere Struktur **52c** besitzt ein Inversionszentrum und die beiden Kupferzentren sind quadratisch pyramidal umgeben. Dabei liegen die zwei Aziridinstickstoffatome und zwei Chloroliganden (Cl(1) und Cl(2)) *trans*-ständig in der Ebene und ein Chloroligand liegt als Brücke in apikaler Position. Die beiden Chlorbrücken sind nicht symmetrisch an Kupfer gebunden, da die axiale Cu–Cl-Bindung (268 pm) im Vergleich zu den beiden äquatorialen (231 bzw. 235 pm) deutlich verlängert ist. Der Cu...Cu-Abstand ist mit 365 pm zu lang für eine Cu–Cu-Wechselwirkung und die Cu–N-Bindungen liegen mit 198 und 199 pm im erwarteten Bereich.

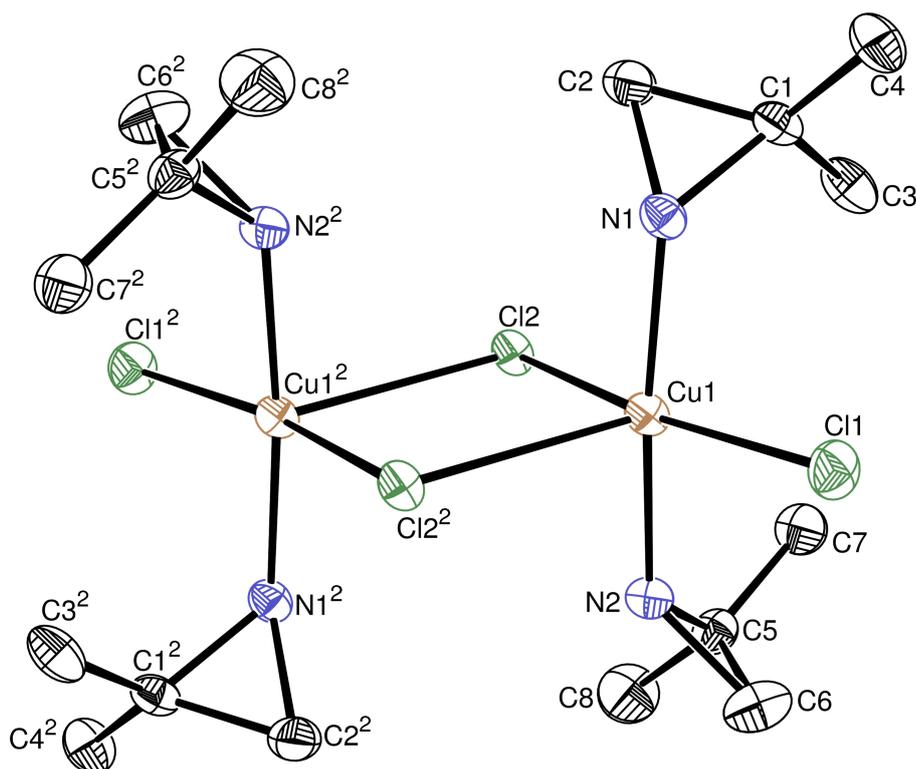


Abbildung 2.8 Molekülstruktur von **52c**

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Cu(1)–N(1) 1.987(3), Cu(1)–N(2) 1.983(3), Cu(1)–Cl(1) 2.306(11), Cu(1)–Cl(2) 2.347(10), Cu(1)–Cl(2²) 2.675(11).

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N(1)–Cu(1)–N(2) 173.83(11), N(1)–Cu(1)–Cl(1) 85.96(8), N(2)–Cu(1)–Cl(1) 92.74(9), N(1)–Cu(1)–Cl(2) 93.07(8), N(2)–Cu(1)–Cl(2) 88.62(9), N(1)–Cu(1)–Cl(2²) 97.55(9), N(2)–Cu(1)–Cl(2²) 88.61(9), Cl(1)–Cu(1)–Cl(2) 168.68(3), Cl(1)–Cu(1)–Cl(2²) 104.45(4), Cl(2)–Cu(1)–Cl(2²) 86.86(4), Cu(1)–Cl(2)–Cu(1²) 93.14(4).

Die Bindungswinkel an den beiden Kupferzentren (N–Cu–N: 173.8°, Cl–Cu–Cl: 168.7° und N–Cu–Cl: 86.0° - 97.6°) bestätigen die Geometrie einer verzerrten tetragonalen Pyramide. Die Aziridinringe sind mit Winkeln von 53.3° und 63.8° auf Grund der beiden Methylgruppen unterschiedlich verdreht aus der quadratischen Ebene gekippt. Die Bindungswinkel und auch die oben erwähnten Bindungslängen sind gut vergleichbar mit denen in ähnlichen dimeren, chlorverbrückten Kupfer(II)-Komplexen.^[174, 175]

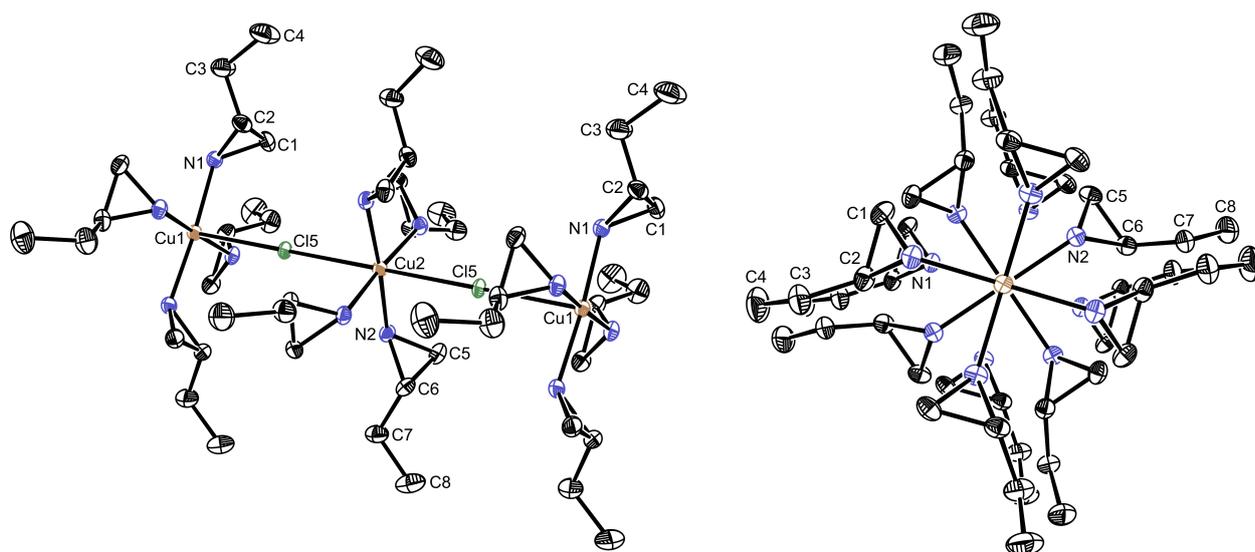


Abbildung 2.9 Ausschnitt aus der Polymerstruktur von **53d** in zwei verschiedenen Ansichten
 ($[\text{CuCl}_2]^-$ -Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt)

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Cu(1)–Cl(5) 2.7226(15), Cu(2)–Cl(5) 2.7340(15), Cu(1)–N(1) 2.012(4), Cu(2)–N(2) 2.019(4), N(1)–C(1) 1.479(6), N(1)–C(2) 1.477(6), N(2)–C(5) 1.467(6), N(2)–C(6) 1.481(6), C(1)–C(2) 1.464(8), C(5)–C(6) 1.486(7).

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N(1)–Cu(1)–N(1) 175.7(2), N(2)–Cu(2)–N(2) 175.4(2), Cl(5)–Cu(1)–Cl(5) 180.0, Cl(5)–Cu(2)–Cl(5) 180.0, N(1)–Cu(1)–N(1) 90.082(9), N(2)–Cu(2)–N(2) 90.091(10), N(1)–Cu(1)–Cl(5) 92.16(11), N(1)–Cu(1)–Cl(5) 87.84(11), N(2)–Cu(2)–Cl(5) 92.28(11), N(2)–Cu(2)–Cl(5) 87.72(11), N(1)–C(1)–C(2) 60.3(3), N(1)–C(2)–C(1) 60.4(3), N(2)–C(5)–C(6) 60.2(3), N(2)–C(6)–C(5) 59.3(3), C(1)–N(1)–C(2) 59.4(3), C(5)–N(2)–C(6) 60.5(3).

Die Struktur von **53d** ist ähnlich aufgebaut wie die Strukturen von **51a, b**. Auch hier ist das Kupferzentrum nur leicht verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Chloroliganden sitzen in den axialen Positionen und die vier Stickstoffatome der Aziridinliganden spannen die äquatoriale Ebene auf. Im Gegensatz zu **51a, b** verbrücken die Chloroliganden jeweils zwei Kupfer(II)-Ionen und es werden kationische Polymerstränge gebildet. Zwischen den Strängen haben sich die anionischen $[\text{CuCl}_2]^-$ -Gegenionen eingelagert und verbinden diese über Wasserstoffbrückenbindungen (vgl. Abbildung 2.10).

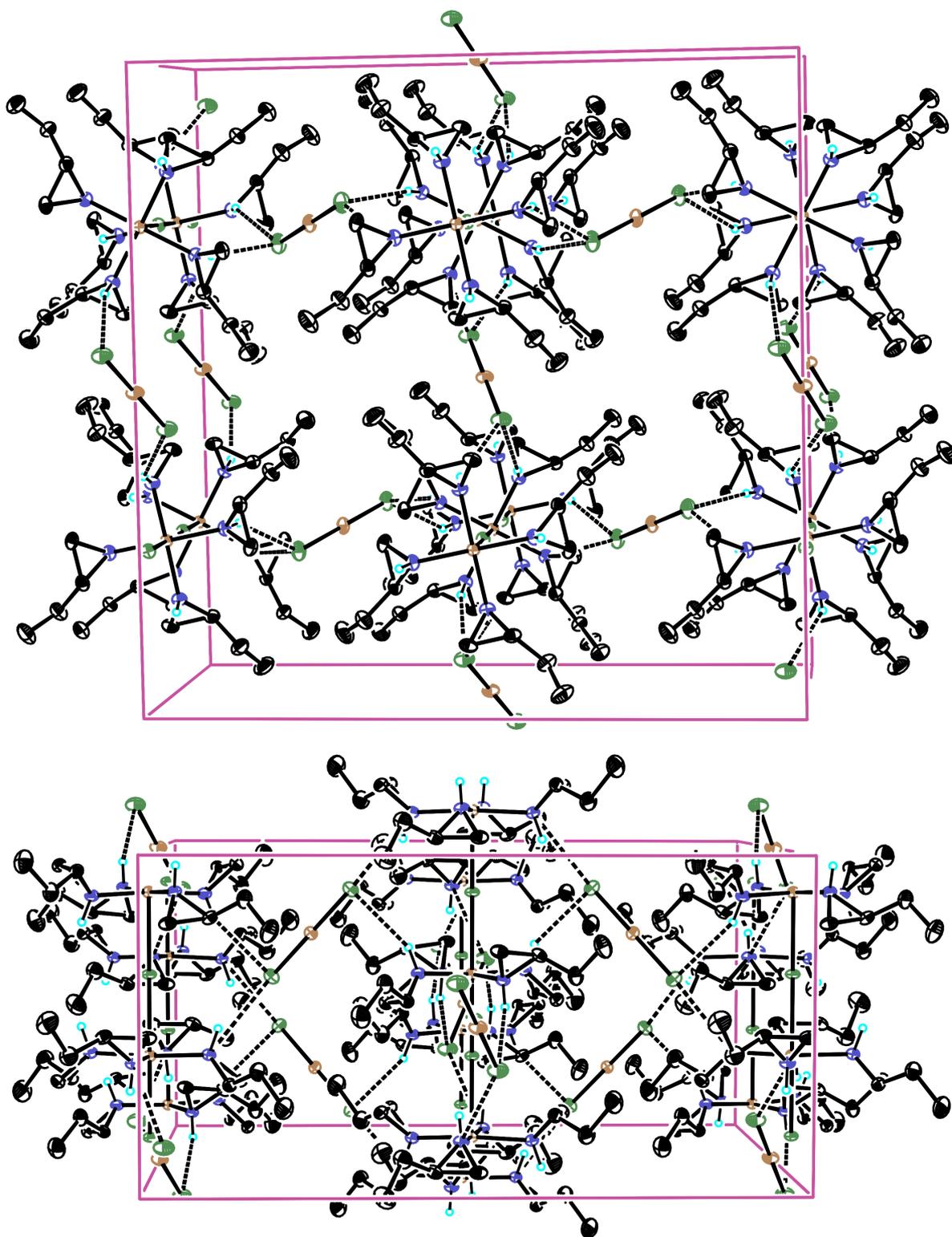


Abbildung 2.10 Zwei verschiedene Ansichten der Elementarzelle von **53d**

Die Umgebungswinkel am Kupfer Cl–Cu–Cl (180.0°), N–Cu–N ($175.4^\circ / 175.7^\circ$ bzw. 90.1°) und N–Cu–Cl ($87.7 - 92.3^\circ$) weichen, wenn überhaupt, nur gering von den idealen 90° - und 180° -Winkeln ab. Auch die Winkel in den Aziridinringen ($59.3 - 60.5^\circ$) liegen genauso wie die Bindungslängen ($146 - 149 \text{ pm}$) im erwarteten Bereich.^[9] Die Längen der Cu–N-Bindungen (201

/ 202 pm) sind vergleichbar mit denen anderer Kupfer-Aziridin-Komplexe (vgl. Tabelle 2.7 und Abbildungen 2.6, 2.8, 2.11, 2.12 und 2.13). Dagegen sind die Cu–Cl-Bindungen in den Polymersträngen mit Längen von 272 und 273 pm wegen der Jahn-Teller-Verzerrung und im Vergleich zur Cu–Cl-Bindungslänge in den eingelagerten, linearen Cu(I)Cl₂-Anionen (210 pm), stark vergrößert.

Die Aziridinringe sind mit Winkeln von 45.7 bzw. 46.5° alternierend aus der äquatorialen Ebene abgewinkelt. Bei der Aufsicht auf die [Cu–Cl]_x-Achse erkennt man, dass die Aziridinliganden eklyptisch angeordnet sind, während die [Cu(I)Cl₂][–]-Anionen über Wasserstoffbrückenbindungen (N(1)⋯H(1)⋯Cl(4) 343 pm, N(2)⋯H(2)⋯Cl(4) 356 pm) zwei Polymerstränge verbinden.

Literaturrecherchen ergaben, dass weitere polymere, kationische Kupfer(II)-Komplexe mit eingelagerten Chlorokupraten bekannt sind.^[176]

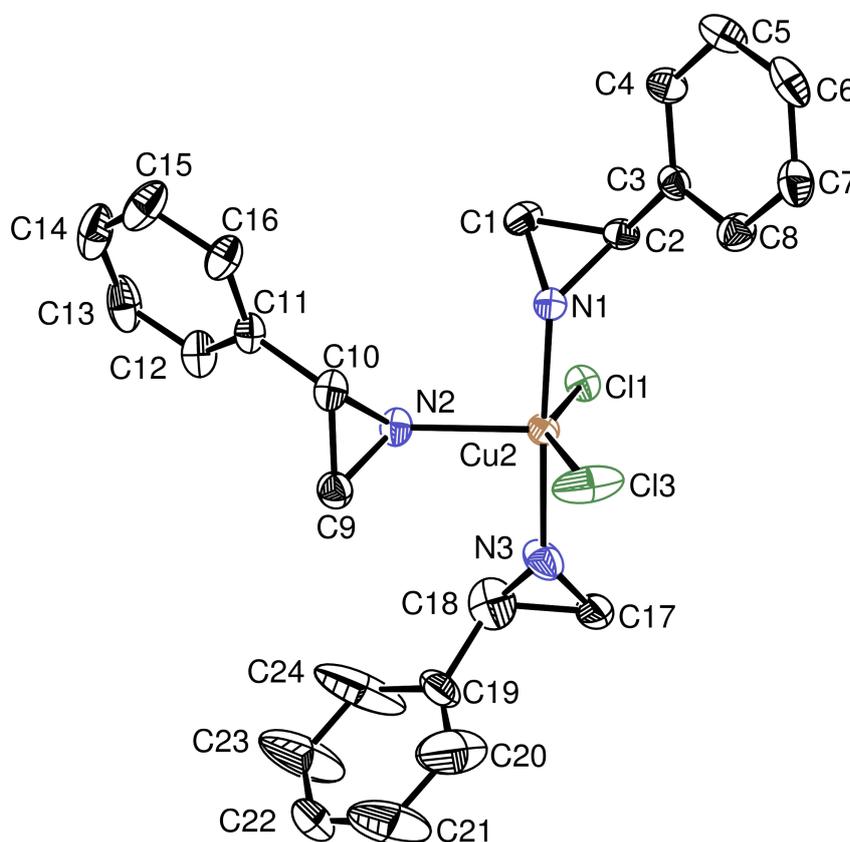


Abbildung 2.11 Molekülstruktur von **54e**

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Cu(2)–N(1) 1.963(4), Cu(2)–N(2) 2.163(5), Cu(2)–N(3) 2.001(5), Cu(2)–Cl(1) 2.3229(16), Cu(2)–Cl(3) 2.3326(18).

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N(1)–Cu(2)–N(3) 172.5(2), N(1)–Cu(2)–N(2) 93.85(18), N(2)–Cu(2)–N(3) 89.6(2), N(1)–Cu(2)–Cl(1) 93.41(13), N(1)–Cu(2)–Cl(3) 86.69(13), N(3)–Cu(2)–Cl(1) 92.57(19), N(3)–Cu(2)–Cl(3) 85.8(2), N(2)–Cu(2)–Cl(1) 100.07(13), N(2)–Cu(2)–Cl(3) 110.35(14), Cl(1)–Cu(2)–Cl(3) 149.51(9).

Fünffach koordinierte Kupfer(II)-Komplexe liegen meistens in Geometrien vor, die zwischen der tetragonalen Pyramide und der trigonalen Bipyramide einzuordnen sind.^[177, 178] Trigonale Bipyramiden konnten in oligomeren oder polymeren Cu(II)-Komplexen^[179] oder mit stabilisierenden, mehrzähligen Liganden dargestellt werden.^[180] In seltenen Fällen gelang es, auch mit einzähligen Liganden monomere Cu(II)-Komplexe mit trigonal bipyramidaler Geometrie darzustellen.^[177] Auch das Kupferzentrum in **54e** besitzt eine verzerrte, trigonal bipyramidale Umgebung. Die beiden Chloroliganden und der Stickstoff eines Aziridinliganden liegen in der äquatorialen Ebene, während die Stickstoffatome der anderen beiden Aziridinringe die axialen Positionen besetzen. Die Cu–N(2)-Bindung in der Ebene ist mit 216 pm um 20 bzw. 16 pm länger als die in axialen Positionen, deren Bindungslängen mit 196 bzw. 200 pm genauso wie die Cu–Cl-Bindungslängen (232 / 233 pm) im erwarteten Bereich liegen.

Die axialen Aziridinringe N(1)–C(1)–C(2) und N(3)–C(17)–C(18) sind zur N(1)–Cu(2)–N(3)-Achse um 126.3 - 135.9° auf die gleiche Seite verkippt, während der Aziridinring N(2)–C(9)–C(10) mit einem Winkel von 82.9° fast orthogonal zur äquatorialen Ebene steht.

Auf Grund der Verzerrung in Richtung einer tetragonal-pyramidalen Struktur weichen die Winkel in der äquatorialen Ebene teilweise stark vom idealen 120°-Winkel ab. So ist der Cl–Cu–Cl-Winkel (149.5°) wegen des größeren Raumannspruchs von Chlor, im Vergleich zu den N–Cu–Cl-Winkeln (100.1° / 110.4°) stark vergrößert. Der Unterschied zwischen den N–Cu–Cl-Winkeln, kommt dadurch zustande, dass der Aziridinring (N(2)–C(9)–C(10)) zum Cl(3)-Atom geneigt ist und sich so der N(2)–Cu(2)–Cl(3)-Winkel aufweitet. Der *trans*-axiale N–Cu–N-Winkel (172.5°) ist etwas kleiner als der optimale 180°-Winkel und auch die restlichen Umgebungswinkel am Cu (85.8 - 93.9°) beweisen die verzerrte, trigonal bipyramidale Geometrie. Alle eben erwähnten Bindungslängen und -winkel können gut mit denen von ähnlichen Komplexen verglichen werden.^[177, 181]

2.1.2.3 Spektroskopische Charakterisierung von **51a, b, 52c, 53d** und **54e**

Die Verbindungen **51a, b, 52c, 53d** und **54e** wurden durch IR- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Eine Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie ist wegen der paramagnetischen Cu(II)-Komplexe mit extrem verbreiterten Signalen nicht möglich.

Die Banden in den IR-Spektren der Komplexe **51a, b, 52c, 53d** und **54e** sind vergleichbar mit den Wellenzahlen ähnlicher Komplexe.^[71] Es werden teilweise breite, mittlere bis starke Signale im Bereich von 3310 bis 3134 cm⁻¹ für die N–H-Streckschwingung erhalten. Auch die typischen Signale für die σ - und δ -Ringschwingungen im Fingerprint-Bereich für komplexierte Aziridine (1467 - 745 cm⁻¹), wie z. B. die charakteristische Bande für die Ring-Deformationsschwingung

bei 891 - 811 cm^{-1} , werden beobachtet,^[71] genauso wie die Signale für die $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen (3089 - 2873 cm^{-1}).

In den UV/Vis-Spektren aller synthetisierten Kupfer(II)-Komplexe (**51a**, **b**, **52c**, **53d** und **54e**) ist eine breite, nicht strukturierte Bande zwischen 500 - 950 nm zu erkennen, mit Absorptionsmaxima bei 667 (**51a**), 660 (**51b**), 753 (**52c**), 678 (**53d**) und 720 nm (**54e**) und Extinktionskoeffizienten zwischen 239 und 366 cm^2/mmol . Die Wellenzahlen und Extinktionskoeffizienten stimmen gut mit ähnlichen Ergebnissen für farbige Kupfer(II)-Komplexe mit der Koordinationszahl fünf bzw. sechs überein.^[182, 183] Trotz der Jahn-Teller Verzerrung sind keine Schultern und auch kein Aufspalten der Bande von **51a**, **b**, **53d** (pseudo- D_{4h} -Symmetrie), **52c** (erniedrigte C_2 -Symmetrie) und **54e** (erniedrigte C_{2v} -Symmetrie) zu erkennen.

2.1.2.4 Magnetische Messungen von **51b** und **52c**

Beispielhaft für alle erhaltenen Kupfer(II)-Verbindungen wurden lediglich von **51b** und **52c** Messungen für das magnetische Verhalten von Aziridin-Kupfer(II)-Komplexen durchgeführt. Die magnetische Suszeptibilität von **51b** und **52c** wurde in einem Temperaturbereich von 300 - 2 K untersucht. In Abbildung 2.12 ist die Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ beider Komplexe **51b**(A) und **52c**(B) abgebildet, ebenso wie die Kurven für $1/\chi_M$ gegen T .

Der $\chi_M T$ -Wert von **51b** bei Raumtemperatur ist mit 0.457 $\text{cm}^3\text{K}/\text{mol}$ signifikant größer als der erwartete spin-only-Wert von 0.375 $\text{cm}^3\text{K}/\text{mol}$ für einzelne Cu(II)-Ionen ($S = 1/2$) mit $g = 2.00$. Auf Grund der dimeren Struktur kann für **52c** ein anderes Verhalten erwartet werden. Bei Raumtemperatur beträgt $\chi_M T = 0.447 \text{ cm}^3\text{K}/\text{mol}$ und ist wiederum größer als der spin-only-Wert. Bei Temperaturerniedrigung wird $\chi_M T$ kleiner und eine geringe Abweichung vom idealen Curie-Verhalten wird beobachtet. Durch die Gleichung für dinukleare Kupferkomplexe mit der Hamiltonfunktion $H = -JS_2 \cdot S_2$ ^[184] werden die Daten angepasst, und man erhält $J = -3.7 \pm 0.3$, $g = 1.87 \pm 0.01$ und $TIP = 0.00045 \pm 0.00002$. Die erhaltene Kopplungskonstante ist sehr klein und der Grund für die schwache antiferromagnetische Wechselwirkung liegt darin, dass die magnetischen Orbitale, die den Aufenthalt des einzelnen Elektrons der Kupferatome darstellen, hauptsächlich vom Typ $d_{x^2-y^2}$ sind. Zusätzlich liegen die beiden Chlorbrücken sowohl in der tetragonalen Ebene des einen Kupferatoms als auch in der axialen Position des anderen Kupferzentrums. Dadurch kommt es nur zu schwachen Wechselwirkungen der magnetischen Orbitale beider Kupferzentren und somit zu sehr kleinen Kopplungskonstanten. Ähnliche Beobachtungen wurden bei azidverbrückten Kupfer-Komplexen^[185] und oxalatoverbrückten Systemen^[186] festgestellt. Die Anpassung der Curie-Kurve ergibt eine negative Weiss-Konstante

von $\theta = -19 \text{ K}$ ($C = 0.464 \text{ cm}^3\text{K/mol}$). Die Abnahme von $\chi_M T$ bei Abkühlung kann also durch schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen und intermolekulare Austauschreaktionen erklärt werden.

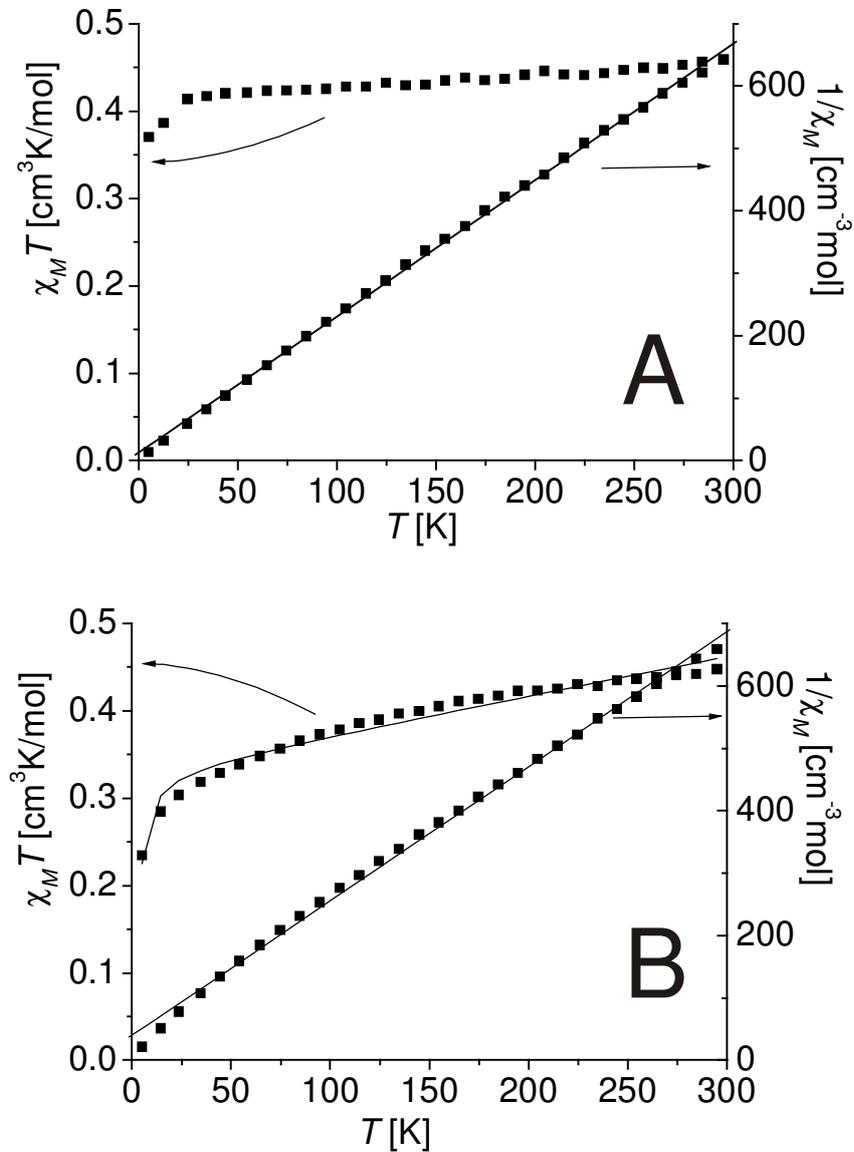
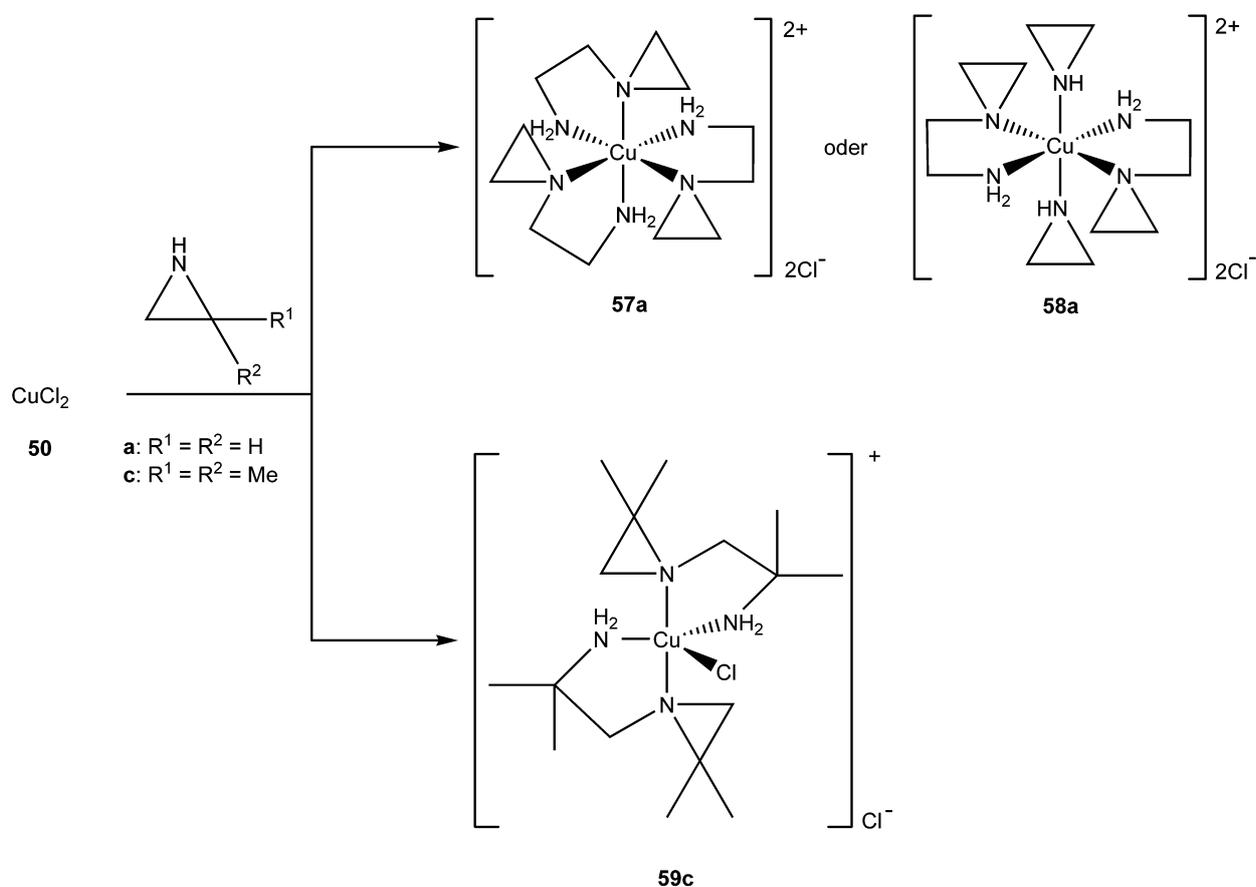


Abbildung 2.12 Kurven $\chi_M T$ gegen T und $1/\chi_M$ gegen T der magnetischen Messungen von **51b** (A) und **52c** (B) bei einem angelegten Magnetfeld von 0.05 T. Die Daten von **52c** (B) beziehen sich auf ein Kupferatom.

2.1.2.5 Reaktionen von CuCl_2 in Aziridinen:

$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]\text{Cl}_2$ (**57a**) und $[\text{CuCl}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_2\text{Me}_2\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$ (**59c**)

Um die Aziridin-Stöchiometrie an den Kupferzentren zu erhöhen und Hexaamminkupfer(II)-Analoga darzustellen, wurde ein möglichst großer Aziridinüberschuss eingesetzt. So wird auf Dichlormethan als Lösemittel ganz verzichtet und wasserfreies CuCl_2 (**50**) direkt im entsprechenden Aziridin (**a**, **c**) umgesetzt. Wie in Schema 2.6 zu sehen, werden dabei wiederum verschiedene Umgebungsgeometrien am Kupferzentrum erhalten und eine kupfervermittelte Aziridindimerisierung beobachtet.



Schema 2.6 Darstellung der Aziridin-Kupfer-Komplexe **57a** / **58a** und **59c**

Je nach Substitutionsgrad am Aziridinring entsteht entweder eine trigonale Bipyramide (**59c**) oder ein oktaedrischer Kupfer-Komplex (**57a** oder **58a**). Die Zusammensetzung des letzteren ist noch unklar. Die Elementaranalyse weist zwar eindeutig auf eine Kupfer:Aziridin-Stöchiometrie von 1:6 hin, daraus geht aber nicht hervor, ob drei durch Dimerisierung entstandene Amino-Aziridine koordinieren (**57a**) oder nur zwei mit zwei intakten Aziridinringen in axialer Position (**58a**). Da von **57a** nur Kristalle aus einer Lösung von Methanol erhalten wurden, die zu der schon bekannten Struktur **56** führten (vgl. Kapitel 2.1.2.1 und Abbildung 2.6), in der Methanol in

den axialen Positionen koordiniert, kann nicht exakt gesagt werden, welche Struktur nun wirklich vorliegt (im Folgenden wird die Struktur als **56-2** bezeichnet da die Verbindung in einer anderen Form und Raumgruppe kristallisierte als **56**). Favorisiert ist jedoch Strukturmöglichkeit **57a**, da im Massenspektrum nur das Fragmentierungsmuster der Spaltprodukte des dimerisierten Liganden zu beobachten sind und keine Signale des intakter Aziridine. Auch der stabilisierende Chelateffekt würde für Struktur **57a** sprechen.

Beide Verbindungen **57a** und **59c** sind gut löslich in polaren Lösemitteln wie Methanol, **59c** auch in etwas unpolaren wie Aceton und Dichlormethan. Sie sind unlöslich in unpolaren Lösemitteln wie *n*-Pentan und *n*-Hexan, wasserempfindlich, aber luftstabil.

2.1.2.6 Molekülstrukturen von **56-2** und **59c**

Die Molekülstruktur von **56** wird hier nochmals vorgestellt und diskutiert, da sie in anderer Form und Raumgruppe kristallisiert. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **57a** in Methanol erhält man $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{Cl}_2$ (**56-2**) als blaue Nadeln. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass die Kristalle eine orthorhombische Elementarzelle besitzen und der Raumgruppe $Pna2_1$ angehören. In Abbildung 2.12 ist sowohl die zentrosymmetrische Molekülstruktur von **56-2** dargestellt als auch ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Die Geometrie um das Kupferatom entspricht einem leicht verzerrten Oktaeder, bei dem die äquatoriale Ebene durch die vier Stickstoffatome der formalen Aziridindimere aufgespannt wird. In den axialen Positionen ist jeweils ein Methanolkemol über den Sauerstoff an das Kupferzentrum koordiniert. Die Winkel zwischen axialen und äquatorialen Liganden liegen bei 88.2° und 91.2° . Die Winkel zwischen den *trans*-ständigen Liganden betragen genau 180.0° . Durch die Ausbildung eines Fünfrings, der in der Twist-Konformation vorliegt, liegt einer der beiden äquatorialen N–Cu–N-Winkel (84.0°) innerhalb des Rings und ist somit verkleinert, während der andere zwischen den Ringen liegt und um denselben Wert vergrößert ist (96.0°). Die beiden Aziridinringe stehen mit einem Winkel von 84.3° fast senkrecht zur äquatorialen Ebene.

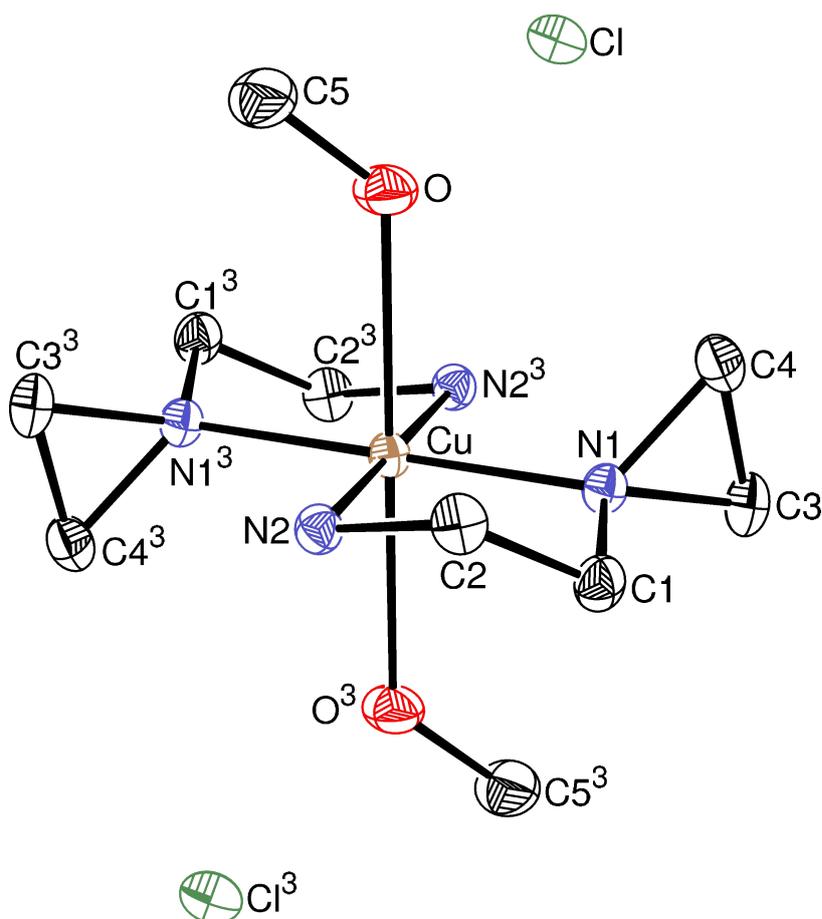


Abbildung 2.13 Molekülstruktur von **56-2**

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Cu–N(1) 2.0262(16), Cu–N(2) 2.0269(17), Cu–O 2.4696(16), N(1)–C(3) 1.479(3), N(1)–C(4) 1.481(3), C(3)–C(4) 1.481(4), N(1)–C(1) 1.480(3), N(2)–C(2) 1.483(3), C(1)–C(2) 1.500(3), O–C(5) 1.405(3).

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N(1)–Cu–N(2) 83.97(7), N(2)–Cu–N(1) 96.03(7), O–Cu–N(1) 91.16, O–Cu–N(2) 88.15(6), O–Cu–O 180.00, N(1)–Cu–N(1) 180.00, N(2)–Cu–N(2) 180.00, C(3)–N(1)–C(4) 60.03(15), N(1)–C(3)–C(4) 60.03(14), N(1)–C(4)–C(3) 59.94(14).

Die Cu–N-Bindungslängen liegen mit 203 pm genauso wie die Längen und Winkel in den Aziridinringen im erwarteten Bereich.^[9] Dagegen sind die Cu–O-Bindungen mit einer Länge von 247 pm relativ lang, was aber durch die Jahn-Teller-Verzerrung erklärt werden kann. Generell liegen alle Bindungslängen und -winkel in den Bereichen der Längen und Winkel vergleichbarer Komplexe^[167, 168, 169, 170] und unterscheiden sich nur marginal von denen der Struktur **56** (vgl. Kapitel 2.1.2.1 und Abbildung 2.6).

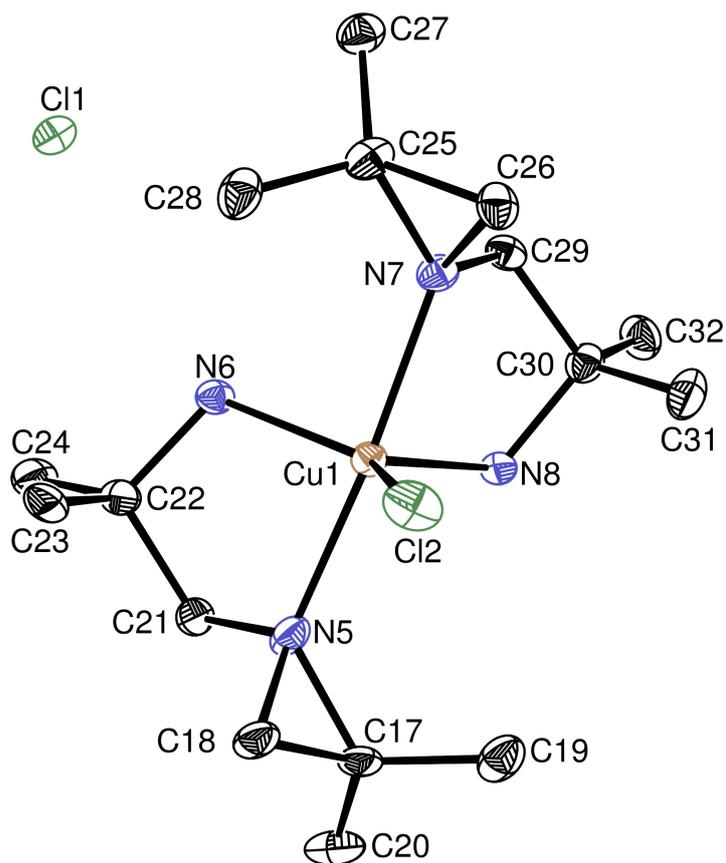


Abbildung 2.14 Molekülstruktur von **59c**

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Cu(1)–Cl(2) 2.310(2), Cu(1)–N(5) 2.065(6), Cu(1)–N(6) 2.108(4), Cu(1)–N(7) 2.069(5), Cu(1)–N(8) 2.142(5), N(5)–C(17) 1.524(8), N(5)–C(18) 1.502(8), N(7)–C(25) 1.506(7), N(7)–C(26) 1.486(7), N(5)–C(21) 1.483(8), N(7)–C(29) 1.494(11), N(6)–C(22) 1.470(8), N(8)–C(30) 1.483(8), C(17)–C(18) 1.516(9), C(25)–C(26) 1.472(8), C(21)–C(22) 1.546(8), C(29)–C(30) 1.503(9).

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N(5)–Cu(1)–N(7) 172.84(19), N(6)–Cu(1)–N(8) 96.6(2), N(6)–Cu(1)–Cl(2) 136.46(16), N(8)–Cu(1)–Cl(2) 126.85(15), N(5)–Cu(1)–N(6) 82.75(19), N(5)–Cu(1)–N(8) 94.49(19), N(5)–Cu(1)–Cl(2) 94.50(17), N(7)–Cu(1)–N(6) 90.85(19), N(7)–Cu(1)–N(8) 83.0(2), N(7)–Cu(1)–Cl(2) 92.34(15), N(5)–C(17)–C(18) 59.2(4), N(5)–C(18)–C(17) 60.7(4), C(17)–N(5)–C(18) 60.1(4), N(7)–C(25)–C(26) 59.8(4), N(7)–C(26)–C(25) 61.2(4), C(25)–N(7)–C(26) 58.9(4).

Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **59c** in Dichlormethan erhält man Kristalle in Form von türkisen Nadeln, die dem orthorhombischen Kristallsystem und der Raumgruppe *Pna*2₁ angehören. In der Elementarzelle wurden zwei unabhängige Molekülstrukturen gefunden, die sich aber in ihren strukturellen Parametern so ähnlich sind, dass in Abbildung 2.14 nur eine Molekülstruktur dargestellt ist und auch nur diese diskutiert wird. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind ebenfalls in Abbildung 2.14 angegeben.

Das Kupferzentrum ist verzerrt trigonal bipyramidal von vier Stickstoffatomen und einem Chloroliganden umgeben, wobei die zwei NH_2 -Stickstoffatome und das Chloratom in der äquatorialen Ebene liegen. Die beiden Aziridin-N-Atome liegen logischerweise in den beiden axialen Positionen. Die Cu-NH_2 -Bindungslängen (211 / 214 pm) sind im Vergleich zu den beiden axialen Cu-N -Bindungen (207 pm) etwas verlängert, während die Cu-Cl -Bindung mit einer Länge von 231 pm im normalen Bereich liegt. Die Bindungen im Aziridinring sind teilweise etwas länger als im freien unsubstituierten Aziridin,^[8] vor allem die Bindungen vom Stickstoff zum substituierten Kohlenstoff (151 / 152 pm). Auch die C-C -Bindungen in der Ethanbrücke sind mit 150 und 155 pm im Vergleich zur entsprechenden C-C -Bindung im Aziridin (147 / 152 pm) um 3 pm verlängert.

Die Bindungswinkel in der äquatorialen Ebene weichen aufgrund des größeren Chloroliganden stark vom idealen 120° -Winkel ab. So sind die beiden N-Cu-Cl -Winkel (126.9° / 136.5°) stark aufgeweitet und im Gegenzug der N(6)-Cu-N(8) -Winkel (96.6°) extrem verkleinert. Während der *trans*-axiale N(5)-Cu-N(7) -Winkel (172.8°) vom optimalen 180° -Winkel stärker abweicht, liegen die Bindungswinkel zwischen äquatorialen und axialen Liganden ($90.9 - 94.5^\circ$) knapp oberhalb vom 90° -Winkel. Nur die N-Cu-N -Winkel, die in den beiden Fünfringen (*Twist*-Konformation) vorliegen, sind auf 82.8° und 83.0° verkleinert. Die Bindungswinkel innerhalb der Aziridine ($58.9 - 61.2^\circ$) weichen kaum vom idealen 60° -Winkel ab und sind vergleichbar mit denen im freien, unsubstituierten Aziridin.^[9]

Da Kupfer(II)-Komplexe mit trigonal-bipyramidaler Geometrie recht selten sind (vgl. Kapitel 2.1.2.2), konnte auch keine Vergleichsliteratur mit vier Stickstoff- und einem Chloroliganden in trigonal-bipyramidaler Form gefunden werden. Ähnliche Geometrien konnten durch mehrzählige Stickstoffliganden erzwungen werden. Trigonal bipyramidale Geometrien finden sich z. B. in $[\text{Cu}(\text{tren})(\text{NH}_3)][\text{ClO}_4]_2$ ^[187] und $[\text{CuBr}(\text{Me}_6\text{tren})]^{+}$ ^[188], wobei hier Brom im Gegensatz zum äquatorialen Chloroliganden in **59c** in axialer Position sitzt.

2.1.2.7 Spektroskopische Charakterisierung von **57a** und **59c**

Die Verbindungen **57a** und **59c** wurden durch IR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert. Eine Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie ist auf Grund des Paramagnetismus von Cu(II) -Komplexen und den extrem verbreiterten Signalen nicht möglich.

Die IR-Spektren von **57a** und **59c** sind vergleichbar mit den IR-Spektren anderer Aziridin-Komplexe.^[71] Die starken Banden der NH -Streckschwingungen zwischen 3239 und 3101 cm^{-1} können genauso beobachtet werden wie die Signale der $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen zwischen 2995

und 2878 cm^{-1} . Neben dem typischen Fingerprint-Bereich ($1476 - 755\text{ cm}^{-1}$), ist auch die $\delta(\text{NH}_2)$ -Schwingung durch eine mittlere Bande bei 1602 (**57a**) und 1604 cm^{-1} (**59c**) zu erkennen.^[151]

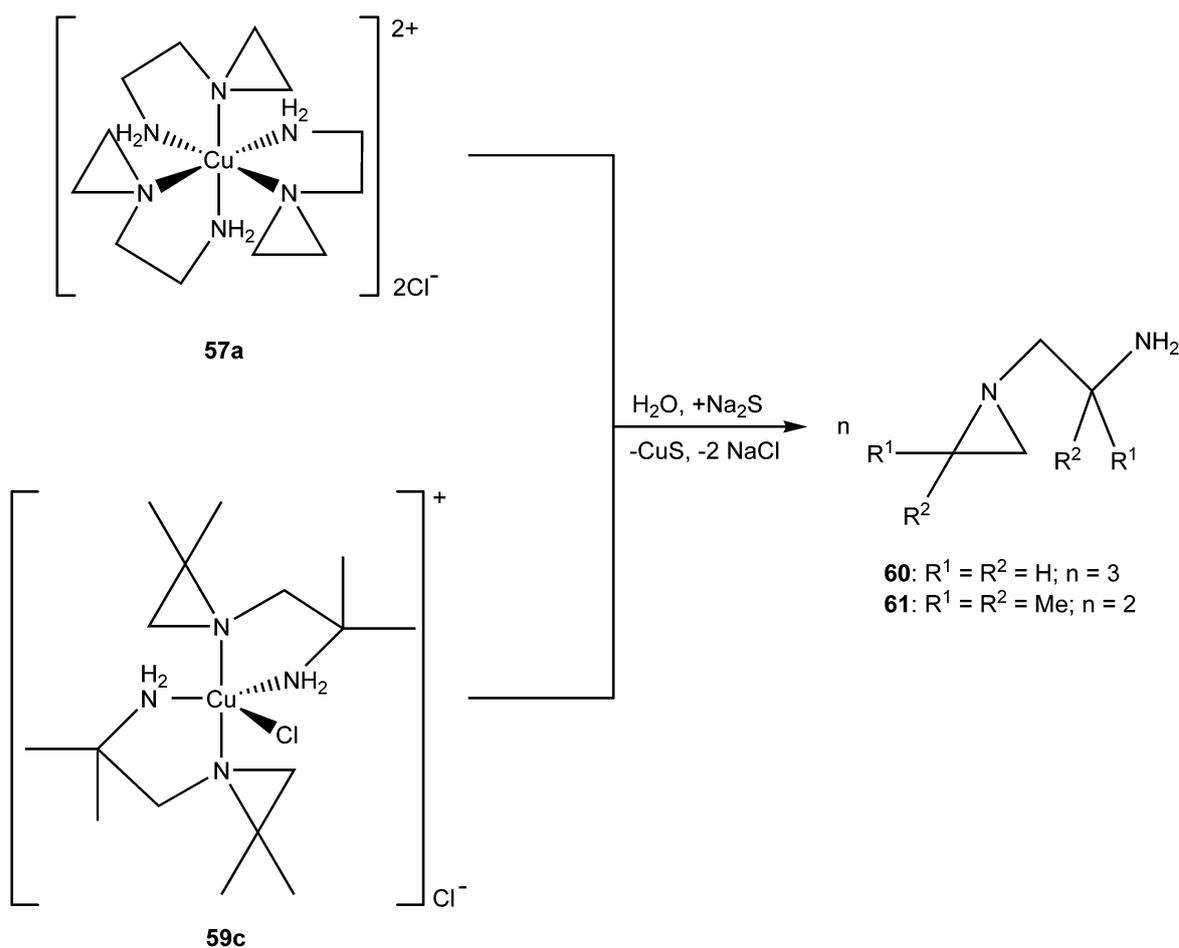
Im Massenspektrum von **57a** kann sowohl der Massenpeak für das Kation zusammen mit einem Chloroliganden als auch nur der für das Kation detektiert werden. Im Fragmentierungsmuster beobachtet man eine Abspaltung von bis zu zwei *N*-(2-Aminoethyl)aziridinliganden. Das Massenspektrum von **59c** zeigt den Molekülpeak des einwertigen, kationischen Komplexes und ein Fragmentierungsmuster, das durch die Abspaltung des Chloroliganden und eines *N*-(2-Aminoethyl)aziridinliganden geprägt wird.

In den UV/Vis-Spektren der Kupfer(II)-Komplexe **57a** und **59c** ist eine breite, nicht strukturierte Bande von ca. $500 - 950\text{ nm}$ zu erkennen mit Absorptionsmaxima bei 697 (**57a**) und 678 nm (**59c**) und Extinktionskoeffizienten von 279 (**57a**) und $378\text{ cm}^2/\text{mmol}$ (**59c**). Die Wellenzahlen und Extinktionskoeffizienten stimmen gut mit ähnlichen Ergebnissen für farbige Kupfer(II)-Komplexe mit der Koordinationszahl fünf bzw. sechs überein.^[189, 190] Trotz der Jahn-Teller Verzerrung sind keine Schultern und auch kein Aufspalten der Banden von **57a** (pseudo- D_{2h} -Symmetrie) und **59c** (erniedrigte C_{2v} -Symmetrie) zu erkennen.

2.1.2.8 Darstellung von *N*-(2-Aminoethyl)aziridin (**60**) und *N*-(2-Amino-2-methylpropyl)-2,2-dimethylaziridin (**61**)

Zur Synthese der formal dimerisierten Aziridine **60** und **61**, die am Stickstoff mit Aminoethyl- oder -propylgruppen substituierte Aziridine darstellen, können die in Kapitel 2.1.2.5 dargestellten Aziridin-Komplexe **57a** und **59c** verwendet werden. Nach einer Idee von Beck et al.^[86] wird der entsprechende Komplex in dest. Wasser gelöst und mit einem Überschuss an Natriumsulfid versetzt, um Kupfer als Kupfersulfid auszufällen. Nach Abfiltrieren des Kupfersulfids und Abdestillieren der wässrigen Aziridinphase wird diese mit Kalilauge gesättigt, um eine Phasentrennung zu ermöglichen. Die organische Phase wird anschließend zur Trocknung des Produkts über Natrium destilliert.

Diese Synthese von formal dimerisierten Aziridinen, den *N*-(2-Aminoalkyl)aziridinen, ist im Vergleich zu anderen Darstellungsweisen^[147] eine einfache und kostengünstige Variante und kann als eine kupfervermittelte Aziridindimerisierung betrachtet werden. Nur die mäßigen Ausbeuten von 15 und 34% sollten noch optimiert werden. Ebenso wenig sind die zwar bekannten, *N*-substituierten Aziridine **60** und **61** vollständig charakterisiert worden; bisher sind nur NMR-Spektren und das IR-Spektrum von **60** bekannt.^[7, 115, 147]



Schema 2.7 Darstellung der dimerisierten Aziridine **60** und **61**

Die Produkte **60** und **61** sind farblose, luft- und wasserstabile Flüssigkeiten, gut löslich in polaren Solventien wie Methanol und Wasser.

2.1.2.9 Spektroskopische Charakterisierung von **60** und **61**

Die Verbindungen **60** und **61** wurden durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert.

Die NMR-Spektren zeigen deutlich die Dimerisierung der Aziridine **a** und **c** und sind in den Abbildungen 2.15 - 2.18 abgebildet.

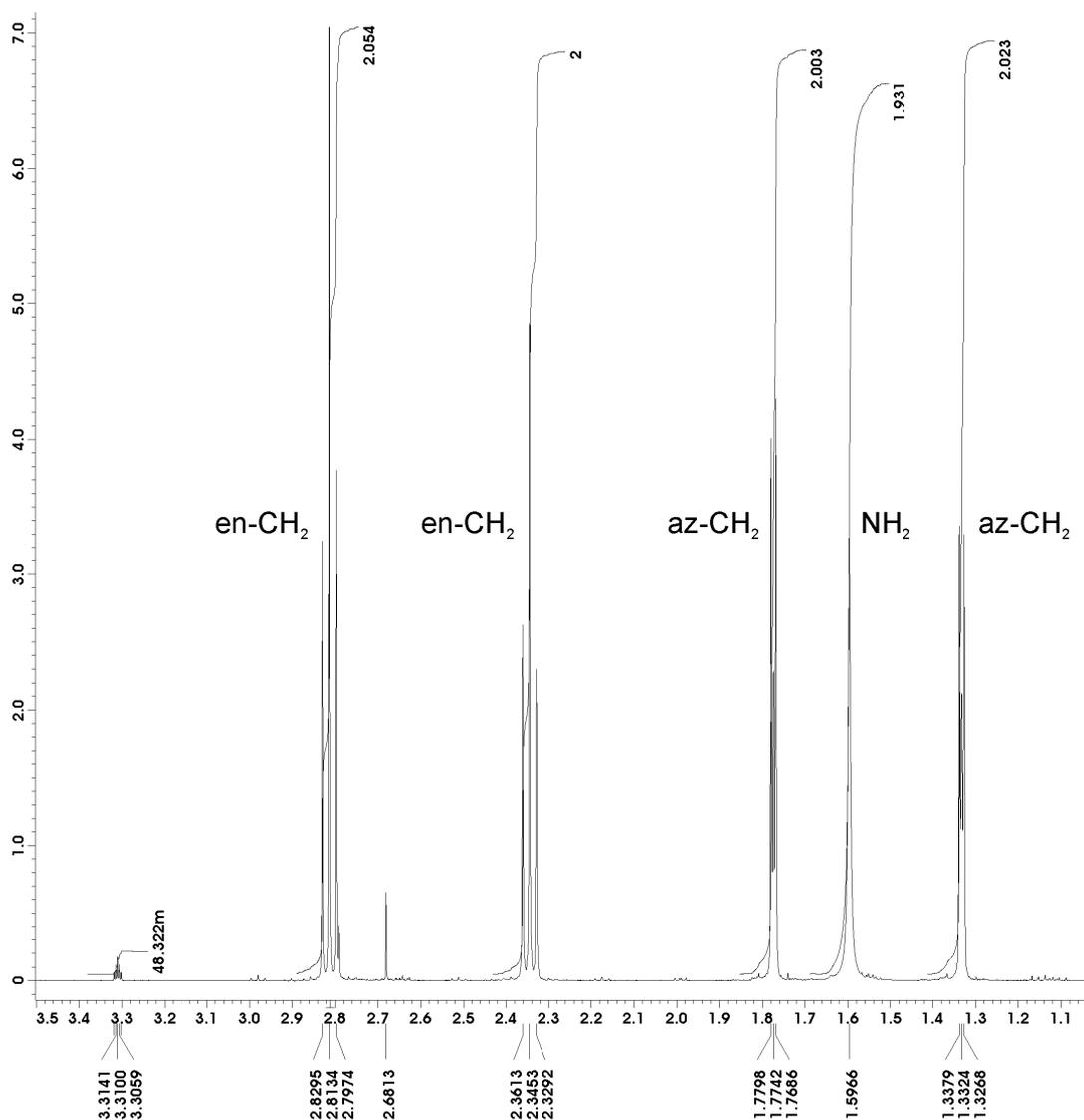


Abbildung 2.15 ¹H-NMR-Spektrum von *N*-(2-Aminoethyl)aziridin (**60**) in CD₃OD

Während im ¹H-NMR-Spektrum von **a** nur ein Signal für die CH₂-Gruppen detektiert wird, erhält man im Spektrum von **60** vier Signale für die Methylengruppen. Die Signale der Methylengruppen des Aziridinringes sind durch die Substitution am Stickstoff (Stickstoffinversion ist gehindert) nicht mehr äquivalent und man erhält zwei Signale (1.33 / 1.77 ppm). Ebenfalls zwei Signale ergeben die Gruppen der Ethanbrücke (2.35 / 2.81 ppm), die deutlich im tieferen Feld detektiert werden, da sie zwischen den beiden Stickstoff-Heteroatomen liegen. Die Kopplungskonstante im Ring ist mit 2.3 Hz deutlich geringer als die in der Ethanbrücke (6.3 Hz). Das Signal der NH₂-Gruppe (1.60 ppm) liegt ebenfalls im tieferen Feld im Vergleich zum Signal der NH-Gruppe des Aziridins **a**.^[134] Auch im ¹³C-NMR-Spektrum werden vier Signale detektiert, wiederum zwei für die nicht mehr äquivalenten Ring-Kohlenstoffe (18.35 / 27.58 ppm) und, deutlich im tieferen Feld, die Signale für die Kohlenstoffe der Ethanbrücke (42.31 / 64.21 ppm).

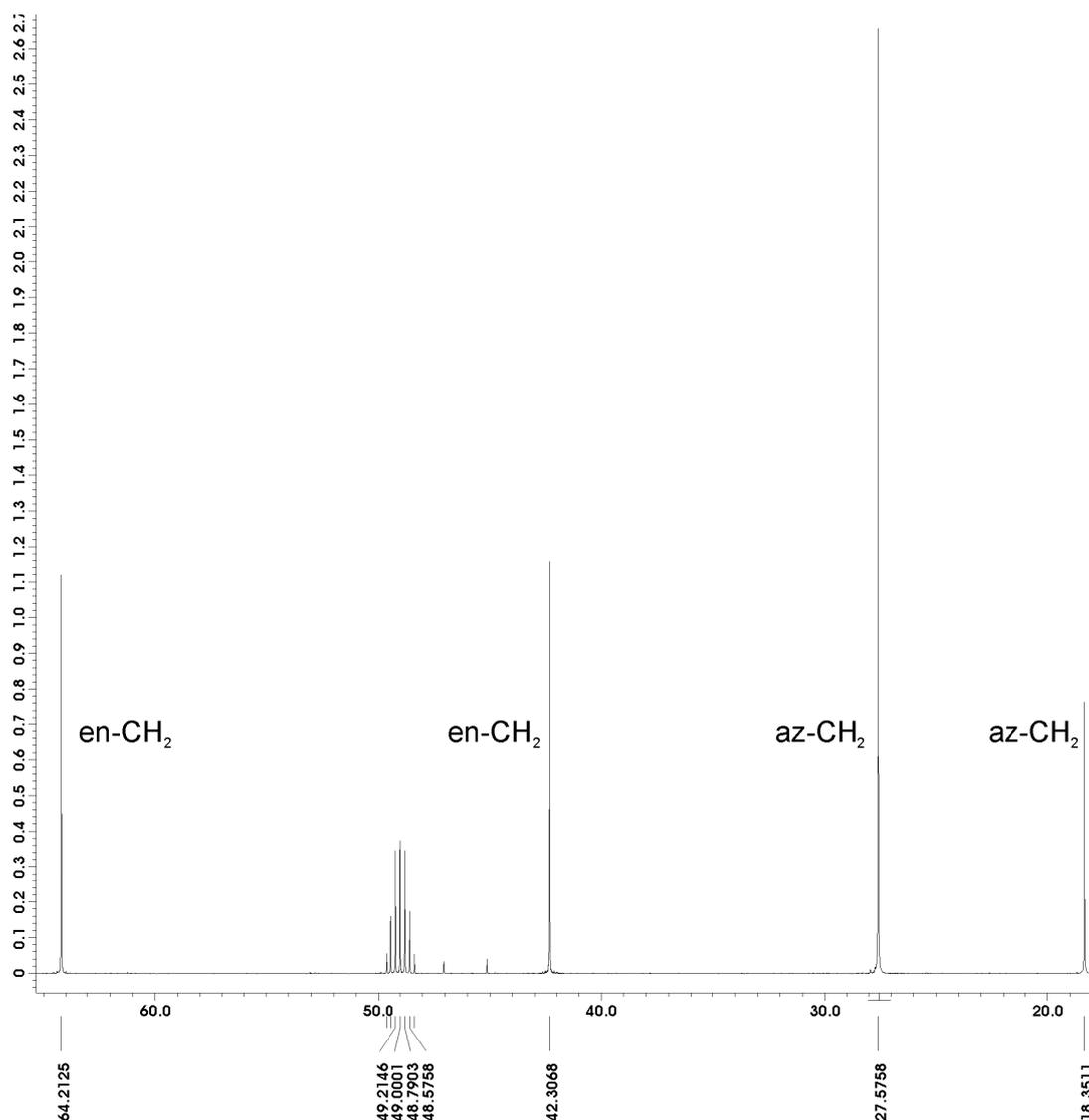


Abbildung 2.16 ^{13}C -NMR-Spektrum von *N*-(2-Aminoethyl)aziridin (**60**) in CD_3OD

Ähnlich verhält es sich mit Verbindung **61**. Auch hier findet man im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum gegenüber dem nicht dimerisierten Aziridin **c** wesentlich mehr Signale. Für alle vier Methylgruppen werden sowohl im ^1H - (1.11 / 1.14 / 1.18 / 1.24 ppm) als auch ^{13}C -NMR-Spektrum (17.92 / 26.59 / 28.21 / 28.42 ppm) vier Signale detektiert. Auch die Protonen der Methylengruppen, sowohl im Ring als auch in der Ethanbrücke, besitzen unterschiedliche Umgebungen und man erhält vier Signale. Bei etwas höherem Feld werden die Signale der Ringprotonen (1.25 / 1.78 ppm) beobachtet, während die Signale der Ethanprotonen als Dubletts bei 2.08 und 2.58 ppm erscheinen. Das Signal der NH_2 -Gruppe konnte nicht eindeutig zugeordnet werden, da es durch die Signale der Methylgruppen überlagert wird. Wie bei Verbindung **60** werden die Kohlenstoff-Signale im Ring (C_q : 36.64 / CH_2 : 41.82 ppm), im Vergleich zu den Signalen der C_2H_4 -Brücke (C_q : 51.29 / CH_2 : 66.17 ppm), im höheren Feld detektiert.

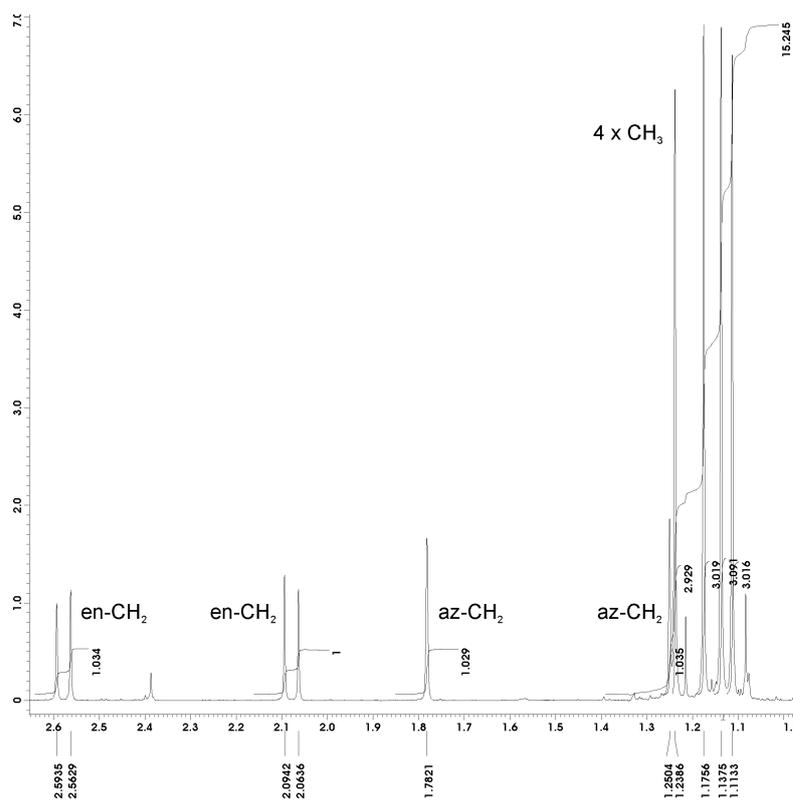


Abbildung 2.17 ^1H -NMR-Spektrum von *N*-(2-Amino-2-methylpropyl)-2,2-dimethylaziridin (**61**) in CD_3OD

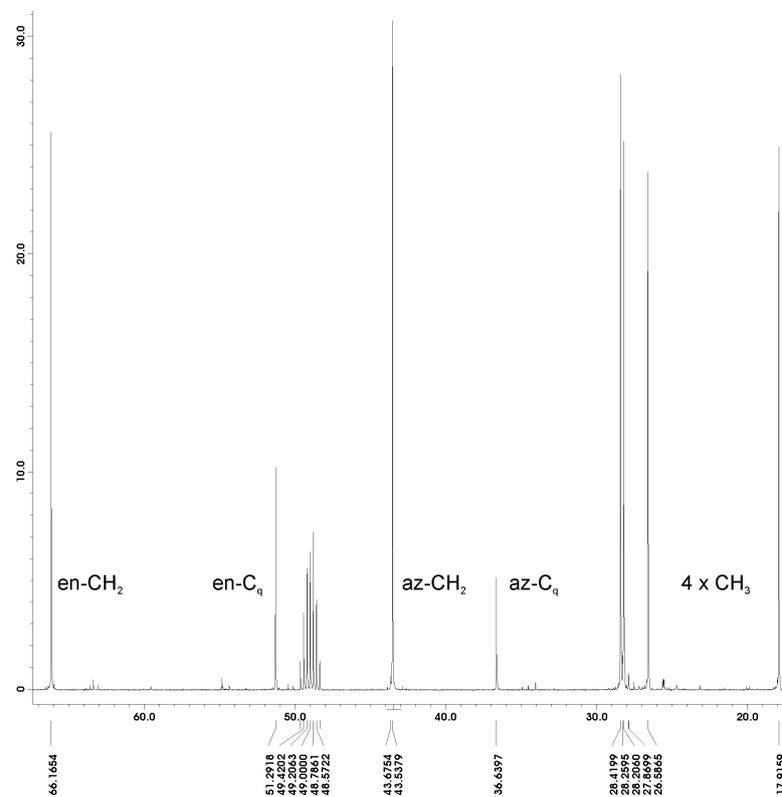


Abbildung 2.18 ^{13}C -NMR-Spektrum von *N*-(2-Amino-2-methylpropyl)-2,2-dimethylaziridin (**61**) in CD_3OD

Auch durch die Massenspektren von **60** und **61** konnte die Dimerisierung von **a** und **c** eindeutig belegt werden. Die Molekülpeaks und passende Zerfallsmuster werden in den Spektren beobachtet.

Inzwischen wurden die Liganden **60** und **61** von *Rödel* und *Hauss* zur komplexchemischen Umsetzung mit Übergangsmetallen eingesetzt. Es wurden die erwarteten Ergebnisse erhalten und die Komplexe auch durch Röntgenstrukturanalysen belegt.^[191, 192]

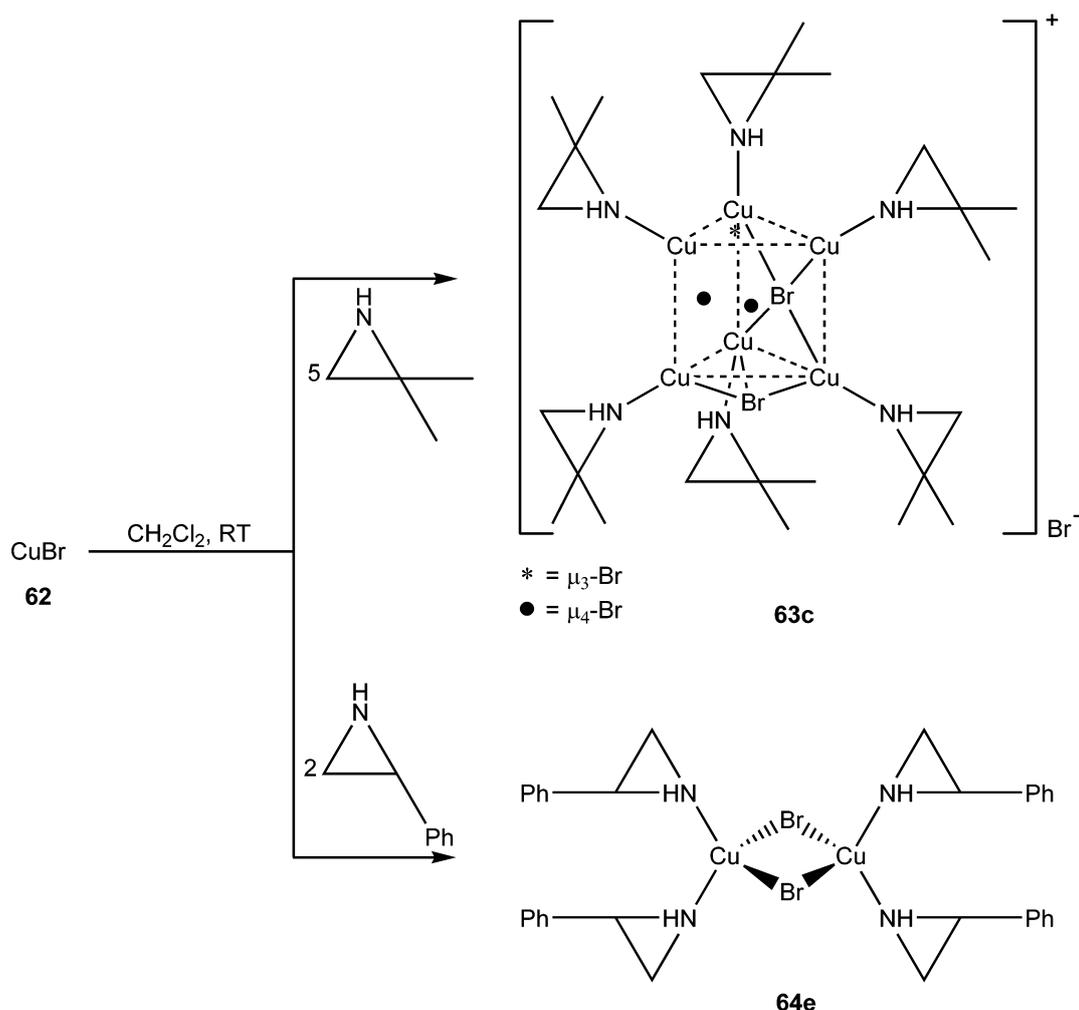
2.1.3 Darstellung von Aziridin-Kupfer(I)-Komplexen

Aziridin-Komplexe von Cu(I) sind bisher nicht literaturbekannt, lediglich die Synthese eines makrocyclischen Cu(I)/Cu(II)-Komplexes durch Oxidation von *N*-Methylaziridin zu Cyanid konnte von *Agnus et al.* beschrieben werden.^[193] Im folgenden konnten erstmals oligomere Aziridinkomplexe durch die Umsetzung mit CuBr hergestellt werden.

2.1.3.1 Oligomere Cu(I)-Komplexe:

[Cu₆Br₅(C₂H₂Me₂NH)₆]Br (**63c**) und [CuBr(C₂H₃PhNH)₂]₂ (**64e**)

Gemäß Schema 2.8 wird Kupfer(I)bromid (**62**) in 20 mL Dichlormethan suspendiert und mit 5 bzw. 2 Äquivalenten Aziridin versetzt. Kupfer(I)bromid (**62**) löst sich sofort und die farblose Lösung wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen bis zur Trockene erhält man in beiden Fällen farblose Pulver als Produkt.



Schema 2.8 Darstellung der oligomeren Cu(I)-Komplexe **63c** und **64e**

Beide Verbindungen **63c** und **64e** sind gut löslich in polaren Solventien wie Dichlormethan und Aceton, aber unlöslich in unpolaren wie *n*-Pentan und *n*-Hexan. Da es sich um Kupfer(I)-Verbindungen handelt, sind sie äußerst oxidations-, also luftempfindlich. Unter Argon sind die Feststoffe jedoch beliebig lange lagerbar.

2.1.3.2 Molekülstrukturen von **63c** und **64e**

Durch Eindiffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **63c** in Dichlormethan konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle mit kubischem Kristallsystem und der Raumgruppe $P6_3/m$, in Form von farblosen Plättchen, erhalten werden. Die Molekülstruktur von **63c** ist in Abbildung 2.19 dargestellt; ebenso sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben.

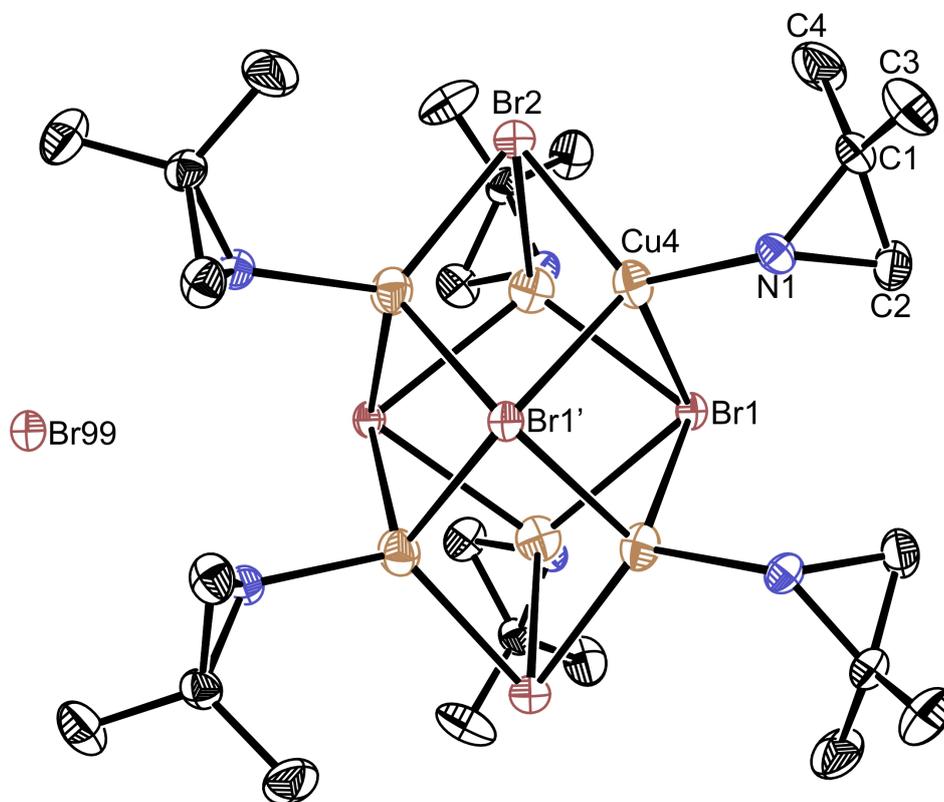


Abbildung 2.19 Molekülstruktur von **63c**

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Cu(4)–N(1) 1.995(3), Cu(4)–Br(1) 2.6094(7), Cu(4)–Br(1)' 2.5751(6), Cu(4)–Br(2) 2.4605(7), N(1)–C(2) 1.486(4), N(1)–C(1) 1.486(4), C(1)–C(2) 1.468(5).

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Br(1)–Cu(4)–Br(1)' 101.17(2), Br(1)–Cu(4)–Br(2) 107.64(2), Br(1)'–Cu(4)–Br(2) 108.74(2), Br(1)–Cu(4)–N(1) 106.22(8), Br(1)'–Cu(4)–N(1) 106.66(8), Br(2)–Cu(4)–N(1) 124.08(8), Cu(4)–Br(1)–Cu(4) 67.57(2), Cu(4)–Br(1)'–Cu(4) 67.57(2), Cu(4)–Br(1)–Cu(4) 73.73(3), Cu(4)–Br(1)'–Cu(4) 74.88(3), Cu(4)–Br(1)–Cu(4) 110.35(2), Cu(4)–Br(1)'–Cu(4) 110.35(2), Cu(4)–Br(2)–Cu(4) 71.73(2), N(1)–C(1)–C(2) 60.4(2), N(1)–C(2)–C(1) 60.4(2), C(1)–N(1)–C(2) 59.2(2).

Die sechs Kupferatome der zentrosymmetrischen Struktur sind in Form eines trigonalen Prismas angeordnet und werden durch drei μ_4 -Bromobrücken (über den drei Rechtecksflächen des Prismas) und zwei μ_3 -Bromatome (über den zwei Dreiecksflächen des Prismas) verbrückt. Die Cu...Cu-Abstände sind mit 288 bzw. 313 pm zu lang für Cu–Cu-Wechselwirkungen. Jedes Cu-Atom ist, wie für Cu(I)-Komplexe erwartet, verzerrt tetraedrisch von einem Stickstoffatom des Aziridinliganden, zwei μ_4 - und einem μ_3 -Bromoliganden umgeben. Von den Umgebungswinkeln am Cu weichen nur der Br(1)–Cu(4)–Br(1)'- (101.2°) und der Br(2)–Cu(4)–N(1)-Bindungswinkel (124.1°) stärker vom optimalen Tetraederwinkel ab. Die restlichen Winkel liegen im Bereich von 106.2° bis 108.7°.

Die Cu– μ_3 -Br-Bindungen (246 pm) sind im Vergleich zu den Cu– μ_4 -Br-Bindungen (258 / 261 pm) um 12 bzw. 15 pm kürzer. Trotzdem liegen die Bindungslängen ungefähr im Bereich für verbrückende Cu-Br-Bindungen.^[194, 195] Die Cu–N-Bindung ist mit einer Länge von 200 pm im Vergleich zu den meisten anderen Cu–N-Bindungen etwas kürzer.^[194, 195] Es sind aber auch Komplexe mit ähnlichen Cu–N-Bindungslängen literaturbekannt.^[196]

Die Bindungslängen (147 - 149 pm) und -winkel (59.2 - 60.4°) in den Aziridinringen stimmen gut mit denen des freien Aziridins überein.^[9]

Durch Eindiffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **64e** in Dichlormethan konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle mit triklinem Kristallsystem und der Raumgruppe *P*-1 in Form von farblosen Blöcken erhalten werden. Die Molekülstruktur von **64e** ist in Abbildung 2.20 dargestellt und ebenso sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben.

In der dimeren Struktur **64e** sind die beiden Kupferatome jeweils von zwei μ_2 -verbrückenden Bromatomen und zwei Stickstoffatomen der Aziridinliganden verzerrt tetraedrisch umgeben. Der Cu...Cu-Abstand ist mit 282 pm wieder zu lang für eine Cu–Cu-Bindung. Die tetraedrische Geometrie um die Kupferatome ist stark verzerrt. Vor allem die N–Cu–N- (143.9° / 145.0°) und die N–Cu–Br(2)-Bindungswinkel (89.8° - 98.2°) weichen stark vom optimalen Tetraederwinkel ab. Wie in Molekülstruktur **63c** (vgl. Abb. 2.19) sind die Cu–N-Bindungslängen (197 - 198 pm) etwas kurz im Vergleich zu den meisten anderen Cu–N-Bindungen.^[194, 195] Wie oben erwähnt sind jedoch auch Komplexe mit ähnlichen Cu–N-Bindungslängen bekannt.^[196] Die Cu–Br(1)-Bindungslängen (256 pm) liegen im erwarteten Bereich,^[194, 195] während die Cu–Br(2)-Bindungen mit 276 pm um 20 pm länger sind.

Die Bindungslängen (143 - 149 pm) und -winkel (58.8 - 61.6°) in den Aziridinringen von **64a** stimmen gut mit denen des freien Aziridins überein.^[9]

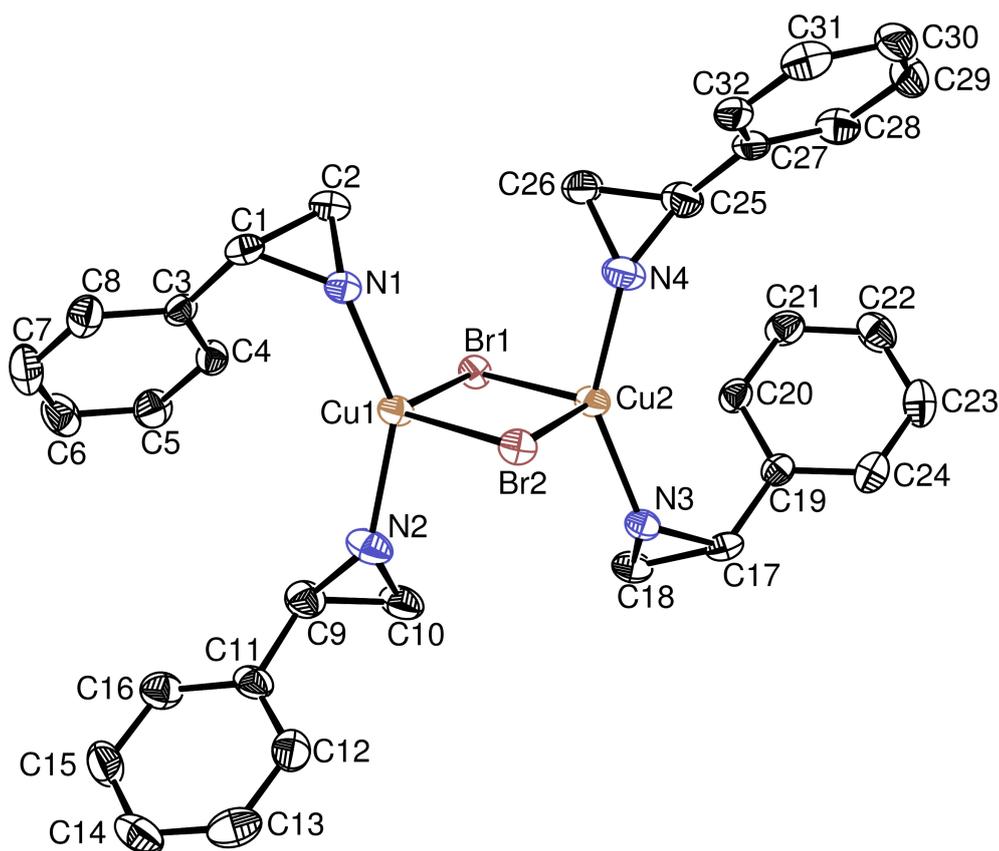


Abbildung 2.20 Molekülstruktur von **64e**

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Cu(1)–N(1) 1.984(3), Cu(1)–N(2) 1.981(3), Cu(2)–N(3) 1.977(3), Cu(2)–N(4) 1.971(3), Cu(1)–Br(1) 2.5549(9), Cu(1)–Br(2) 2.7590(11), Cu(2)–Br(1) 2.5588(10), Cu(2)–Br(2) 2.7629(9), N(1)–C(1) 1.500(5), N(1)–C(2) 1.480(5), N(2)–C(9) 1.443(5), N(2)–C(10) 1.471(6), N(3)–C(17) 1.487(5), N(3)–C(18) 1.471(5), N(4)–C(25) 1.448(5), N(4)–C(26) 1.463(5), C(1)–C(2) 1.492(6), C(9)–C(10) 1.431(7), C(17)–C(18) 1.472(6), C(25)–C(26) 1.434(6).

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N(1)–Cu(1)–N(2) 143.92(15), N(3)–Cu(2)–N(4) 145.01(14), N(1)–Cu(1)–Br(1) 103.69(10), N(1)–Cu(1)–Br(2) 98.17(10), N(2)–Cu(1)–Br(1) 104.26(11), N(2)–Cu(1)–Br(2) 89.68(12), N(3)–Cu(2)–Br(1) 104.34(10), N(3)–Cu(2)–Br(2) 97.47(10), N(4)–Cu(2)–Br(1) 103.08(11), N(4)–Cu(2)–Br(2) 89.82(12), Br(1)–Cu(1)–Br(2) 115.90(3), Br(1)–Cu(1)–Br(2) 115.63(3), Cu(1)–Br(1)–Cu(2) 66.99(2), Cu(1)–Br(2)–Cu(2) 61.47(2), N(1)–C(1)–C(2) 59.3(2), N(1)–C(2)–C(1) 60.6(2), N(2)–C(9)–C(10) 61.6(3), N(2)–C(10)–C(9) 59.6(3), N(3)–C(17)–C(18) 59.6(2), N(3)–C(18)–C(17) 60.7(2), N(4)–C(25)–C(26) 61.0(3), N(4)–C(26)–C(25) 60.0(3), C(1)–N(1)–C(2) 60.1(2), C(9)–N(2)–C(10) 58.8(3), C(17)–N(3)–C(18) 59.7(3), C(25)–N(4)–C(26) 59.0(3).

2.1.3.3 Spektroskopische Charakterisierung von **63c** und **64e**

Die Verbindungen **63c** und **64e** wurden durch ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

In den Tabellen 2.8 und 2.9 sind die ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Signale der Verbindungen **63c** und **64e** sowie der entsprechenden freien Aziridine **c** und **e**^[134, 147] aufgeführt.

Tabelle 2.8 ^1H -NMR-Daten [ppm] von **63c** und **64e** in CD_2Cl_2 sowie von **c** und **e** in CDCl_3

Vbdg.	δ	az-CH ₂	az-CH	NH	Me	Ph-CH
63c		1.67	–	2.49	1.40	–
64e		2.58	3.38	?	–	7.03-7.39
c		1.26	–	-0.33	0.96	–
e		1.77 / 2.17	2.98	0.74	–	7.28-7.39

In den ^1H -NMR-Spektren erhält man stark verbreiterte Signale, die aber gut den erhaltenen Strukturen zugeordnet werden können. Bis auf die Signale der aromatischen Protonen sind alle Signale um 0.40 - 2.82 ppm tieffeldverschoben im Vergleich zu den Signalen der freien Aziridine **c** und **e**. Durch die breiten Signale der Ringprotonen wird das NH-Signal von **64e** überlagert. Aus demselben Grund fallen die beiden Signale der Methylengruppe zusammen.

Auch in den ^{13}C -NMR-Spektren sind die Signale teilweise etwas verbreitert. Das Signal des quartären Kohlenstoffes von **63c** konnte nicht detektiert werden. Bis auf das aromatische, quartäre Kohlenstoff-Signal, das um 0.67 ppm leicht hochfeldverschoben ist, sind alle Signale um 0.17 - 3.32 ppm tieffeldverschoben.

Tabelle 2.9 ^{13}C -NMR-Daten [ppm] von **63c** und **64e** in CD_2Cl_2 sowie von **c** und **e** in CDCl_3

Vbdg	δ	az-CH ₂	az-CH	az-C _q	Me	Ph-CH	Ph-C _q
63c		36.92	–	?	25.90	–	–
64e		29.53	33.10	–	–	126.66 127.48 128.34	139.83
c		33.30	–	30.98	24.71	–	–
e		29.36	31.41	–	–	125.68 126.23 127.00	140.50

Die IR-Spektren von **63c** und **64e** sind vergleichbar mit denen anderer Aziridin-Komplexe.^[71] Die typische NH-Streckschwingung der Aziridine wird bei 3204 (**63c**) und 3231 cm^{-1} (**64e**) detektiert. Genauso werden die $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen zwischen 3084 und 2872 cm^{-1} und der Fingerprint-Bereich (1498 - 757 cm^{-1}) für Aziridine beobachtet.

In den Massenspektren konnten zwar die M^+ -Peaks beider Verbindungen **63c** und **64e** nicht detektiert werden, da es schwierig ist, luftempfindliche Substanzen mit hoher Molekülmasse zersetzungsfrei zu messen. Es konnten aber etliche Fragmentierungspeaks passend zugeordnet werden.

2.2 Reaktionen von Aziridinen mit metallorganischen Rhodium- und Iridiumverbindungen

Aziridin-Komplexe von Rhodium wurden erstmals von der Arbeitsgruppe um *Edwards* aus einfachen Rhodiumsalzen hergestellt.^[68, 69, 72] Weitere Aziridin-Rhodium-Komplexe konnten auch aus dimeren Ausgangsverbindungen dargestellt werden.^[94, 97, 197] *Alper et al.* synthetisierten β -Lactame aus Aziridinen über eine CO-Insertion, katalysiert durch Rhodium-komplexierte Dendrimere.^[198, 199] Über Aziridin-Komplexe von Iridium wurde bisher nur von *Beck et al.* berichtet,^[97] jedoch sind bisher keine Röntgenstrukturanalysen bekannt. Nachfolgend werden die Synthesen von neutralen und kationischen Aziridin-Komplexen von Rh(I/III) und Ir(I/III) mit unterschiedlichen Stöchiometrien beschrieben und die erhaltenen Verbindungen möglichst vollständig charakterisiert.

2.2.1 Umsetzungen von $[\text{MCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (M = Ir, Rh) mit Aziridinen unter Chlorosubstitution

Die Vaska-Verbindung $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ und der analoge Rhodium-Komplex $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ wurden erstmals 1961 bzw. 1957 dargestellt.^[200, 201] Röntgenstrukturanalysen gelangen erst viel später 1988 bzw. 1979.^[202, 203] Besonders charakteristisch für Vaska's Komplex ebenso wie für die analoge Rhodiumverbindung ist deren Neigung zur oxidativen Addition.^[204] Daher werden sie und auch deren Derivate oft als Katalysatoren für Hydrierungen und Hydroformylierungen von Alkenen^[205, 206] oder auch für intramolekulare Alkin-Alkin-Kupplungen mit CO-Insertion verwendet.^[207, 208] In den folgenden Kapiteln werden die zweistufige Synthese kationischer *Mono*-Aziridin-Komplexe über eine Triflatzwischenstufe beschrieben und die Produkte sowie Zwischenstufen charakterisiert.

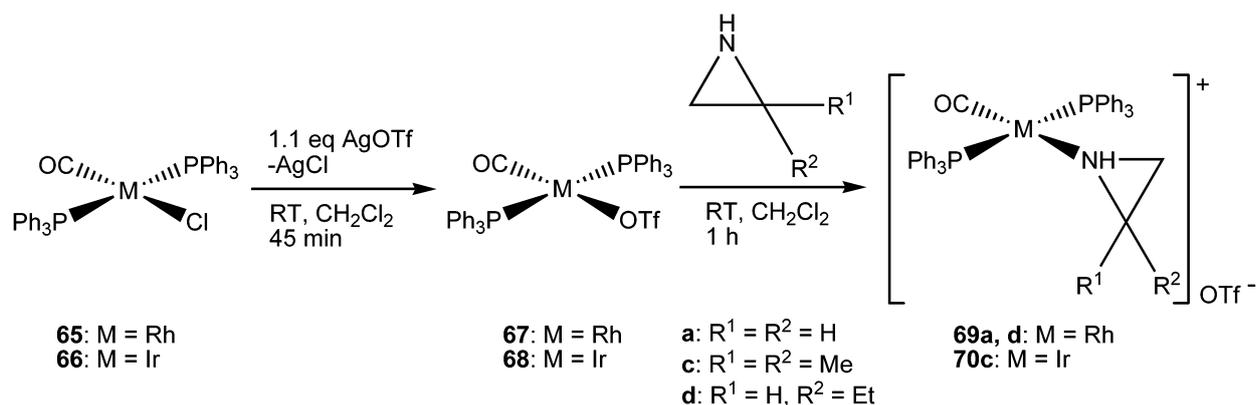
2.2.1.1 Darstellung kationischer *Mono*-Aziridin-Komplexe:

$[\text{Rh}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_3\text{EtNH})(\text{PPh}_3)_2]\text{OTf}$ (**69d**) und

$[\text{Ir}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2\text{Me}_2\text{NH})(\text{PPh}_3)_2]\text{OTf}$ (**70c**)

Durch Umsetzungen des entsprechenden Edukts $[\text{MCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (M = Rh: **65**, M = Ir: **66**) mit Silbertriflat wird zunächst der Chloroligand durch Triflat als guter Abgangsgruppe ersetzt und anschließend dieses durch Aziridin substituiert (Schema 2.9).

Die Verbindung $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})(\text{PPh}_3)_2]\text{OTf}$ (**69a**) wurde schon während der eigenen Diplomarbeit hergestellt und spektroskopisch charakterisiert,^[148] jedoch wurden erst später zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Auch die damals vermutete Zwischenstufe **67** wurde inzwischen ausführlich charakterisiert.



Schema 2.9 Darstellung der Triflato-*O*-Zwischenstufe **67** und der kationischen *Mono*-Aziridin-Komplexe **69a, d**, und **70c**

Die Verbindungen **67**, **69a, d** und **70c** sind gut löslich in polaren Lösemitteln wie Dichlormethan und Aceton. Dagegen sind sie unlöslich in unpolaren Solventien wie *n*-Pentan und *n*-Hexan. Sie sind luftempfindlich, aber unter Argon beliebig lange lagerbar. **70c** zersetzt sich allerdings unter Lichteinfluss.

2.2.1.2 Molekülstrukturen von **67**, **69a, d** und **70c**

Man erhält Einkristalle von **67** als gelbe Blöcke durch Verdampfen einer Lösung von **67** in Dichlormethan. Die Kristalle besitzen eine orthorhombische Elementarzelle und gehören der Raumgruppe *Pbca* an. In Abbildung 2.21 ist die Molekülstruktur von **67** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.10 angegeben.

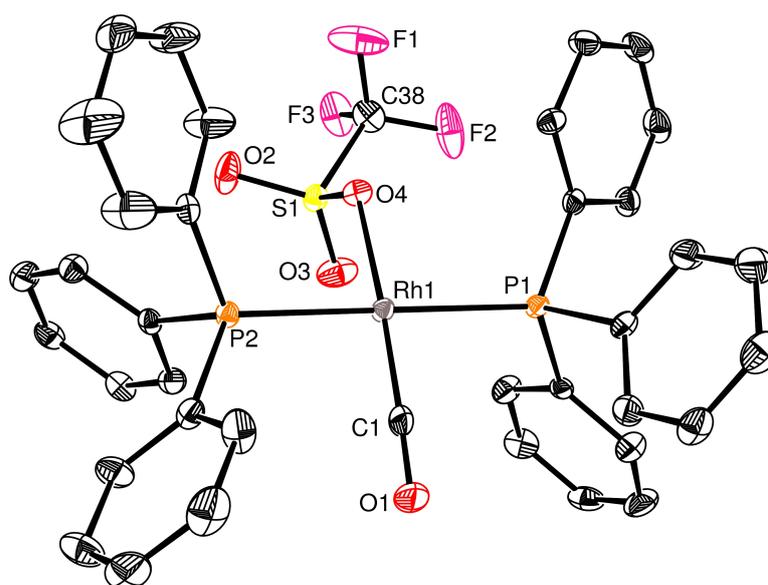


Abbildung 2.21 Molekülstruktur von **67**

Einkristalle von **69a** erhält man als gelbe Blöcke durch Verdampfen einer Lösung von **69a** in Dichlormethan. Die Kristalle besitzen eine trikline Elementarzelle und gehören der Raumgruppe $P-1$ an. In Abbildung 2.22 ist die Molekülstruktur von **69a** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.10 angegeben.

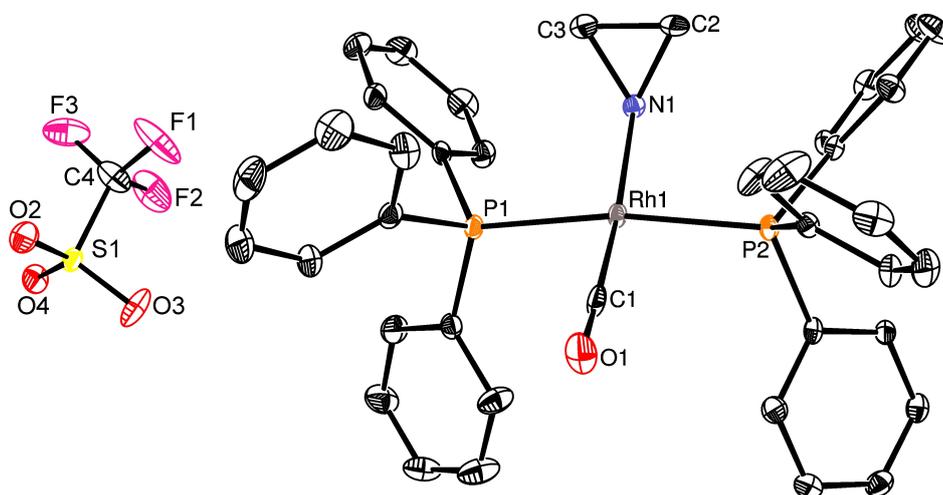


Abbildung 2.22 Molekülstruktur von **69a** (Dichlormethanmolekül ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt)

Einkristalle von **69d** werden als gelbe Stäbchen durch Eindiffundieren von n -Pentan in eine Lösung von **69d** in Dichlormethan erhalten. Die Kristalle besitzen eine trikline Elementarzelle und gehören der Raumgruppe $P1$ an. In Abbildung 2.23 ist die Molekülstruktur von **69d** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.10 angegeben.

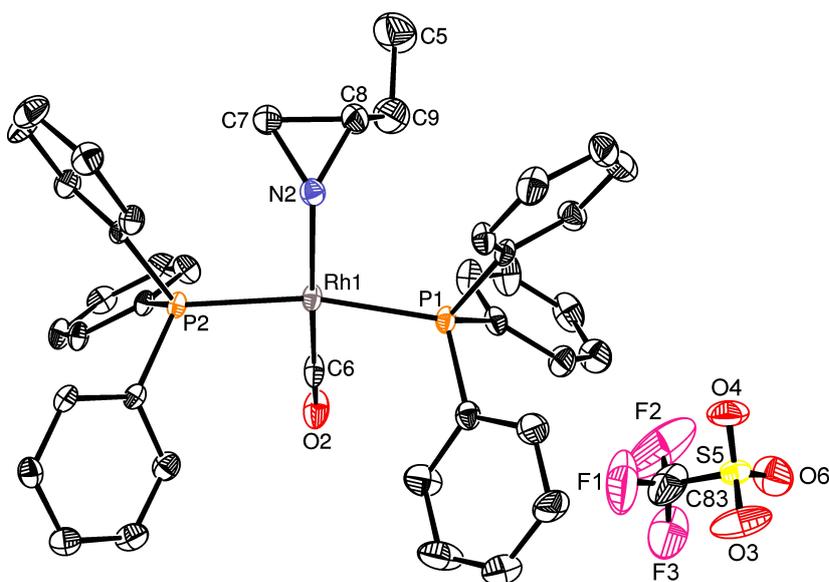


Abbildung 2.23 Molekülstruktur von **69d** (n -Pentanmolekül ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt)

Einkristalle der Verbindung **70c** erhält man als gelbe Stäbchen durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von **70c** in Dichlormethan. Die Kristalle besitzen eine triklin Elementarzelle und gehören der Raumgruppe *P*-1 an. In Abbildung 2.24 ist die Molekülstruktur von **70c** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.10 angegeben.

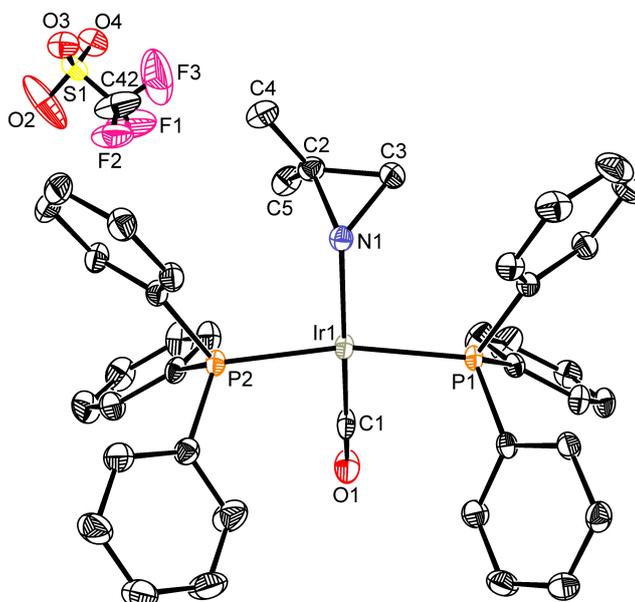


Abbildung 2.24 Molekülstruktur von **70c** (*n*-Pentanmolekül ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt)

Tabelle 2.10 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **67**, **69a**, **d** und **70c**

Verbindung	M–O/N	M–C	M–P	P–M–O/N	C–M–P	C–M–O/N	P–M–P
67	2.158(2)	1.780(4)	2.3452(9) 2.3455(9)	90.95(7) 92.22(7)	88.15(12) 89.31(12)	171.86(15)	174.73(3)
69a	2.100(3)	1.814(4)	2.3303(10) 2.3370(10)	91.65(8) 92.70(8)	88.73(12) 88.89(11)	168.98(18)	169.19(4)
69d	2.110(5)	1.806(7)	2.3380(17) 2.3389(17)	93.27(15) 93.92(15)	87.54(19) 87.85(19)	168.2(3)	166.12(6)
70c	2.128(3)	1.815(4)	2.3291(11) 2.3345(12)	93.44(9) 94.03(9)	87.53(12) 87.65(12)	168.37(16)	165.52(3)

Alle Verbindungen **67**, **69a**, **d** und **70c** besitzen eine leicht verzerrte, tetragonal-planare Anordnung. Dabei stehen die PPh₃-Liganden mit Winkeln zwischen 165.5° und 174.7° *trans* zueinander, ebenso wie der CO-Ligand zum entsprechenden O- oder N-Liganden (168.2° - 171.9°). Auch die restlichen Winkel am Metallzentrum (C–M–P: 87.5 - 89.3°; P–M–O/N: 91.0 - 94.0°) entsprechen einer quadratisch planaren Geometrie. Im Vergleich zu den Aziridin-Komplexen **69a**, **d** und **70c** entspricht der Triflat-Komplex **67** am ehesten der idealen Struktur. Die Rh–O-Bindung (216 pm) ist wie erwartet etwas länger als die M–N-Bindungen (210 - 213

pm). Die Längen der M–C- (178 - 182 pm) und der M–P-Bindungen (233 - 235 pm) liegen im üblichen Bereich und sind wie die o. g. Bindungswinkel vergleichbar mit denen ähnlicher Komplexe.^[209, 210, 211, 212, 213, 214] Im Triflatkomplex **67** stehen die Phenylgruppen der beiden PPh₃-Liganden eklyptisch zueinander, während sie in den Edukten **65**, **66**^[215, 202] und den Aziridin-Komplexen **69a**, **d** und **70c** gestaffelt angeordnet sind. Die Aziridinringe sind um 50.8 - 54.0° aus der Ebene, die durch die beiden Phosphoratome, dem Stickstoff- und dem Kohlenstoffatom des Carbonylliganden aufgespannt wird, abgewinkelt.

2.2.1.3 Spektroskopische Charakterisierung von **67**, **69d** und **70c**

Die Verbindungen **67**, **69d** und **70c** wurden durch ¹H- und ¹³C-NMR- sowie IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Die verschiedenen Signale im ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektrum von **67**, **69d** und **70c** sowie der Edukte **65** und **66** und der freien Aziridine **c** und **d** werden in den Tabellen 2.11, 2.12 und 2.13 aufgeführt.^[134, 147, 148]

Tabelle 2.11 ¹H-NMR-Daten [ppm] von **67**, **69d**, und **70c** in CD₂Cl₂ und von **65**, **66**, **c** und **d** in CDCl₃

Vbdg.	δ	az-CH ₂	az-CH	NH	Me	Et-CH ₂	Ph-CH
67	–	–	–	–	–	–	7.41-7.57 7.64-7.72
69d	0.83-1.64	0.83-1.64	1.74	0.23-0.36	0.55-0.69	–	7.44-7.71
70c	1.25-1.28 2.89-3.08	–	1.63	0.15 / 1.12 / 1.30 1.00 / 1.54 / 1.86	–	–	7.33-7.97
65	–	–	–	–	–	–	7.35-7.43 7.70-7.75
66	–	–	–	–	–	–	7.36-7.42 7.73-7.75
c	1.26	–	-0.33	0.96	–	–	–
d	1.09 / 1.51	1.72	-0.07	0.79	1.19	–	–

Im ¹H-NMR-Spektrum von **67** können die aromatischen Signale für die Triphenylphosphan-Liganden (7.41 - 7.72 ppm) detektiert werden, ebenso wie im ¹³C-NMR-Spektrum (128.68 - 134.50 ppm). Dort wird auch das quartäre Signal (120.13 ppm) für die CF₃-Gruppe des Triflatliganden beobachtet. Im ³¹P-NMR-Spektrum erhält man zwei Signale (28.67 / 32.67 ppm) für die nicht mehr äquivalenten PPh₃-Liganden in Form von Dubletts mit Kopplungskonstanten von 124.4 bzw. 125.6 Hz. Im selben Bereich liegen die Dublettsignale von **69d** (30.30 / 30.91 ppm) mit ähnlichen Kopplungskonstanten (129.0 / 130.0 Hz), während die beiden Singulett der Iridiumverbindung **70c** bei leicht höherem Feld erscheinen (24.80 / 25.26 ppm).

Tabelle 2.12 ^{13}C -NMR-Daten [ppm] von **67**, **69d** und **70c** in CD_2Cl_2 und von **65**, **66**, **c** und **d** in CDCl_3

Vbdg.	δ	az- CH_2	az- CH	az- C_q	Me	Et- CH_2	Ph- CH	Ph- C_q
67		–	–	–	–	–	128.68 129.43 130.94	134.50
69d		31.10 31.57	37.48 40.38	–	9.62 / 10.46	24.78 26.93	128.52- 132.06	134.16- 134.29
70c		26.31 27.63	–	41.50 43.91	20.53 / 22.02 24.07 / 26.05	–	128.00- 131.46	134.50- 135.06
65		–	–	–	–	–	128.28 130.25 133.09	134.89
66		–	–	–	–	–	128.21 130.40 132.45	135.00
c		33.30	–	30.98	24.71	–	–	–
d		27.12	31.38	–	11.17	24.47	–	–

Tabelle 2.13 ^{31}P -NMR-Daten [ppm] von **67**, **69d** und **70c** in CD_2Cl_2 und von **65** und **66** in CDCl_3

δ	Vbdg.	67	69d	70c	65	66
PPh_3		28.67 / 32.67	30.30 / 30.91	24.80 / 25.26	29.66	24.40

In den ^1H -NMR-Spektren von **69d** und **70c** sind die aromatischen Signale (7.33 - 7.97 ppm) kaum verschoben. Anders verhält es sich bei den Signalen der Aziridinringprotonen. Während die Signale der NH-Protonen beider Komplexe **69d** und **70c** um fast 2 ppm tieffeldverschoben detektiert werden, sind die Signale sowohl der endocyclischen als auch der exocyclischen Protonen von **69d** um bis zu 0.57 ppm hochfeldverschoben. Im Gegensatz dazu erscheinen die Signale der Iridiumverbindung **70c** etwas tieffeldverschoben. Derselbe Effekt wurde schon in der eigenen Diplomarbeit beobachtet. Die zu **70c** analoge Rhodiumverbindung zeigte im ^1H -NMR-Spektrum tieffeldverschobene Signale während bei den anderen ähnlichen Komplexen stets Hochfeldverschiebungen beobachtet wurden.^[148] Auch verhalten sich die Methylgruppen in **70c** nicht mehr äquivalent. Durch die Koordination besitzen sie unterschiedliche Umgebungen und ergeben verschiedene Signalgruppen, sowohl im ^1H -, als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum. Derselbe Effekt wurde auch bei den restlichen, in dieser Arbeit synthetisierten 2,2-Dimethylaziridin-Komplexen (**46c**, **49c**, **76**, **78c**, **79c**, **86c**, **87c** und **92c**) beobachtet. In den ^{13}C -NMR-Spektren ist kein eindeutiger Trend in den Verschiebungen auszumachen. Während die Signale für die exocyclischen Kohlenstoffatome kaum verschoben sind, sind die endocyclischen Signale von **69d** um bis zu 9 ppm tieffeldverschoben. Dies gilt auch für das quartäre Kohlenstoffatom von **70c** (12 ppm), während die Signale für die CH_2 -Gruppe um bis zu 6 ppm hochfeldverschoben sind.

In den ^{13}C -NMR-Spektren sind auch die „isomeren Signale“ gut zu erkennen, die auf Stereoisomerie zurückzuführen sind. Durch Koordination des Aziridin-Stickstoffs an das Metallzentrum kann der Wasserstoff nicht mehr frei „schwingen“; es entsteht ein chirales Zentrum, das je nach Stellung des Aziridinringes entweder *R*- oder *S*-Konfiguration besitzen kann.^[150]

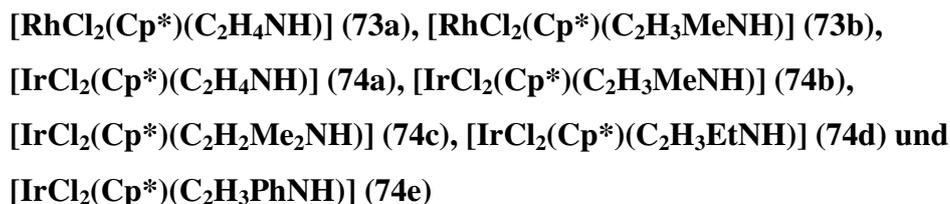
In den IR-Spektren von **67**, **69d** und **70c** werden starke Banden für die CO-Valenzschwingung relativ lagekonstant bei 1983 - 1991 cm^{-1} detektiert; sie sind somit im Vergleich zu denen der Edukte **65** (1965 cm^{-1}) und **66** (1954 cm^{-1}) zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dies kann auf die schlechtere σ -Donorfähigkeit von Aziridin- gegenüber Chloroliganden zurückgeführt werden. Ebenso können die symmetrischen und asymmetrischen Streck- und Deformationsschwingungen des Triflatmoleküls für die Verbindungen **67**, **69d** und **70c** beobachtet werden.^[157, 158, 159] 1287 - 1279 cm^{-1} (ν , asym., CF_3), 1254 - 1247 cm^{-1} (ν , sym., CF_3), 1163 - 1155 cm^{-1} (ν , asym., SO_3), 1031 - 1030 cm^{-1} (ν , sym., SO_3), 745 - 761 cm^{-1} (δ , sym., CF_3), 621 - 637 cm^{-1} (δ , sym., SO_3), 562 - 576 cm^{-1} (δ , asym., CF_3) und 497 - 517 cm^{-1} (δ , asym., SO_3). Die Aziridin-Absorptionen in den IR-Spektren von **69d** und **70c** sind vergleichbar mit denen anderer Aziridin-Komplexe.^[71] Bei 3223 cm^{-1} (**69d**) und 3209 cm^{-1} (**70c**) sind typische breite Banden für die N-H-Streckschwingung zu erkennen, genauso wie die Signale für die $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen bei 3055 - 2878 cm^{-1} . Auch die typischen Signale für die σ - und δ -Ringschwingungen im Fingerprint-Bereich für komplexierte Aziridine (1481 - 744 cm^{-1}) werden beobachtet.^[71]

Im Massenspektrum von **67** kann zwar der Molekülpeak nicht detektiert werden, jedoch das passende Fragmentierungsmuster, das aus der Abspaltung sowohl des Triflat- als auch des Carbonylliganden besteht. In den Massenspektren der kationischen Aziridin-Komplexe **69d** und **70c** werden die Molekülpeaks registriert, aber auch Signale für die Abspaltung des Aziridin- und Carbonylliganden. Das Massenspektrum von **70c** zeigt zusätzlich auch die Eliminierung eines PPh_3 -Liganden an.

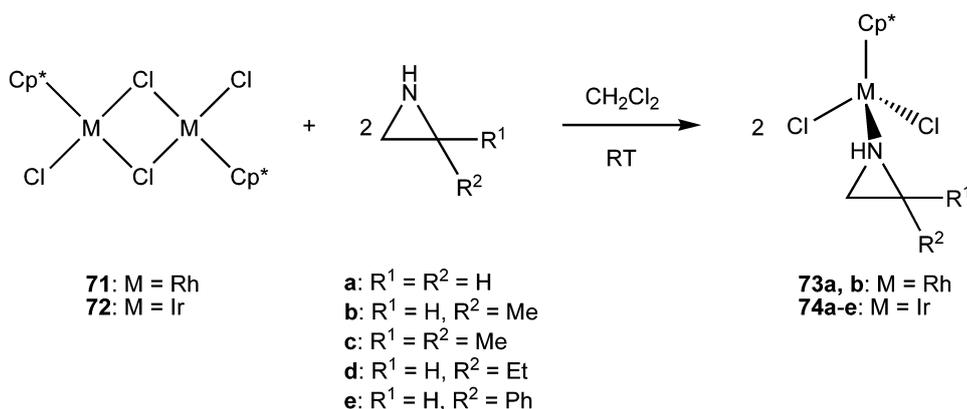
2.2.2 Nukleophile Spaltung der chlorverbrückten Dimere $[\text{MCl}_2(\text{Cp}^*)]_2$ (M = Ir, Rh) mit Aziridinen mit sukzessiver Chlorosubstitution

Ebenso wie der Vaska-Komplex (**65**)^[205, 206, 207, 208] werden auch die Dimere **71** und **72**,^[216, 217, 218, 219, 220] sowie etliche Rh- und Ir-Cp*-Komplexe^[221, 222, 223, 224, 225, 226, 227] als Katalysatoren in der organischen Synthese verwendet. Die nukleophile Spaltung halogenverbrückter Dimere ist eine beliebte Methode, um monomere Metallkomplexe darzustellen.^[82, 94, 97, 228] In den folgenden Kapiteln werden auf diese Art neutrale *Mono*-Aziridin-Komplexe (**73a, b** und **74a-e**) bzw. kationische *Bis*- (**75a, e, 76, 77, 78a-c, e** und **79a-d**) und *Tris*-Aziridin-Komplexe (**80a** und **81a**) dargestellt. Ausgehend von den *Bis*-Aziridin-Liganden können durch Substitution des Chloroliganden die *N*-(2-Aminoethyl)aziridin-Komplexe **82a** und **83a** dargestellt werden. Alle Verbindungen werden durch ¹H-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert.

2.2.2.1 Neutrale *Mono*-Aziridin-Komplexe:



Durch Spaltung der chlorverbrückten Dimere $[\text{MCl}_2(\text{Cp}^*)]_2$ (M = Rh: **71**, M = Ir: **72**) nach Zugabe von zwei Äquivalenten des entsprechenden Aziridins (**a-e**), können gemäß Schema 2.10 die neutralen *Mono*-Aziridin Komplexe **73a, b** und **74a-e** dargestellt werden.



Schema 2.10 Darstellung der neutralen *Mono*-Aziridin Komplexe **73a, b** und **74a-e**

Alle Verbindungen **73a, b** und **74a-e** sind gut löslich in polaren Lösemitteln wie Dichlormethan und Aceton. Dagegen sind sie unlöslich in unpolaren Solventien wie *n*-Pentan und *n*-Hexan. Zusätzlich sind sie unempfindlich gegen Luft und Wasser.

2.2.2.2 Molekülstrukturen von 73a, b und 74a-c, e

Man erhält dunkelorange blockförmige Kristalle der Verbindung **73a** durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von **73a** in Dichlormethan. Die Kristalle besitzen eine orthorhombische Elementarzelle und gehören der Raumgruppe $P2_12_12_1$ an. In Abbildung 2.25 ist die Molekülstruktur von **73a** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.14 angegeben.

Die Verbindung **73b** erhält man als rote blockförmige Kristalle durch Diffusion einer Lösung von **73b**. Die Kristalle besitzen eine orthorhombische Elementarzelle und gehören der Raumgruppe $P2_12_12_1$ an. In Abbildung 2.25 ist die Molekülstruktur von **73b** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.14 angegeben.

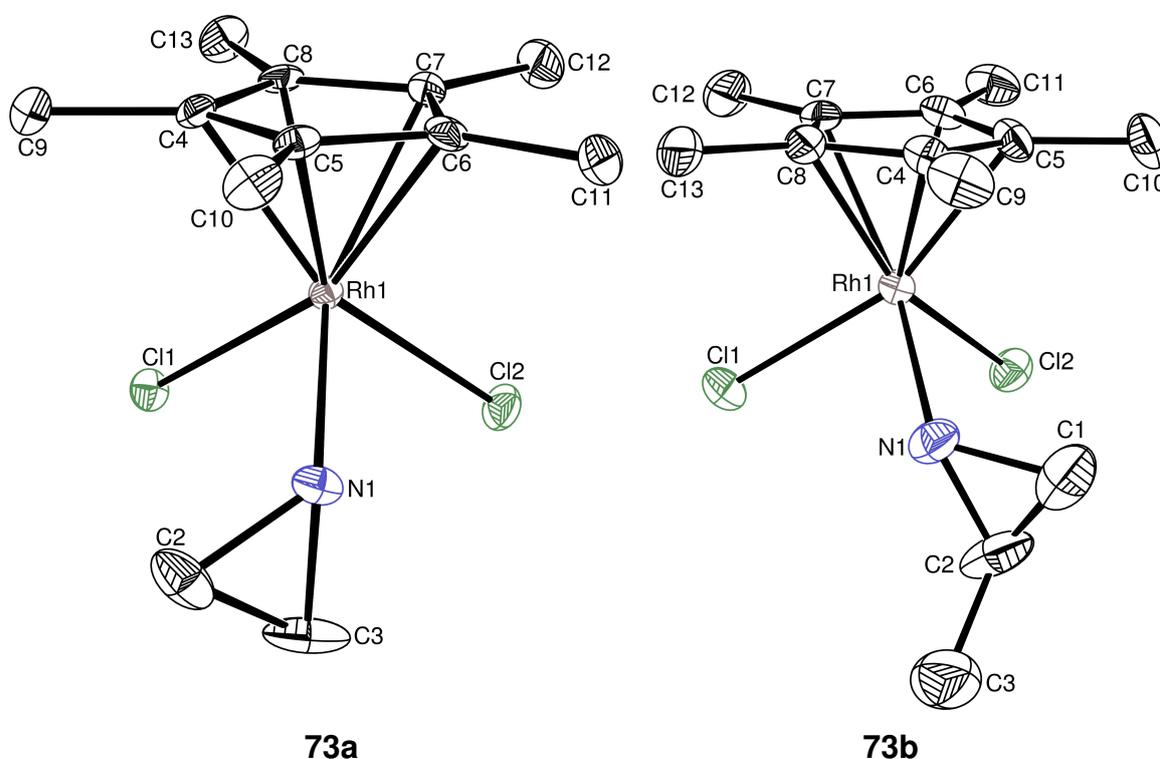


Abbildung 2.25 Molekülstrukturen von 73a und 73b

Sämtliche Einkristalle von **74a-c, e** wurden durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in die entsprechende Dichlormethanolösung erhalten. **74a, c, e** kristallisieren als gelbe Blöcke, **74b** als orangegelbe Stäbe. Die Kristalle von **74a, b** besitzen eine orthorhombische Elementarzelle und gehören der Raumgruppe $P2_12_12_1$, während die Kristalle von **74c, e** mit monoklinem Kristallsystem der Raumgruppe $P2_1/n$ angehören. In Abbildung 2.26 sind die Molekülstrukturen von **74a-c, e** dargestellt; ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.14 angegeben.

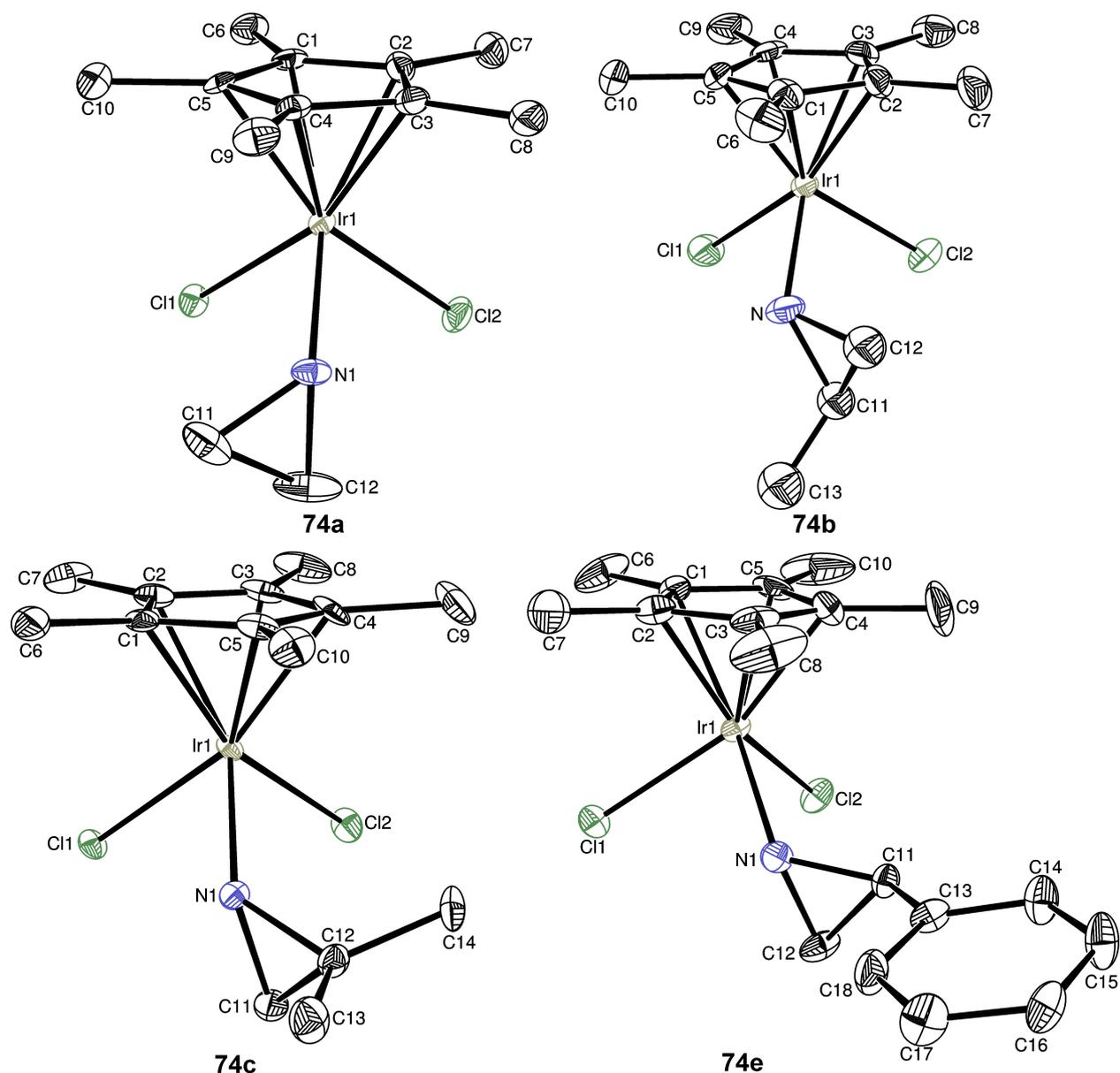


Abbildung 2.26 Molekülstrukturen von **74a-c, e** (fehlgeordnete Kohlenstoffatome des Aziridinliganden in **74b** sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt)

Tabelle 2.14 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **73a, b** und **74a-c, e**

Verbindung	M–N	M–Cl	Cl–M–N	Cl–M–Cl
73a	2.113(3)	2.4014(9) / 2.4384(8)	86.88(8) / 89.42(8)	91.81(3)
73b	2.120(4)	2.409(1) / 2.430(1)	86.7(1) / 89.9(1)	92.34(4)
74a	2.123(4)	2.401(1) / 2.436(1)	85.4(1) / 88.0(1)	89.40(5)
74b	2.116(5)	2.404(2) / 2.418(2)	84.8(2) / 88.7(2)	89.69(7)
74c	2.123(4)	2.412(1) / 2.429(1)	82.0(1) / 90.7(1)	87.14(6)
74e	2.146(1)	2.398(3) / 2.436(3)	84.3(3) / 88.2(3)	90.4(1)

Alle Verbindungen **73a**, **b** und **74a-c**, **e** weisen am Zentralatom eine verzerrte oktaedrische Geometrie auf. Dabei bildet der Cp*-Ligand üblicherweise eine Oktaederfläche und die beiden Chloroliganden spannen gemeinsam mit dem N-Atom des Aziridins die gegenüberliegende Fläche auf. Alle M–N- (211 - 215 pm) und M–Cl-Bindungen (240 - 244 pm) liegen im erwarteten Bereich. Auffallend ist, dass in allen Verbindungen der Aziridinligand zu einem Chloratom geneigt ist. Dadurch wird ein Cl–M–N-Winkel (88.0 - 90.7°) aufgeweitet, der andere (82.0 - 86.9°) verkleinert. Dabei ist die Aufweitung abhängig von der Substitution am Aziridinring. Somit kann die größte Differenz (7.7°) zwischen den Cl–M–N-Winkeln in Komplex **74c** mit dem in 2-Position zweifach substituierten Aziridinliganden **c** beobachtet werden. Auch die Cl–M–Cl-Winkel (87.1 - 92.3°) liegen im üblichen Bereich und sind, genauso wie die oben erwähnten Winkel und Bindungen, vergleichbar mit denen in ähnlichen Komplexen.^[229, 230, 231, 232]

2.2.2.3 Spektroskopische Charakterisierung von **73a**, **b** und **74a-e**

Die Verbindungen **73a**, **b** und **74a-e** wurden durch ¹H- und ¹³C-NMR- sowie IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

In Tabelle 2.15 und 2.16 sind die ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Signale der Komplexe **73a**, **b**, **74a-e** und der freien Aziridine **a-e** aufgeführt.^[134, 147, 148]

Tabelle 2.15 ¹H-NMR-Daten [ppm] von **73a**, **b**, **74a-e** in CD₂Cl₂ und von **a-e** in CDCl₃

Vbdg.	δ	az–CH ₂	az–CH	NH	Me	Et–CH ₂	Ph–CH
73a		1.54-1.59 / 1.84 1.96-2.00 / 2.34	–	2.46	–	–	–
73b		1.79 / 2.12	2.43	1.20	1.37	–	–
74a		2.18	–	4.37	–	–	–
74b		1.94 / 2.32	2.54-2.62	1.80	1.43	–	–
74c		1.76 / 1.87 2.17 / 2.44	–	2.15	1.28 / 1.35 1.47 / 1.56	–	–
74d		1.97 / 2.29	2.54	?	1.04	1.35-1.50	–
74e		2.63 / 2.78	3.68-3.73	2.08	–	–	7.34-7.40
a		1.37	–	-0.02	–	–	–
b		1.23 / 1.68	1.92	0.00	1.14	–	–
c		1.26	–	-0.33	0.96	–	–
d		1.09 / 1.51	1.72	-0.07	0.79	1.19	–
e		1.77 / 2.17	2.98	0.74	–	–	7.28-7.39

In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **73a**, **b** und **74a-e** werden die erwarteten Signale für die Aziridin- und Cp*-Liganden beobachtet. Bei Verbindung **74c** werden außerdem Signale eines Isomers detektiert. Dabei könnte es sich wieder um ein Stereoisomeres handeln, da bei der Koordination des Stickstoffs an das Metallzentrum ein chirales Zentrum entsteht.^[150] Auch die Umgebungen der Methylgruppen sind durch die Koordination nicht mehr äquivalent und man erhält zwei unterschiedliche Signale, wobei die Signale der zum Metall geneigten Methylgruppe bei etwas tieferem Feld detektiert werden.

In den ^1H -NMR-Spektren sind die Signale im Vergleich zu denen der freien Aziridine generell tieffeldverschoben. Dabei sind die Signale der N-Protonen am weitesten tieffeldverschoben (1.20 - 4.39 ppm), während die Signale der endocyclischen Ringprotonen (0.27 - 1.18 ppm) etwas weniger und die der exocyclischen Ringprotonen (0.06 - 0.37 ppm) kaum tieffeldverschoben sind. Das Signal für das N-ständige Proton von **74d** kann nicht eindeutig zugeordnet werden, da es von Signalen der Ringprotonen überlagert wird. Durch die Koordination des Stickstoffs ergeben sich zusätzliche Kopplungen der Ringprotonen zum NH-Proton. Die 3J -Kopplungskonstanten bewegen sich im Bereich von 5.0 bis 8.2 Hz. Dies entspricht der erwarteten Größenordnung ebenso wie die der 2J -Kopplung (1.2 Hz)^[149] in **74d**.

Tabelle 2.16 ^{13}C -NMR-Daten [ppm] von **73a**, **b**, **74a-e** in CD_2Cl_2 und von **a-e** in CDCl_3

Vbdg.	δ	az-CH ₂	az-CH	az-C _q	Me	Et-CH ₂	Ph-CH	Ph-C _q
73a	22.16	–	–	–	–	–	–	–
73b	29.71	31.80	–	19.26	–	–	–	–
74a	23.47	–	–	–	–	–	–	–
74b	31.12	33.36	–	19.40	–	–	–	–
74c	31.96 33.36	–	40.65 41.66	21.10 / 21.24 25.98 / 26.94	–	–	–	–
74d	30.07	38.56	–	11.12	27.13	–	–	–
74e	30.62	39.03	–	–	–	127.14 128.76 129.10	135.85	–
a	17.80	–	–	–	–	–	–	–
b	25.34	26.08	–	19.55	–	–	–	–
c	33.30	–	30.98	24.71	–	–	–	–
d	27.12	31.38	–	11.17	24.47	–	–	–
e	29.36	31.41	–	–	–	125.68 126.23 127.00	140.50	–

In den ^{13}C -NMR-Spektren von **73a**, **b** und **74a-e** verhält es sich ähnlich, da die Signale der Ringkohlenstoffe ebenfalls tieffeldverschoben sind. Dabei sind die Signale für die substituierten Kohlenstoffatome weit mehr verschoben (5.72 - 10.68 ppm) als die der CH_2 -Gruppen (-0.06 - 5.78 ppm). Im Gegensatz dazu beobachtet man kaum eine Verschiebung der exocyclischen Kohlenstoff-Signale, sie sind sogar teilweise leicht hochfeldverschoben.

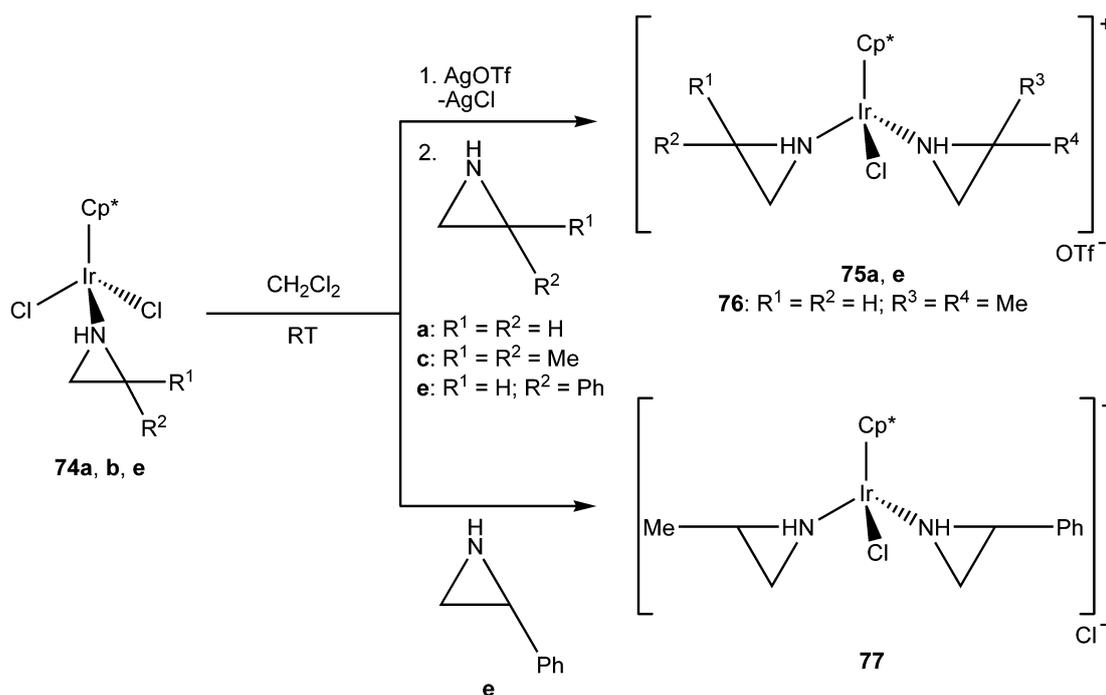
Die Absorptionen in den IR-Spektren der Komplexe **73a**, **b** und **74a-e** sind vergleichbar mit den Wellenzahlen ähnlicher Komplexe.^[71] Im erwarteten Bereich von 3226 bis 3184 cm^{-1} sind starke Banden für die N-H-Streckschwingung zu erkennen. Auch die Signale für die $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen (3091 - 2870 cm^{-1}) und die typischen Signale für die σ - und δ -Ringschwingungen im Fingerprint-Bereich für komplexierte Aziridine (1498 - 734 cm^{-1}) werden beobachtet.

Auch die Massenspektren belegen eindeutig die Bildung der *Mono*-Aziridin-Komplexe **73a**, **b** und **74a-e**. Bei allen Verbindungen konnte sowohl der Molekülpeak als auch die Abspaltung des Aziridinliganden und zumindest eines Chloroliganden im Fragmentierungsmuster beobachtet werden.

2.2.2.4 Kationische *Bis*-Aziridin-Komplexe:

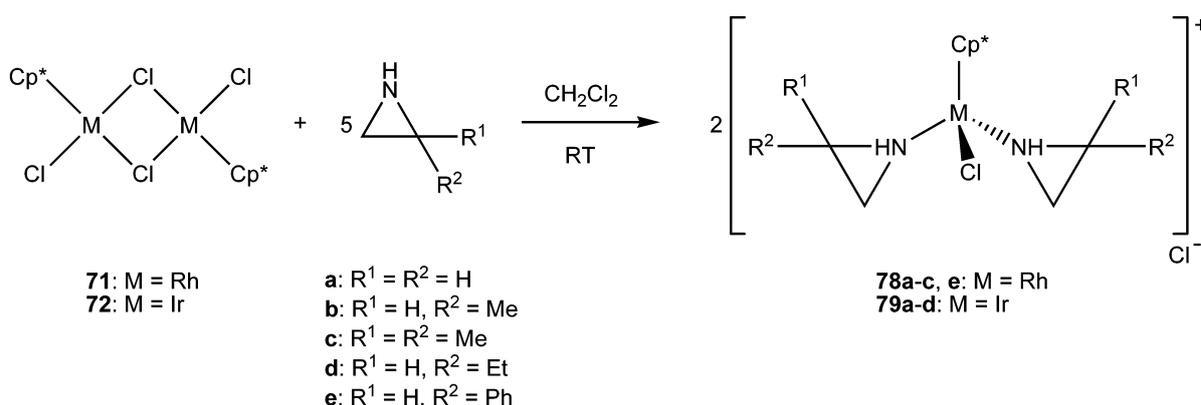
[IrCl(Cp*)(C₂H₄NH)₂]OTf (**75a**), [IrCl(Cp*)(C₂H₃PhNH)₂]OTf (**75e**),
 [IrCl(Cp*)(C₂H₄NH)(C₂H₂Me₂NH)]OTf (**76**),
 [IrCl(Cp*)(C₂H₃MeNH)(C₂H₃PhNH)]Cl (**77**), [RhCl(Cp*)(C₂H₄NH)₂]Cl (**78a**),
 [RhCl(Cp*)(C₂H₃MeNH)₂]Cl (**78b**), [RhCl(Cp*)(C₂H₂Me₂NH)₂]Cl (**78c**),
 [RhCl(Cp*)(C₂H₃PhNH)₂]Cl (**78e**), [IrCl(Cp*)(C₂H₄NH)₂]Cl (**79a**),
 [IrCl(Cp*)(C₂H₃MeNH)₂]Cl (**79b**), [IrCl(Cp*)(C₂H₂Me₂NH)₂]Cl (**79c**) und
 [IrCl(Cp*)(C₂H₃EtNH)₂]Cl (**79d**)

Die kationischen *Bis*-Aziridin-Komplexe **75a**, **e**, **76** und **77** wurden aus den entsprechenden *Mono*-Aziridin-Komplexen dargestellt. Dabei wurde für die Verbindungen **75a**, **e** und **76** der Chloroligand unnötigerweise über eine Triflatzwischenstufe substituiert. Da ein Chloroligand nur noch labil an das Metallzentrum gebunden ist, genügt auch die Zugabe des Aziridinliganden bei Raumtemperatur, um *Bis*-Aziridin-Komplexe zu erhalten. Durch diese Methode konnten auch erstmals *Bis*-Aziridin-Komplexe mit ungleichen, d. h. verschieden substituierten Aziridinen dargestellt werden (vgl. Schema 2.11).



Schema 2.11 Darstellung der kationischen *Bis*-Aziridin-Ir(III)-Komplexe **75a, e, 76** und **77**

Wie außerdem in Schema 2.12 dargestellt können ausgehend von den dimeren Edukten **71** und **72** ebenfalls analoge kationische *Bis*-Aziridin-Komplexe dargestellt werden. Nach Zugabe des entsprechenden Aziridins zu einer Dichlormethanolösung des dimeren Edukts erhält man nach Spaltung und Substitution des Chloroliganden die Komplexe **78a-c, e** und **79a-d**; sie enthalten als Anionen Chlorid-Ionen. Die homoleptischen *Bis*-Aziridin-Komplexe **75a** und **79a** unterscheiden sich lediglich im Anion.



Schema 2.12 Darstellung der kationischen *Bis*-Aziridin-Komplexe **78a-c, e** und **79a-d**

Die Verbindungen **75a, e, 76, 77, 78a-c, e** und **79a-d** sind gut löslich in polaren Lösemitteln wie Dichlormethan und Aceton. Dagegen sind sie unlöslich in unpolaren Solventien wie *n*-Pentan und *n*-Hexan. Zusätzlich sind sie unempfindlich gegen Luft und Wasser.

2.2.2.5 Molekülstrukturen von 78a, c, e, und 79a, c, d

Einkristalle der Verbindungen **78a, c, e** und **79d** erhält man durch langsames Verdampfen der entsprechenden Dichlormethanlösung, die von **79a, c** durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in die entsprechende Acetonlösung. Sie gehören entweder dem monoklinen (**78a, e** und **79d**) oder dem orthorhombischen (**78c** und **79a, c**) Kristallsystem an und kristallisieren in den Raumgruppen *C2/m* (**78a**), *Pbca* (**78c** und **79c**), *P2₁/c* (**78e** und **79d**) und *Pna2₁* (**79a**) als orange (**78a, c**) bzw. gelbe (**79c**) Blöcke, orange (**78e**) bzw. gelbe (**79a**) Plättchen oder gelbe Nadeln (**79d**). In Abbildung 2.27 und 2.28 sind die Molekülstrukturen von **78a, c, e** und **79a, c, d** dargestellt. Für **79a** wurde eine asymmetrische Einheit aus minimal unterschiedlichen Molekülstrukturen gefunden, die sich aber in ihren strukturellen Parametern so ähnlich sind, dass ihnen für die Diskussion der Molekülstruktur keine Bedeutung beigemessen wird. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der o. g. sind in Tabelle 2.17 angegeben.

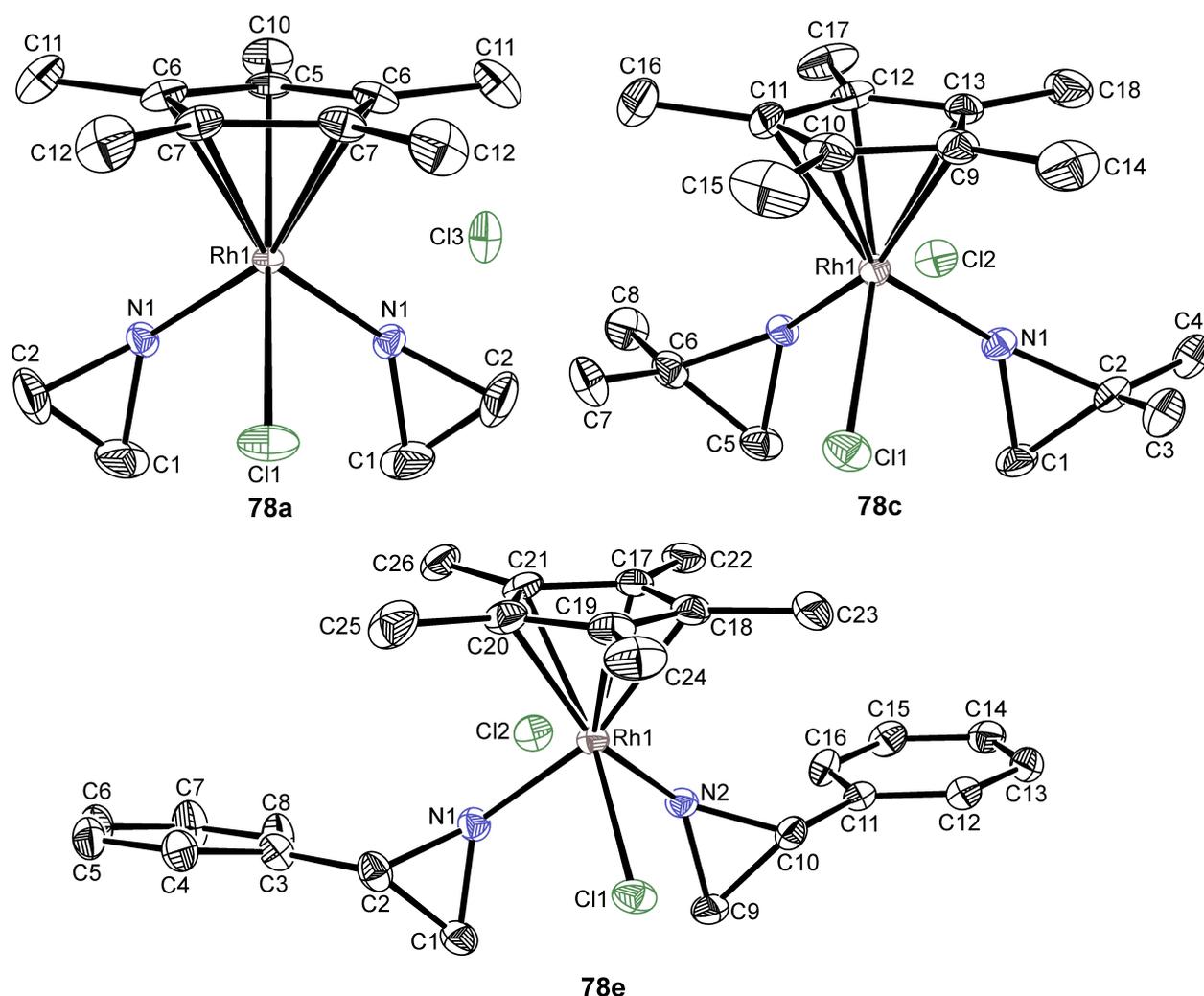
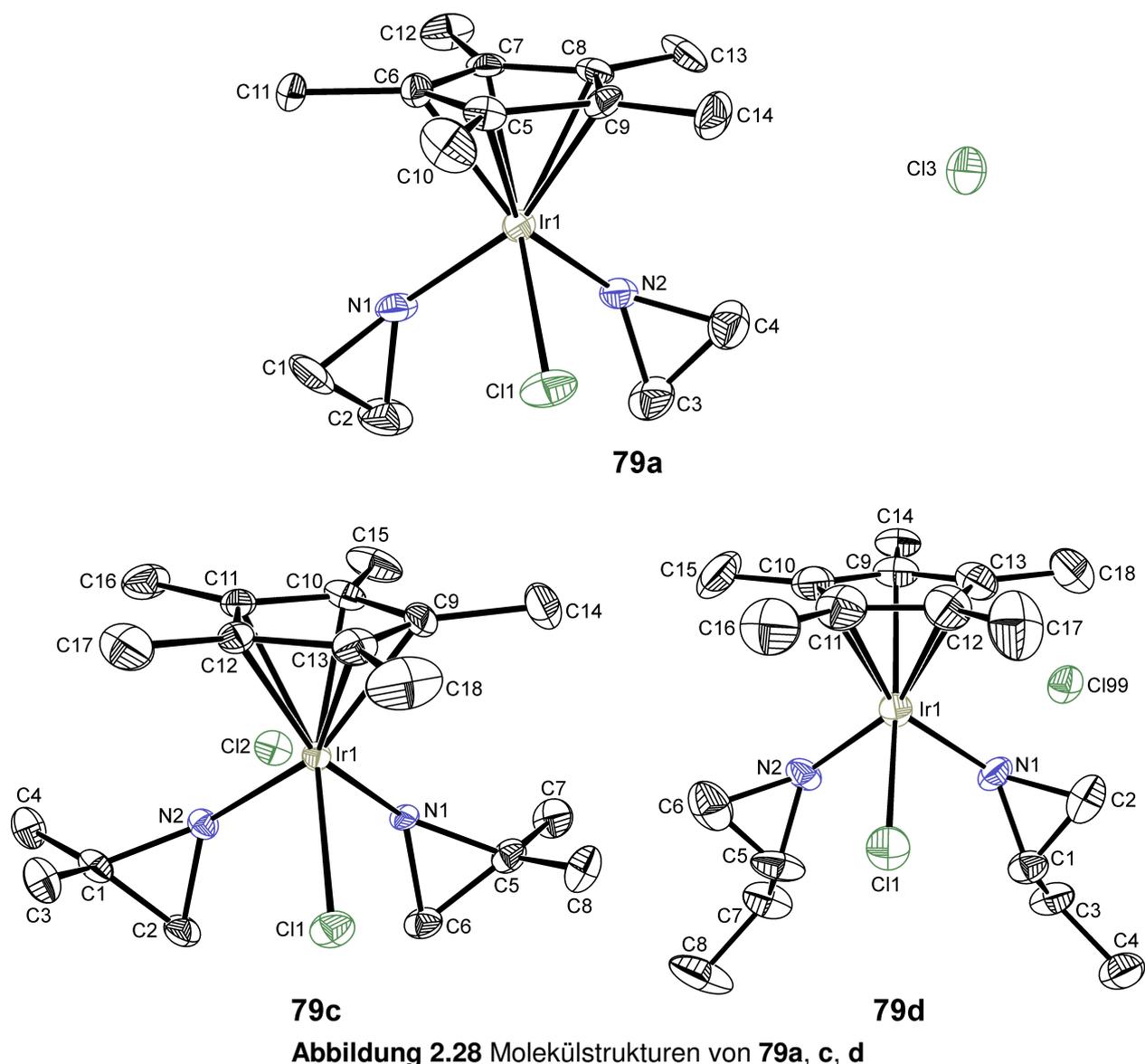


Abbildung 2.27 Molekülstrukturen von **78a, c, e** (zwei Dichlormethanmoleküle in **78a** sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt)


Tabelle 2.17 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **78a, c, e** und **79a, c, d**

Verbindung	M–N	M–Cl	Cl–M–N	N–M–N
78a	2.101(2)	2.396(1)	90.05(9)	87.2(1)
78c	2.126(2) / 2.140(2)	2.3998(9)	91.44(7) / 92.59(7)	78.76(9)
78e	2.122(2) / 2.127(2)	2.3895(8)	89.84(7) / 90.54(7)	80.87(9)
79a	2.119(8) / 2.125 (9)	2.405(3)	88.2(2) / 88.5(2)	86.4(3)
79c	2.130(3) / 2.141(3)	2.405(1)	89.7(1) / 91.06(9)	77.9(1)
79d	2.094(5) / 2.102(5)	2.419(2)	88.2(2) / 89.5(2)	86.6(2)

Die Rhodium- und Iridiumzentren von **78a, c, e** und **79a, c, d** weisen eine verzerrt oktaedrische Umgebung auf. Dabei wird eine Oktaederfläche von den beiden Stickstoffatomen der Aziridinliganden und dem Chloroligand aufgespannt, während die gegenüberliegende Fläche

durch den planaren Cp*-Ligand eingenommen wird. Der Rhodium-Komplex **78a** weist eine höhere Symmetrie auf, da durch C11, Rh1, C5 und C10 eine Spiegelebene verläuft. Die M–N- (209 - 214 pm) und M–Cl-Bindungslängen (239 - 242 pm) liegen unabhängig vom Metall im ähnlichen Bereich. Da beide Aziridinringe zum Chloroliganden geneigt sind, sind die N–M–N-Bindungswinkel (77.9 - 87.2°) im Vergleich zu den N–M–Cl-Winkel (88.2 - 92.6°) verkleinert. Die Differenz zwischen den Winkeln ist abhängig von der Substitution am Aziridinliganden. So ist der N–Ir–N-Winkel in Komplex **79a** lediglich um 1.8° bzw. 2.1° kleiner als der entsprechende N–Ir–Cl-Winkel. Dagegen sind die N–Rh–Cl-Winkel in Komplex **78c** um 12.7° bzw. 13.8° größer als der N–Rh–N-Winkel. Alle N–M–N- und N–M–Cl-Bindungswinkel liegen im erwarteten Bereich und sind wie die oben erwähnten Bindungslängen vergleichbar mit denen in ähnlichen Komplexen (vgl. Kap. 2.2.2.2).^[233, 234, 235, 236]

2.2.2.6 Spektroskopische Charakterisierung von **75a, e, 76, 77, 78a-c, e** und **79a-d**

Die Verbindungen **75a, e, 76, 77, 78a-c, e** und **79a-d** wurden durch ¹H- und ¹³C-NMR- sowie IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

In den Tabellen 2.18 und 2.19 sind die ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Signale der Verbindungen **75a, e, 76, 77, 78a-c, e, 79a-d** und der entsprechenden freien Aziridine **a-e** aufgeführt.^[134, 147, 148]

Ähnlich wie in den Komplexen **69d, 70c** (vgl. Kapitel 2.2.1.3) und **74c** (vgl. Kapitel 2.2.2.3) können auch hier in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **75e, 76, 77, 78b, e** und **79b, d** Signale von Stereoisomeren beobachtet werden. Durch die Koordination wird die Stickstoff-Inversion gehindert, wobei ein neues chirales Zentrum am Stickstoff entsteht, wenn ungleichmäßig substituierte Aziridine (**b-e**) als Liganden eingesetzt werden.^[150] Bei den *Bis*-(2,2-Dimethylaziridin)-komplexen **78c** und **79c** ist dies nicht zu beobachten. Ein Grund hierfür könnte die größere sterische Hinderung durch die doppelte Substitution am Aziridinring sein. Dadurch ist nur eine räumliche Ausrichtung stabiler und somit bevorzugt. Trotzdem werden in den Aziridin- und 2,2-Dimethylaziridin-Komplexen stets mehr Signale im Vergleich zu den freien Aziridinen beobachtet, da durch die Koordination die Protonen und die Kohlenstoffatome verschiedene Umgebungen besitzen.

Tabelle 2.18 ^1H -NMR-Daten [ppm] von **75a**, **e**, **76**, **77**, **78a-c**, **e**, **79a-d** in CD_2Cl_2 und von **a-e** in CDCl_3

Vbdg.	δ	az- CH_2	az- CH	NH	Me	Et- CH_2	Ph- CH
75a		1.77-1.83 1.86-1.95 2.38-2.52	–	3.81	–	–	–
75e		1.87 / 2.35 2.57 / 2.93	3.21 / 3.29	4.31	–	–	7.28-7.45
76		1.73-1.91 2.26-2.49	–	3.86 / 3.97	1.31 / 1.33 1.51 / 1.53	–	–
77		2.04-2.58 2.80-2.99	2.80-2.99 3.07-3.17	5.69 / 6.03	1.51-1.71	–	7.29-7.58
78a		1.63 1.75-1.79 1.99 / 2.34	–	4.81	–	–	–
78b		2.08-2.21	2.31-2.37 2.53-2.61	4.24 / 4.50 4.79	1.34-1.41 1.49-1.58	–	–
78c		1.71 / 1.88	–	4.92	1.36 / 1.55	–	–
78e		1.34-1.37 2.11-2.19 2.62-2.68	3.03-3.08	5.59	–	–	7.26-7.46 7.56-7.60
79a		1.69-1.81 2.29 / 2.45	–	5.27	–	–	–
79b		1.79-1.91 2.12-2.19 2.22-2.28	2.45-2.52 2.80-2.88	4.71 / 4.99	1.45-1.54	–	–
79c		1.76 / 2.17	–	5.41	1.28 / 1.55	–	–
79d		2.24-2.31 2.45-2.55	2.73-2.83	4.80 / 5.06	1.01-1.08	2.05-2.16	–
a		1.37	–	-0.02	–	–	–
b		1.23 / 1.68	1.92	0.00	1.14	–	–
c		1.26	–	-0.33	0.96	–	–
d		1.09 / 1.51	1.72	-0.07	0.79	1.19	–
e		1.77 / 2.17	2.98	0.74	–	–	7.28-7.39

In den ^1H -NMR-Spektren sind im Vergleich zu denen der freien Aziridine **a-e** fast alle Signale der Komplexe **75a**, **e**, **76**, **77**, **78a-c**, **e** und **79a-d** tieffeldverschoben. Lediglich die aromatischen Protonen-Signale in **75e**, **77** und **78e** sind lagekonstant, genauso wie eines der beiden isomeren Signale des CH-Ringprotons in **77**. In Verbindung **78e** ist sogar eines der Signale für die CH_2 -Gruppe um 0.41 ppm hochfeldverschoben. Alle anderen Signale sowohl der endocyclischen als auch der exocyclischen Aziridinringprotonen sind um 0.08 - 1.08 ppm tieffeldverschoben. Dagegen unterliegen die breiten Signale der N-ständigen Protonen eindeutig einer wesentlich stärkeren Tieffeldverschiebung, die im Bereich von 3.83 bis 5.74 ppm liegt. Neben den erwarteten Protonen-Kopplungen im Aziridinring treten durch die Koordination des Stickstoffs an das Metallzentrum auch Kopplungen zum NH-Proton auf. Alle Kopplungskonstanten liegen

im Bereich von 5.2 bis 8.4 Hz und somit im selben Bereich wie die anderer Aziridin-Komplexe (vgl. Kapitel 2.1.1.3 und 2.2.2.3).

Tabelle 2.19 ^{13}C -NMR-Daten [ppm] von **75a**, **e**, **76**, **77**, **78a-c**, **e**, **79a-d** in CD_2Cl_2 und von **a-e** in CDCl_3

Vbdg.	δ	az-CH ₂	az-CH	az-C _q	Me	Et-CH ₂	Ph-CH	Ph-C _q
75a		19.86 / 24.28	–	–	–	–	–	–
75e		29.44 / 29.95	40.74 / 40.90	–	–	–	126.18 / 126.23 127.16 / 128.69 128.87 / 129.13 129.22	135.65
76		19.56 / 19.82 23.46 / 24.28 32.36 / 32.38	–	40.79 40.85	20.53 / 21.07 25.67 / 25.89	–	–	–
77		25.88 / 26.23 29.40 / 29.71 30.09 / 31.28	28.20 / 28.46 33.87 / 34.26 41.17 / 41.54	–	17.12 / 17.29 18.62 / 18.75	–	126.29 / 127.42 128.28 / 128.31 128.55 / 129.09 129.12	136.56
78a		19.36 / 22.28	–	–	–	–	–	–
78b		26.14 / 26.29 28.68 / 28.76	29.35 / 29.87 32.14 / 32.52	–	17.40 / 17.51 18.90 / 18.97	–	–	–
78c		32.22 / 33.31	–	39.39	21.44 / 26.17	–	–	–
78e		29.73 / 29.98 31.54	35.64 / 39.45 39.89	–	–	–	126.22 / 127.22 128.16 / 128.50 129.98 / 129.11	137.13 137.30
79a		19.37 / 23.94	–	–	–	–	–	–
79b		26.04 / 26.21 31.29 / 31.77	28.46 / 28.58 33.86 / 34.25	–	17.13 / 17.25 18.59 / 18.69	–	–	–
79c		31.87	–	40.52	21.04 / 25.90	–	–	–
79d		25.33 / 25.44 30.36 / 30.69	34.06 / 34.30 39.40 / 39.79	–	10.74 / 10.79 11.16 / 11.40	24.74 24.79 26.34	–	–
a		17.80	–	–	–	–	–	–
b		25.34	26.08	–	19.55	–	–	–
c		33.30	–	30.98	24.71	–	–	–
d		27.12	31.38	–	11.17	24.47	–	–
e		29.36	31.41	–	–	–	125.68 126.23 127.00	140.50

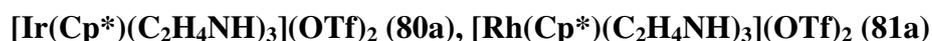
In den ^{13}C -NMR-Spektren sind im Vergleich zu den Signalen der freien Aziridine **a-e** Tieffeldverschiebungen für die der endocyclischen C-Atome zu beobachten. Nur die Signale der CH₂-Kohlenstoffatome von 2,2-Dimethylaziridin in den Komplexen **76**, **78c** und **79c** sind leicht hochfeldverschoben. Die Signale der CH- (2.12 - 10.13 ppm) und C_q-Atome (8.41 - 9.87 ppm) sind im Schnitt weiter tieffeldverschoben als die der CH₂-Gruppen (0.08 - 6.48 ppm). Die

exocyclischen Kohlenstoffsignale dagegen sind kaum verschoben, zum Teil sogar leicht hochfeldverschoben.

In den IR-Spektren von **75a**, **e**, **76**, **77**, **78a-c**, **e** und **79a-d** sind mittlere bis starke, breite Banden für die NH-Streckschwingungen im üblichen Bereich ($3253 - 3005 \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. Auch der Absorptionsbereich für die $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen ($3094 - 2718 \text{ cm}^{-1}$) und der typische Fingerprintbereich der Aziridine ($1491 - 746 \text{ cm}^{-1}$) sind vergleichbar mit denen ähnlicher Komplexe.^[71] In den Komplexen **75a**, **e** und **76**, die als Gegenion ein Trifluormethansulfonat-Anion aufweisen, werden auch Banden der symmetrischen CF_3^- ($757 - 764 \text{ cm}^{-1}$) bzw. SO_3^- -Deformationsschwingungen ($637 - 639 \text{ cm}^{-1}$) und der asymmetrischen CF_3^- ($575 - 577 \text{ cm}^{-1}$) bzw. SO_3^- -Deformationsschwingungen ($517 - 520 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet. Ebenso signifikant sind die Streckschwingungen von Triflat: $1291 - 1283 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}} \text{CF}_3$), $1257 - 1249 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{s}} \text{CF}_3$), $1166 - 1158 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}} \text{SO}_3$) und $1032 - 1029 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{s}} \text{SO}_3$).^[157, 158, 159]

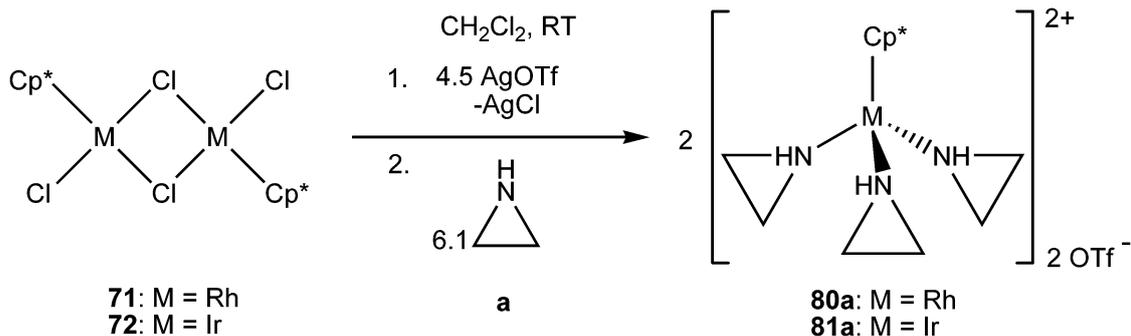
In den Massenspektren der Verbindungen **75a**, **e**, **76**, **77**, **78a-c**, **e** und **79a-d** werden stets die Molekülpeaks der intakten kationischen Komplexe gefunden. Das Fragmentierungsmuster wird durch sukzessive Abspaltung der Chloro- und Aziridinliganden bestimmt.

2.2.2.7 Kationische *Tris*-Aziridin-Komplexe:



Zur Darstellung der *Tris*-Aziridin-Komplexen **80a** und **81a** sind prinzipiell zwei Reaktionswege möglich: Einmal ausgehend von den dimeren Edukten **71** und **72** (vgl. Schema 2.13) und zweitens von den *Bis*-Aziridin-Komplexen **78a** und **79a**. Wurden **78a** und **79a** als Edukte tatsächlich eingesetzt, erhält man aber die *N*-(2-Aminoethyl)aziridin-Aziridin-Komplexe **82a** und **83a** (vgl. Kapitel 2.2.2.10).

Die Dimeren **71** und **72** werden mit 4.5 Äquivalenten Silbertriflat umgesetzt, um alle Chloroliganden als Silberchlorid auszufällen. Anschließend wird durch Zugabe von 6.1 Äquivalenten Aziridin (**a**) das Triflat verdrängt und man erhält die *Tris*-Aziridinkomplexe **80a** und **81a** als schwach gelbes bzw. gelbes Pulver (Schema 2.13).



Schema 2.13 Darstellung der *Tris*-Aziridin-Komplexe **80a** und **81a**

Die Verbindungen **80a** und **81a** sind löslich in polaren Lösemitteln wie Aceton und Dichlormethan, und unlöslich in unpolaren Lösemitteln wie *n*-Heptan oder *n*-Pentan. Unter Argon sind die Verbindungen beliebig lange lagerbar.

2.2.2.8 Molekülstrukturen von **80a** und **81a**

Durch Eindiffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **80a** bzw. **81a** in Aceton erhält man für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Beide Verbindungen kristallisieren als gelbe Blöcke und mit monokliner Elementarzelle. **80a** gehört der Raumgruppe $P2_1/n$ an, **81a** der Raumgruppe $P2_1/c$. In Abbildung 2.29 sind sowohl die Molekülstrukturen von **80a** und **81a** dargestellt, als auch ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben.

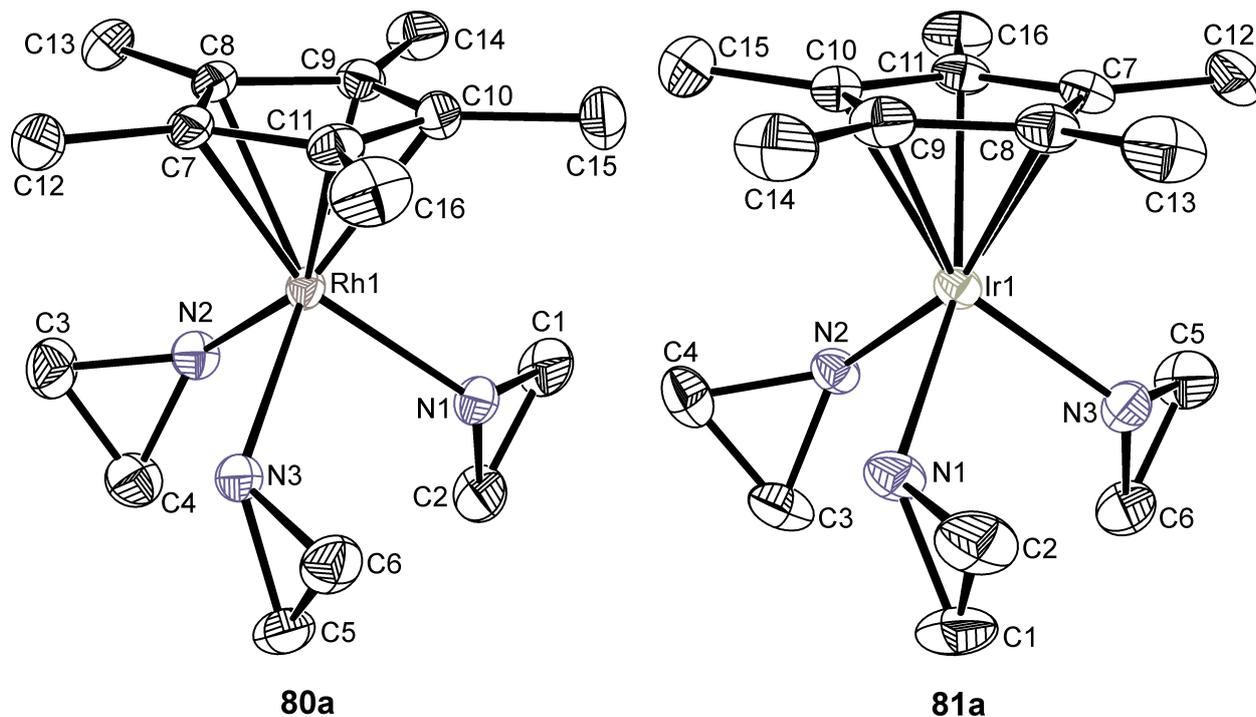


Abbildung 2.29 Molekülstrukturen von **80a** und **81a** (Acetonmoleküle und Triflatanionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **80a**: Rh(1)–N(1) 2.128(4), Rh(1)–N(2) 2.118(4), Rh(1)–N(3) 2.137(4), N(1)–C(1) 1.474(6), N(1)–C(2) 1.485(6), C(1)–C(2) 1.466(8), N(2)–C(3) 1.471(6), N(2)–C(4) 1.468(6), C(3)–C(4) 1.435(8), N(3)–C(5) 1.485(6), N(3)–C(6) 1.478(6), C(5)–C(6) 1.451(8).

Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **80a**: N(1)–Rh(1)–N(2) 89.05(15), N(1)–Rh(1)–N(3) 88.40(14), N(2)–Rh(1)–N(3) 89.73(15), N(1)–C(1)–C(2) 60.7(3), N(1)–C(2)–C(1) 59.9(3), C(1)–N(1)–C(2) 59.4(3), N(2)–C(3)–C(4) 60.7(3), N(2)–C(4)–C(3) 60.9(3), C(3)–N(2)–C(4) 58.5(3), N(3)–C(5)–C(6) 60.4(3), N(3)–C(6)–C(5) 60.9(3), C(5)–N(3)–C(6) 58.7(3).

Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **81a**: Ir(1)–N(1) 2.134(4), Ir(1)–N(2) 2.142(4), Ir(1)–N(3) 2.118(4), N(1)–C(1) 1.476(7), N(1)–C(2) 1.468(7), C(1)–C(2) 1.461(9), N(2)–C(3) 1.481(7), N(2)–C(4) 1.478(3), C(3)–C(4) 1.460(9), N(3)–C(5) 1.471(7), N(3)–C(6) 1.482(7), C(5)–C(6) 1.446(9).

Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **81a**: N(1)–Ir(1)–N(2) 87.01(17), N(1)–Ir(1)–N(3) 87.85(16), N(2)–Ir(1)–N(3) 88.21(17), N(1)–C(1)–C(2) 60.0(4), N(1)–C(2)–C(1) 60.5(4), C(1)–N(1)–C(2) 59.5(4), N(2)–C(3)–C(4) 60.4(3), N(2)–C(4)–C(3) 60.5(4), C(3)–N(2)–C(4) 59.1(4), N(3)–C(5)–C(6) 61.1(4), N(3)–C(6)–C(5) 60.3(4), C(5)–N(3)–C(6) 58.6(4).

Die Metallzentren von **80a** und **81a** sind verzerrt oktaedrisch umgeben. Dabei spannen die drei Stickstoffatome der Aziridinliganden eine Oktaederfläche auf, während der Cp*-Ligand die gegenüberliegende Fläche besetzt. Im Gegensatz zu den *Mono-* und *Bis-*Aziridin-Cp*-Komplexen **73a, b, 74a-c, e, 78a, c, e** und **79a, c, d** koordinieren neben dem Cp*-Liganden nur Aziridinliganden, die alle in die gleiche Richtung abgewinkelt sind. So erhält man in beiden Komplexen annähernd gleich große N–M–N-Winkel: 88.4 - 89.1° (**80a**) bzw. 87.0 - 88.2° (**81a**). Auch die M–N-Bindungslängen von 212 - 214 pm liegen im üblichen Bereich (vgl. Tabellen 2.10, 2.14, 2.17, 2.25 und Abbildung 2.30). Die Bindungswinkel (58.5 - 61.1°) und -längen (144 - 149 pm) im Aziridinring selbst sind gut vergleichbar mit denen des freien Aziridins im festen Zustand.^[9] Auch die restlichen Bindungslängen und -winkel stimmen gut mit denen ähnlicher Komplexe überein.^[237, 238, 239, 240]

2.2.2.9 Spektroskopische Charakterisierung von **80a** und **81a**

Die Verbindungen **80a** und **81a** wurden durch ¹H- und ¹³C-NMR- sowie IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

In Tabelle 2.20 sind die ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Signale der Komplexe **80a** und **81a** und des freien Aziridins **a** aufgeführt.^[134]

Tabelle 2.20 ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten [ppm] von **80a**, **81a** in CD_2Cl_2 und von **a** in CDCl_3

Vbdg.	δ	az- CH_2 (^1H)	NH	az- CH_2 (^{13}C)
80a		1.76 / 2.33	3.91	22.99
81a		1.95 / 2.54	3.82	24.93
a		1.37	-0.02	17.80

Man erhält für die **80a** und **81a** übersichtliche ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. In den ^1H -NMR-Spektren liefern die Aziridin-Protonen zwei Signale. Diese sind im Vergleich zum Signal des freien Aziridins um 0.39 bzw. 0.96 ppm (**80a**) und 0.58 bzw. 1.17 ppm (**81a**) zu tieferem Feld verschoben. Noch mehr tieffeldverschoben sind die breiten Signale der NH-Gruppen (3.93 / 3.84 ppm). Die Kopplungskonstanten im Aziridinring betragen zwischen 4.7 und 7.4 Hz und liegen somit im erwarteten Bereich (vgl. Kopplungskonstanten der oben besprochenen Aziridin-Komplexe).^[149] Auch in den ^{13}C -NMR-Spektren sind die Signale der Aziridin-C-Atome um 5.19 bzw. 7.13 ppm tieffeldverschoben.

In den IR-Spektren werden die typischen Signale der NH-Streckschwingung bei 3236 (**80a**) bzw. 3229 cm^{-1} (**81a**) und der obligatorische Fingerprintbereich des Aziridins (1454 - 758 cm^{-1}) beobachtet.^[71] Nur die Absorptionen der Streckschwingungen der Alkylgruppen sind zu schwach, um sie eindeutig zuzuordnen. Dagegen können die intensiven Streck- und Deformationsschwingungen der Triflatanionen^[157, 158, 159] eindeutig zugeordnet werden und sind in Tabelle 2.21 aufgeführt.

Tabelle 2.21 IR-Daten [cm^{-1}] der Streck- und Deformationsschwingungen der Triflatanionen von **80a** und **81a**

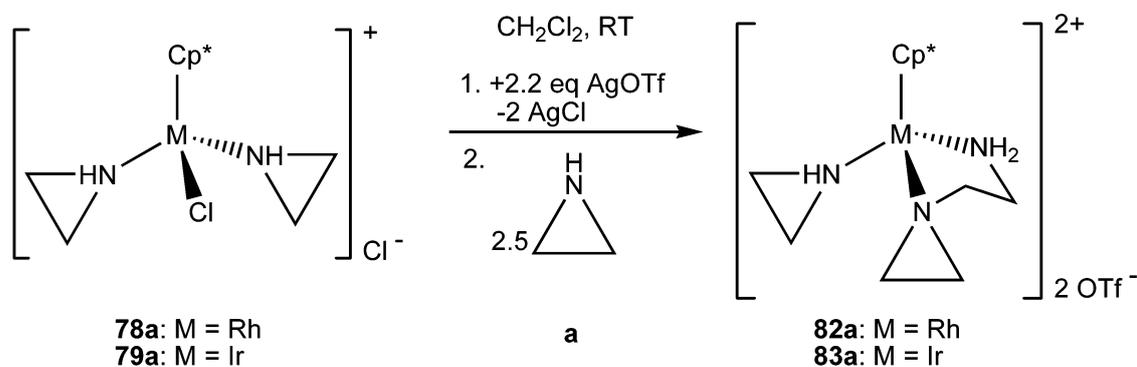
Vbdg.	asym.	sym.	asym.	sym.	sym.	sym.	asym.	asym.
	$\nu(\text{CF}_3)$	$\nu(\text{CF}_3)$	$\nu(\text{SO}_3)$	$\nu(\text{SO}_3)$	$\delta(\text{CF}_3)$	$\delta(\text{SO}_3)$	$\delta(\text{CF}_3)$	$\delta(\text{SO}_3)$
80a	1258	1229	1166	1029	761	638	575	518
81a	1256	1226	1162	1030	758	638	575	519

Die Massenspektren von **80a** und **81a** zeigen jeweils den Peak für das Komplex-Kation plus einem Triflatanion. Im Fragmentierungsmuster werden die Peaks für die stufenweise Abspaltung aller drei Aziridinliganden beobachtet. Der Molekül-Peak nur für die intakten Komplex-Kationen wird überraschenderweise nicht detektiert. Dies ist wieder ein Beweis, dass das Triflatanion kein „innocent ligand“ ist.

2.2.2.10 Darstellung kationischer *N*-(2-Aminoethyl)aziridin-Aziridin-Komplexe:



Ganz im Gegensatz zur Darstellung der *Tris*-Aziridin-Komplexe **80a** und **81a** (vgl. Kapitel 2.2.2.7) reagieren die *Bis*-Aziridin-Komplexe **78a** und **79a** nach Aziridin-Zugabe nicht analog, sondern zu den *N*-(2-Aminoethyl)aziridin-Aziridin-Komplexen **82a** und **83a**. Dabei werden die in Dichlormethan gelösten *Bis*-Aziridin-Komplexe **78a** und **79a** mit 2.2 Äquivalenten Silbertriflat versetzt und nach Abtrennung des Silberchlorids mit einem Überschuß (2.5 Äquivalente) an Aziridin (**a**) versetzt. Das Produkt fällt als schwach gelbes (**82a**) bzw. farbloses (**83a**) Pulver aus (Schema 2.14). Offensichtlich kommt es nach dem nukleophilen Angriff des dritten Aziridins zur Ringöffnung und Stabilisierung des „dimerisierten“ Aziridins am Komplex.



Schema 2.14 Darstellung der *N*-(2-Aminoethyl)aziridin-Aziridin-Komplexe **82a** und **83a**

Die Komplexe **82a** und **83a** sind gut löslich in polaren Lösemitteln wie Aceton oder Methanol und unlöslich in unpolaren wie *n*-Pentan oder *n*-Hexan. Unter Argonatmosphäre sind sie beliebig lange lagerbar.

2.2.2.11 Molekülstrukturen von **82a** und **83a**

Durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von **82a** bzw. **83a** in Aceton konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. **82a** kristallisierte in Form von gelben Blöcken mit monokliner Elementarzelle und gehört der Raumgruppe $P2_1/c$ an, **83a** dagegen in farblosen Plättchen mit orthorhombischer Elementarzelle und der Raumgruppe $P2_12_12_1$. In Abbildung 2.30 sind die Molekülstrukturen von **82a** und **83a** dargestellt und ihre ausgewählten Bindungslängen und -winkel angegeben.

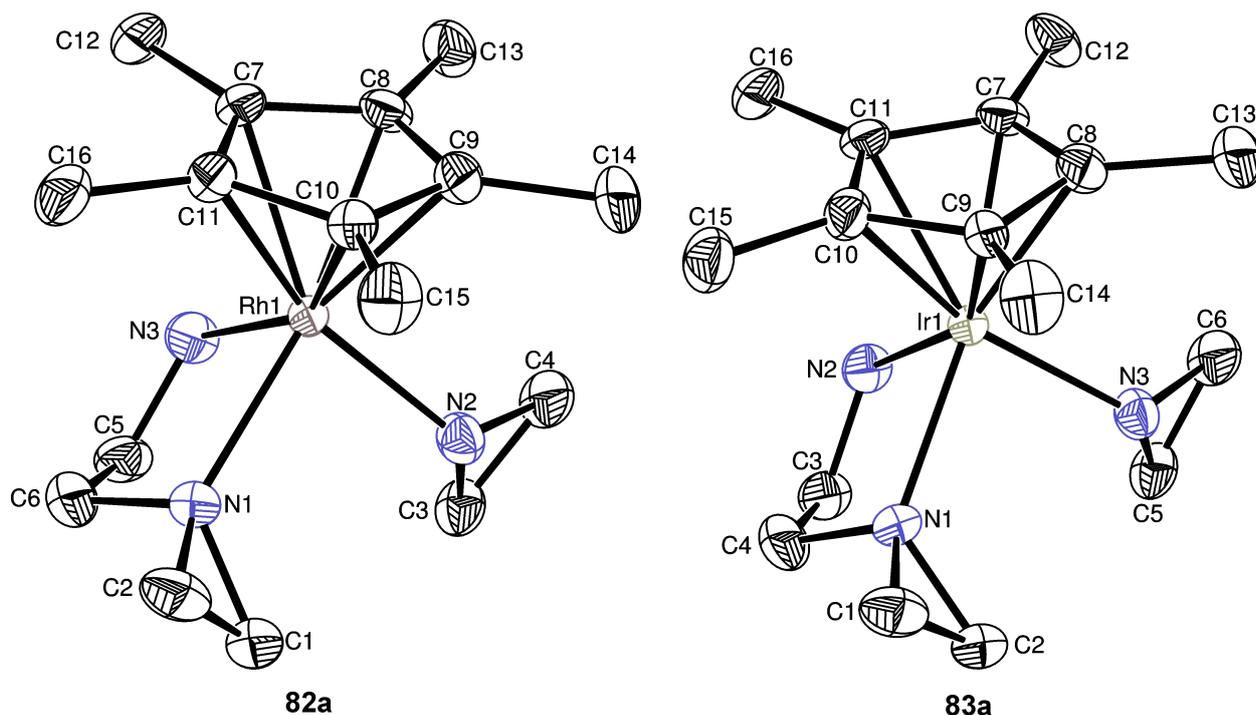


Abbildung 2.30 Molekülstrukturen von **82a** und **83a** (Triflatanionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **82a**: Rh(1)–N(1) 2.158(4), Rh(1)–N(2) 2.131(5), Rh(1)–N(3) 2.175(5), N(1)–C(1) 1.447(8), N(1)–C(2) 1.476(9), C(1)–C(2) 1.444(11), N(1)–C(6) 1.467(8), C(5)–C(6) 1.536(11), N(3)–C(5) 1.462(8), N(2)–C(3) 1.456(8), N(2)–C(4) 1.467(8), C(3)–C(4) 1.467(11).

Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **83a**: N(1)–Rh(1)–N(2) 87.0(2), N(1)–Rh(1)–N(3) 78.4(2), N(2)–Rh(1)–N(3) 91.3(2), N(1)–C(1)–C(2) 61.4(5), N(1)–C(2)–C(1) 59.4(5), C(1)–N(1)–C(2) 59.2(5), N(2)–C(3)–C(4) 60.2(4), N(2)–C(4)–C(3) 59.5(4), C(3)–N(2)–C(4) 60.2(5).

Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **83a**: Ir(1)–N(1) 2.152(6), Ir(1)–N(2) 2.180(7), Ir(1)–N(3) 2.136(7), N(1)–C(1) 1.473(11), N(1)–C(2) 1.457(10), C(1)–C(2) 1.438(14), N(1)–C(4) 1.460(11), C(3)–C(4) 1.513(15), N(2)–C(3) 1.459(11), N(3)–C(5) 1.435(11), N(3)–C(6) 1.457(11), C(5)–C(6) 1.413(15).

Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **83a**: N(1)–Ir(1)–N(2) 77.3(3), N(1)–Ir(1)–N(3) 86.0(3), N(2)–Ir(1)–N(3) 90.0(3), N(1)–C(1)–C(2) 60.1(6), N(1)–C(2)–C(1) 61.1(6), C(1)–N(1)–C(2) 58.8(6), N(3)–C(5)–C(6) 60.0(6), N(3)–C(6)–C(5) 61.5(6), C(5)–N(3)–C(6) 58.5(7).

Beide Komplexe besitzen eine verzerrt oktaedrische Geometrie. Dabei bilden die drei koordinierenden Stickstoffatome eine Oktaederfläche und der Cp*-Ligand die gegenüberliegende. Alle M–N-Bindungslängen liegen in einem kleinen Bereich von 213 bis 218 pm und sind im Vergleich zu denen der entsprechenden *Bis*-Aziridin-Komplexe **78a** und **79a** (vgl. Tabelle 2.17) geringfügig verlängert. Dabei sind die M–NH-Bindungen mit 213 bzw. 214

pm am kürzesten und die M–NH₂-Bindungen mit 218 pm am längsten, die M–N-Bindungen mit 215 pm liegen dazwischen. Die N–C-Bindungslängen liegen sowohl in den Aziridinringen als auch in der Ethanbrücke im üblichen Bereich (144 - 148 pm). Im Gegensatz dazu sind die C–C-Bindungslängen in den Aziridin-Dreiringen (141 - 147 pm) im Vergleich zu denen der Ethanbrücken, also im Fünfring, deutlich verkürzt (154 / 151 pm).

Alle Bindungswinkel innerhalb der Aziridinringe (58.5 - 61.5°) liegen um 60° und sind genauso wie die Bindungslängen vergleichbar mit denen des freien Aziridins im festen Zustand.^[9] Die N–M–N-Bindungswinkel in den Fünfringen (78.4° / 77.3°) sind im Vergleich zu den anderen N–M–N-Winkeln kleiner, wobei die NH–M–NH₂-Winkel (91.3° / 90.0°) größer als die NH–M–N-Winkel (87.0° / 86.0°) sind, da in beiden Komplexen der Aziridinring zur NH₂-Gruppe geneigt ist. Alle oben erwähnten Bindungslängen und -winkel liegen im Bereich von denen ähnlicher Komplexe.^[241, 242, 243, 244]

2.2.2.12 Spektroskopische Charakterisierung von **82a** und **83a**

Die Verbindungen **82a** und **83a** wurden durch ¹H- und ¹³C-NMR- sowie IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

In Tabelle 2.22 und 2.23 sind die ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Signale der Verbindungen **82a**, **83a**, des freien Aziridins **a** und des *N*-(2-Aminoethyl)aziridins **60** aufgeführt.^[134]

Tabelle 2.22 ¹H-NMR-Daten [ppm] von **82a**, **83a** in (CD₃)₂CO, von **a** in CDCl₃ und von **60** in CD₃OD

Vbdg.	δ	az–CH ₂	NH/NH ₂	en–CH ₂
82a		2.18 / 2.26-2.29 / 2.30-2.35 2.41 / 2.46-2.50 / 2.62-2.75	3.55 4.65 / 5.03	2.62-2.75 3.04-3.08 / 3.19
83a		2.11-2.15 / 2.26 / 2.46-2.51 2.52-2.57 / 2.60-2.62 / 2.77-2.82	4.06 5.22 / 5.68	2.77-2.82 / 2.93 2.98-3.03 / 3.13
a		1.37	-0.02	–
60		1.33 / 1.77	1.60	2.35 / 2.81

Tabelle 2.23 ¹³C-NMR-Daten [ppm] von **82a**, **83a** in (CD₃)₂CO, von **a** in CDCl₃ und von **60** in CD₃OD

Vbdg.	δ	az–CH ₂	en–CH ₂
82a		23.17 / 23.77 / 25.17 / 33.97	43.19 / 66.82
83a		24.96 / 25.43 / 27.39 / 35.63	44.65 / 68.37
a		17.80	–
60		18.35 / 27.58	42.31 / 64.21

Die Komplexe **82a** und **83a** weisen jeweils zwei chiralen Zentren, nämlich am Metallzentrum und am Aziridin-Stickstoffatom des *N*-(2-Aminoethyl)aziridin-Liganden, auf. Dadurch könnten theoretisch zwei Diastereomere und somit die doppelte Anzahl an Signalen in den NMR-Spektren vorliegen. Es konnte aber nur ein einfacher Satz an Signalen sowohl in den ^1H - als auch in den ^{13}C -NMR-Spektren von **82a** und **83a** beobachtet werden.

Vor allem in den ^{13}C -NMR-Spektren sind neben den Signalen der Aziridinringe (23.17 - 35.63 ppm) deutlich die Signale der Ethanbrücken (43.19 / 44.65 bzw. 66.82 / 68.37 ppm) zu erkennen. Durch die Koordination sind, im Vergleich zu den Signalen der freien Aziridine **a** und **60**, die Signale der Aziridin-C-Atome mit 5.37 - 8.05 ppm deutlich weiter tieffeldverschoben als die Signale der Ethanbrücke (0.88 - 4.16 ppm). Ähnlich verhält es sich in den ^1H -NMR-Spektren. Auch hier erscheinen die Signale der Ethan-Protonen bei tieferem Feld (2.62 - 3.19 ppm) im Vergleich zu den Methylenprotonen der Aziridinringe (2.11 - 2.82 ppm). Im Vergleich zu den Signalen der freien Aziridine **a** und **60** sind sie durch die Koordination jedoch weniger weit verschoben (0.27 - 0.58 ppm) als die Signale der endocyclischen Aziridin-Protonen (0.78 - 1.05 ppm). Die Signale der NH- bzw. NH_2 -Protonen erscheinen zwischen 3.55 und 5.68 ppm und unterliegen wegen der direkten Koordination dem größten Tieffeld-Shift (3.05 - 4.08 ppm).

Auch in den IR-Spektren von **82a** und **83a** kann die Dimerisierung zweier Aziridinliganden bestätigt werden. In beiden Komplexen wird das schwache, kaum erkennbare Signal für die NH-Deformationsschwingung sekundärer Amine nun durch eine deutliche Bande für die $\delta(\text{NH}_2)$ -Schwingung ($1615 / 1618 \text{ cm}^{-1}$) überlagert.^[151] Auch die üblichen Signale für die NH-Streckschwingungen bei 3251 bis 3167 cm^{-1} und der typische Aziridin-Fingerprint-Bereich ($1463 - 759 \text{ cm}^{-1}$) werden detektiert.^[71] Dagegen sind die Banden der $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen zu schwach, um sie eindeutig zuzuordnen. In Tabelle 2.24 sind die Absorptionsbanden der symmetrischen und asymmetrischen Streck- und Deformationsschwingungen der Triflatanionen von **82a** und **83a** angegeben.^[157, 158, 159]

Tabelle 2.24 IR-Daten [cm^{-1}] der Streck- und Deformationsschwingungen der Triflatanionen von **82a** und **83a**

Vbdg.	asym.	sym.	asym.	sym.	sym.	sym.	asym.	asym.
	$\nu(\text{CF}_3)$	$\nu(\text{CF}_3)$	$\nu(\text{SO}_3)$	$\nu(\text{SO}_3)$	$\delta(\text{CF}_3)$	$\delta(\text{SO}_3)$	$\delta(\text{CF}_3)$	$\delta(\text{SO}_3)$
82a	1258	1225	1171	1029	759	639	574	518
83a	1257	1225	1173	1029	759	639	575	518

In den Massenspektren erkennt man die Massen-Peaks der Komplex-Kationen wieder gemeinsam mit einem Triflatanion bei 516 (**82a**) bzw. 606 (**83a**). Das Fragmentierungsmuster wird geprägt durch die sukzessive Abspaltung des Triflatanions und der Liganden **a** und **60**.

2.2.2.13 Vergleich der *Tris*-Aziridin-Komplexe **80a** und **81a** mit den *N*-(2-Aminoethyl)aziridin-Aziridin-Komplexen **82a** und **83a**

In der Vergangenheit war es schwierig, Aziridin-Komplexe ohne entsprechende Röntgenstrukturanalysen von den entsprechenden *N*-(2-Aminoalkyl)aziridin-Komplexen spektroskopisch zu unterscheiden, da die entsprechenden Elementaranalysen gleich ausfallen und sich auch die IR-Spektren sehr ähneln. Am Beispiel der *Tris*-Aziridin-Komplexe **80a** bzw. **81a** und der entsprechenden *N*-(2-Aminoethyl)aziridin-Aziridin-Komplexe **82a** bzw. **83a** sollen die spektroskopischen Unterschiede beschrieben werden.

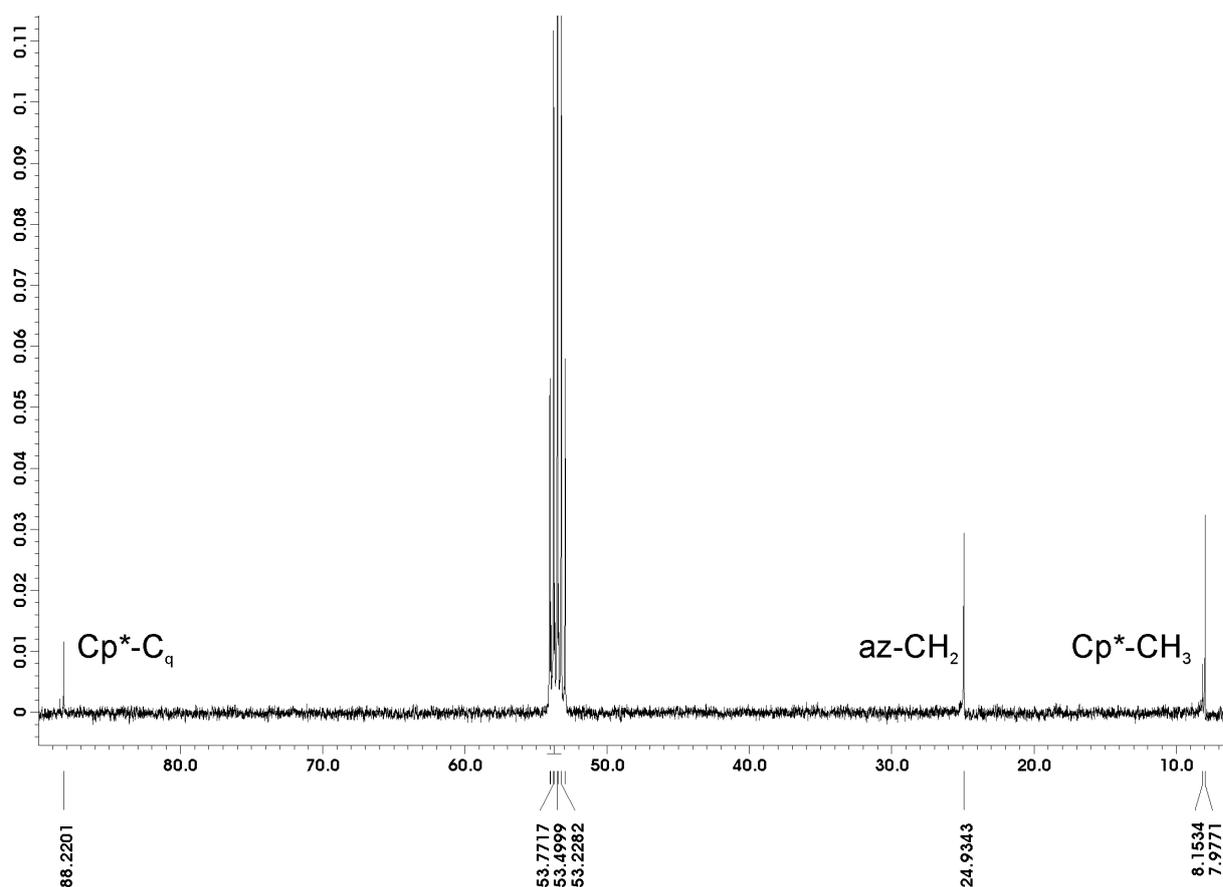


Abbildung 2.31 ^{13}C -NMR-Spektrum von **81a** in CD_2Cl_2

In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der *N*-(2-Aminoethyl)aziridin-Aziridin-Komplexe **82a** und **83a** treten neben den typischen Signalen der Aziridinringe auch noch Signale für die Ethanbrücke bei deutlich tieferem Feld auf, während in den Spektren von **80a** und **81a** nur

Signale der Aziridinringe detektiert werden. Besonders gut ist dies in den ^{13}C -NMR-Spektren zu erkennen. Als Beispiel sind in den Abbildungen 2.31 und 2.32 die ^{13}C -NMR-Spektren von **81a** und **83a** vergleichend gegenübergestellt.

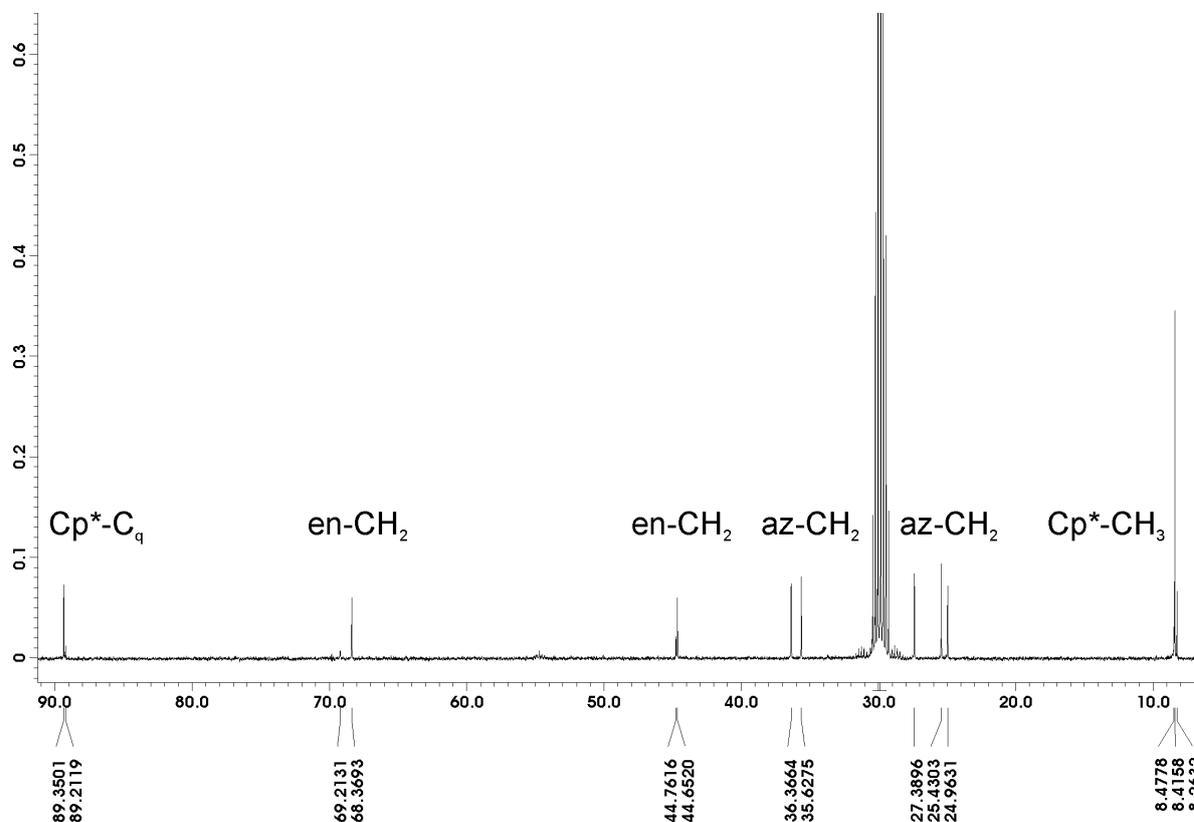


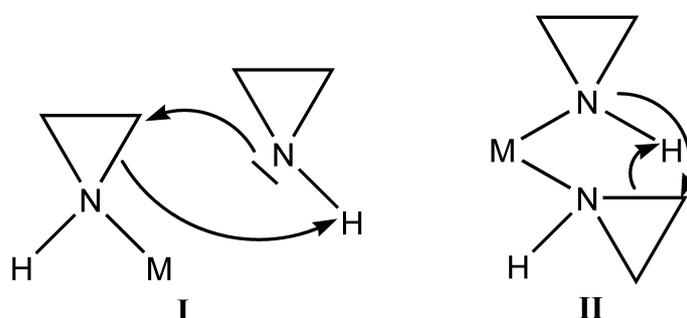
Abbildung 2.32 ^{13}C -NMR-Spektrum von **83a** in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

Auch in den IR-Spektren kann ein kleiner Unterschied festgestellt werden. So ist bei den *Tris*-Aziridin-Komplexen **80a** und **81a** die Bande für die NH-Deformationsschwingung des sekundären Amins kaum bzw. nicht erkennbar, während die für die $\delta(\text{NH}_2)$ -Schwingung von **82a** und **83a** zwar schwach, aber deutlich ist und somit zugeordnet werden kann.^[151]

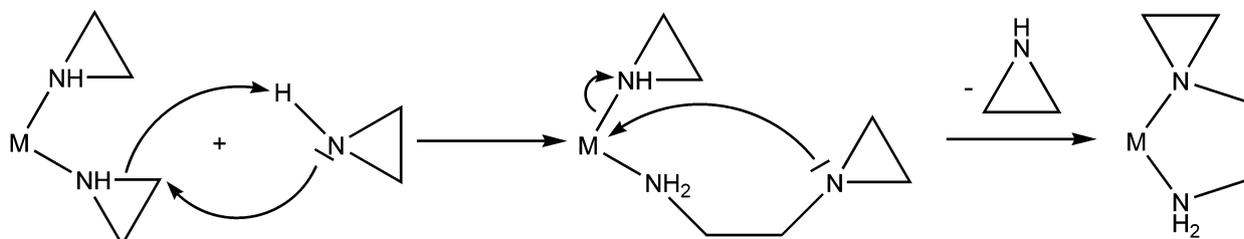
In den Massenspektren beider Isomere ist eine Unterscheidung schwieriger, da sich die Molekülpeaks der *Tris*-Aziridin-Komplexe **80a** und **81a** und der entsprechenden *N*-(2-Aminoethyl)aziridin-Aziridin-Komplexe **82a** und **83a** entsprechen. Jedoch unterscheiden sich die Fragmentierungsmuster. In den Massenspektren der *N*-(2-Aminoethyl)aziridin-Aziridin-Komplexe **82a** und **83a** wird die Abspaltung eines Aziridinliganden **a**, des *N*-(2-Aminoethyl)aziridinliganden **60** oder beider Liganden beobachtet. Im Gegensatz dazu erhält man in den Massenspektren von **80a** und **81a** ein Fragmentierungsmuster, das geprägt ist von der Abspaltung von bis zu drei einzelnen Aziridinliganden.

2.2.2.14 Mechanismus der metallvermittelten Aziridindimerisierung

In dieser Arbeit ist es überraschenderweise in mehreren Beispielen gelungen, zwei Aziridine über eine Übergangsmetall-vermittelte Kupplungsreaktion zum *N*-(2-Aminoalkyl)aziridin-Liganden zu dimerisieren. Im Falle von Cu-Komplexen gelang auch eine einfache, wie elegante Ablösung des Liganden vom Metall. Damit konnte der erste Oligomerisierungsschritt der Oligo- bzw. Polymerisation von Aziridinen quasi abgefangen werden. Diese Art der Dimerisierung wurde schon in den Siebziger Jahren beobachtet und demzufolge wurden sowohl von *Fritz* und *Hierl*^[115] als auch von *Beck et al.*^[86] erste Mechanismen vorgeschlagen (Schemata 2.15 und 2.16).

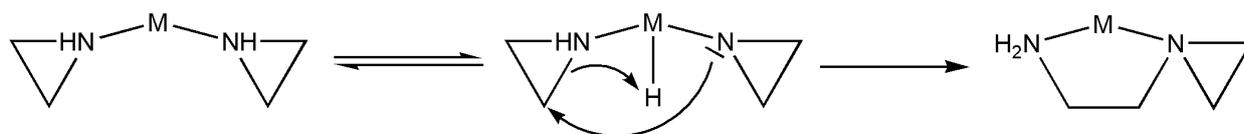


Schema 2.15 Intermolekularer (I) bzw. intramolekularer (II) Mechanismus der übergangsmetallvermittelten Aziridindimerisierung nach *Fritz* und *Hierl*^[115]



Schema 2.16 Von *Beck et al.* postulierter intermolekularer Mechanismus^[86]

Ein weiterer intramolekularer Mechanismus über ein Hydrido-Amido-Intermediat wurde von *Krinninger* in seiner Dissertation postuliert und ist in Schema 2.17 abgebildet.



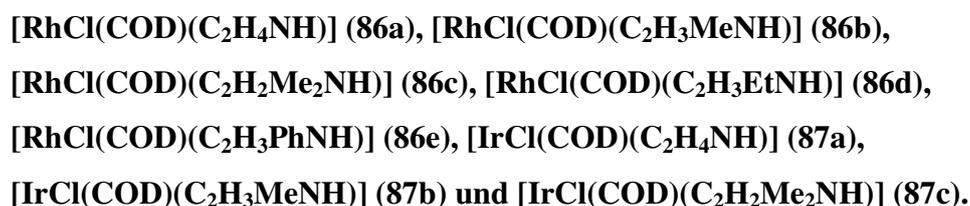
Schema 2.17 Von *Krinninger* postulierter intramolekularer Mechanismus über ein Hydrido-Amido-Intermediat^[113]

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit wird der intermolekulare Mechanismus favorisiert wie *Beck et al.* vorgeschlagen haben. Eine Dimerisierung der Aziridinliganden konnte nur dann beobachtet werden, wenn entweder mit starkem Überschuss an Aziridin gearbeitet wurde, wie bei der Darstellung der Kupfer-Komplexe **57a** und **59c**, oder Aziridin-Komplexe mit weiteren Aziridinen umgesetzt wurden (vgl. Darstellung der Komplexe **48a**, **82a** und **83a**). Besonders auffällig ist dies bei der Darstellung der *N*-(2-Aminoethyl)aziridin-Aziridin-Komplexe **82a** und **83a** bzw. der *Tris*-Aziridin-Komplexe **80a** und **81a**. Setzt man die Edukte **71** und **72** mit einem leichten Überschuss an Silbertriflat um, um die Chloroliganden durch die Triflat-Abgangsgruppe zu ersetzen, und gibt anschließend äquimolar Aziridin (**a**) hinzu, erhält man keine dimerisierten Aziridinliganden, sondern die beiden *Tris*-Aziridin-Komplexe **80a** und **81a**. Werden jedoch die beiden *Bis*-Aziridin-Komplexe **78a** und **79a** zuerst mit Silbertriflat und anschließend mit einem Überschuss an Aziridin (**a**) umgesetzt, findet diese Dimerisierung am Komplex statt und man erhält die beiden *N*-(2-Aminoethyl)aziridin-Aziridin-Komplexe **82a** und **83a**. Dies ist ein eindeutiger Hinweis, dass die Dimerisierung über einen intermolekularen Mechanismus abläuft. Wahrscheinlich ist, dass die lewis-sauren, elektronenziehenden Metallzentren die Aziridinringe aktivieren, d. h. einen nucleophilen Angriff am Ring erleichtern. Dieser erfolgt dann durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs der nicht koordinierten Aziridine. Dadurch kommt es zu einer Protonenwanderung vom angreifenden Aziridin (das nun leichter koordinieren kann) zum N-Atom des koordinierten, geöffneten Aziridins (das somit die Aminofunktion trägt) (vgl. Schema 2.16).

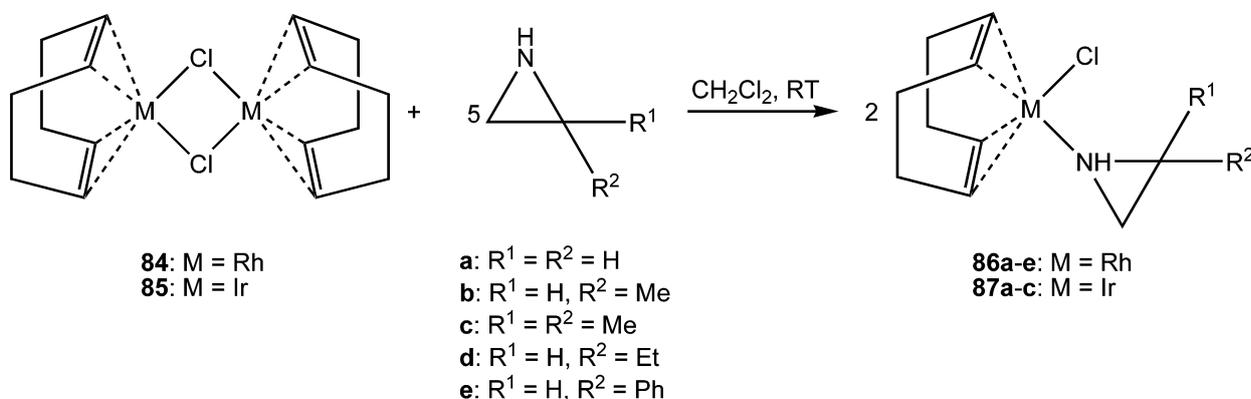
2.2.3 Spaltung der chlorverbrückten Dimere $[MCl(COD)]_2$ ($M = Ir, Rh$) mit Aziridinen

Ähnlich wie der Vaska-Komplex (**66**) und die Rhodium-analoge Verbindung (**65**) neigen auch die COD-Komplexe von Rhodium(I) und Iridium(I) zur oxidativen Addition^[245, 246] und können gut als Katalysatoren in organischen Reaktionen eingesetzt werden. Beispiele dafür sind die *ortho*-Arylierung von 2-Arylpyridinen,^[247] selektive Addition an $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen^[248] und enantioselektive Zyklierungen vom Pauson-Khand-Typ.^[249] Sie lassen sich aber auch leicht nukleophil spalten bei gleichzeitiger Addition des Nucleophils.

2.2.3.1 Darstellung neutraler *Mono*-Aziridin-Komplexe:



Die neutralen *Mono*-Aziridin-Komplexe **86a-e** und **87a-c** werden durch Spaltung der dimeren Edukte **84** und **85** nach Zugabe der entsprechenden Aziridine (**a-e**) dargestellt (vgl. Schema 2.18).



Schema 2.18 Darstellung der neutralen *Mono*-Aziridin-Komplexe **86a-e** und **87a-c**

Für die Komplexe **87a, c** konnten bessere Ergebnisse durch die Umsetzung mit nur 2 Äquivalenten Aziridin erhalten werden, da beim Arbeiten mit überschüssigem Aziridin Komplexe mit höherer Aziridinstöchiometrie als Nebenprodukte entstehen können.

Die Komplexe **86a-e** und **87a-c** sind gut löslich in polaren Lösemitteln wie Aceton und Dichlormethan und unlöslich in unpolaren Lösemitteln wie *n*-Pentan und *n*-Hexan. Auf Grund der Oxidationsstufe I sind die Verbindungen **86a-e** und **87a-c** luftempfindlich, aber als Feststoffe unter Argon beliebig lange lagerbar.

2.2.3.2 Molekülstrukturen von 86a, c, e und 87a, c

Durch Eindiffusion von *n*-Pentan in die entsprechende Lösung von **86a, c, e** in Dichlormethan konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Verbindungen kristallisieren als gelbe Blöcke (**86a**), gelbe Stäbchen (**86c**) und gelbe Plättchen (**86e**) im monoklinen (**86a, c**) bzw. triklinen (**86e**) Kristallsystem. Die Kristalle gehören den Raumgruppen $P2_1/c$ (**86a, c**) und $P-1$ (**86e**) an. Für **86c, e** wurden asymmetrische Einheiten aus zwei minimal unterschiedlichen Molekülstrukturen gefunden, die sich aber in ihren strukturellen Parametern so ähnlich sind, dass jeweils nur eine diskutiert wird. Die Molekülstrukturen von **86a, c, e** sind in Abbildung 2.32 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2.24 angegeben.

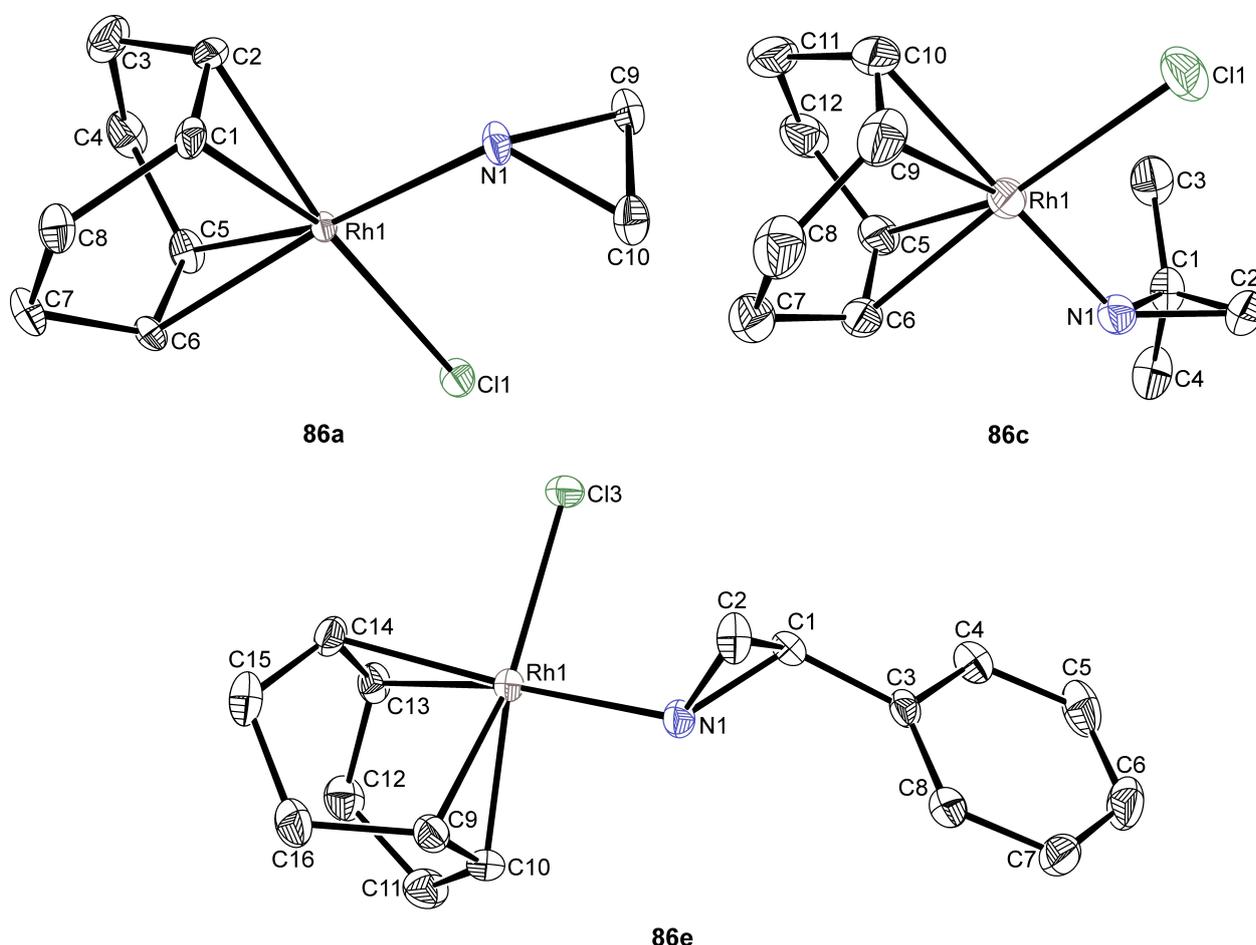


Abbildung 2.32 Molekülstrukturen von **86a, c, e**

Kristalle von **87a, c** wurden durch Eindiffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **87a** in Dichlormethan bzw. von **87c** in Aceton erhalten. Die Verbindungen kristallisieren als gelbe Blöcke mit monokliner Elementarzelle und gehören der Raumgruppe $P2_1/c$ an. Die

Molekülstrukturen von **87a**, **c** sind in Abbildung 2.33 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2.25 angegeben.

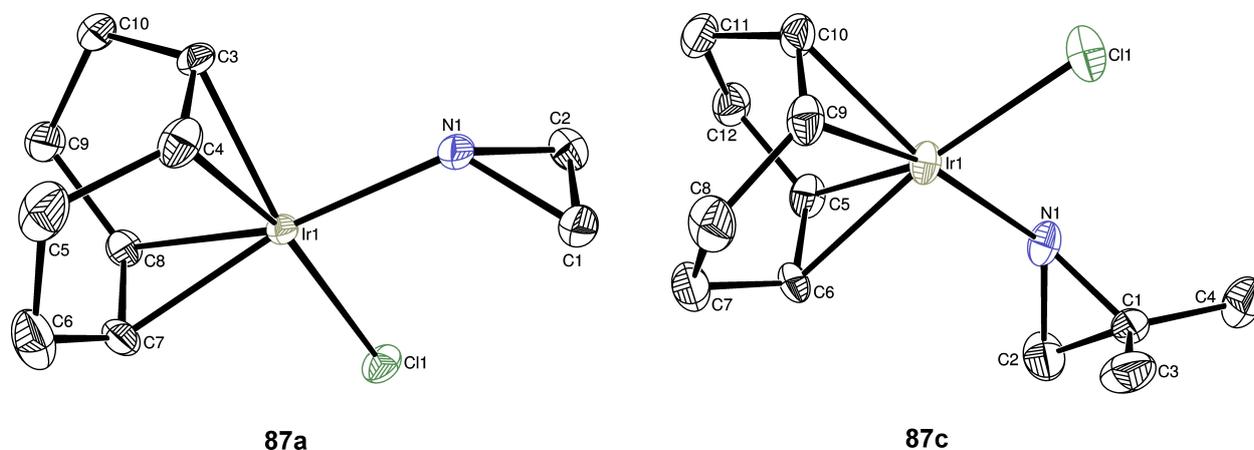


Abbildung 2.33 Molekülstrukturen von **87a**, **c**

Tabelle 2.25 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **86a**, **c**, **e** und **87a**, **c**

Vbdg.	M–N	M–Cl	M–en	Cl–M–N	Cl–M–en	en–M–en	N–M–en
86a	2.110(3)	2.3890(9)	1.968 2.011	91.28(8)	91.76 178.24	87.91	89.06 176.95
86c	2.109(4)	2.4127(12)	1.988 2.013	92.68(10)	91.23 172.96	87.72	89.29 171.68
86e	2.117(3)	2.3921(9)	1.984 2.008	90.65(8)	91.32 179.39	88.13	89.91 178.01
87a	2.105(3)	2.3796(10)	1.972 2.000	91.62(8)	91.73 178.19	88.11	88.55 176.63
87c	2.119(6)	2.350(2)	1.996 2.003	86.51(19)	92.45 175.11	88.18	92.79 178.96

Jedes Metallzentrum der Molekülstrukturen von **86a**, **c**, **e** und **87a**, **c** ist leicht verzerrt quadratisch planar umgeben von den beiden Doppelbindungen des COD-Liganden, dem Chloroliganden und dem Stickstoff des jeweiligen Aziridinliganden. So weichen die *cisoiden* (86.5 - 92.8°) und *transoiden* Winkel (173.0 - 179.4°) am Metallzentrum nur geringfügig von den optimalen Winkeln (90° bzw. 180°) ab. Auch die M–N- (211 - 212 pm) und die M–Cl-Bindungslängen (235 - 241 pm) liegen im erwarteten Bereich (vgl. Tabellen 2.10, 2.14, 2.17 und Abbildungen 2.29, 2.30). Ebenso sind die Abstände zu den Doppelbindungsmitten (197 - 201 pm) und alle anderen Bindungslängen und -winkel vergleichbar mit denen in ähnlichen Komplexen.^[250, 251, 252, 253]

Auch die C–N- und C–C-Bindungslängen von 146 bis 152 pm sowie die Bindungswinkel (58.2 - 62.0°) im Aziridinring liegen im üblichen Bereich und sind vergleichbar mit denen des freien Aziridins.^[9]

2.2.3.2 Spektroskopische Charakterisierung von **86a-e** und **87a-c**

Die Verbindungen **86a-e** und **87a-c** wurden durch ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

In den Tabellen 2.26 und 2.27 sind die ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Signale der Verbindungen **86a-e**, **87a-c** und der entsprechenden freien Aziridine (**a-e**) aufgeführt.^[134, 147, 148]

Tabelle 2.26 ^1H -NMR-Daten [ppm] von **86a-e**, **87a-c** in CD_2Cl_2 und von **a-e** in CDCl_3

Vbdg.	δ	az-CH ₂	az-CH	NH	Me	Et-CH ₂	Ph-CH
86a		1.93	–	1.11	–	–	–
86b		1.60 / 2.07	2.32	0.40	1.29	–	–
86c		2.00	–	0.67	1.26 / 1.34	–	–
86d		1.70 / 2.05	2.17-2.28	0.42	1.03	1.39-1.58	–
86e		2.38 / 2.56	3.42	0.78	–	–	7.24-7.42
87a		2.28-2.33	–	1.93	–	–	–
87b		1.95 / 2.43	2.64	?	1.37	–	–
87c		1.95 / 2.53	–	1.28	1.44 / 1.56	–	–
a		1.37	–	-0.02	–	–	–
b		1.23 / 1.68	1.92	0.00	1.14	–	–
c		1.26	–	-0.33	0.96	–	–
d		1.09 / 1.51	1.72	-0.07	0.79	1.19	–
e		1.77 / 2.17	2.98	0.74	–	–	7.28-7.39

In den ^1H -NMR-Spektren von **86a-e** und **87a-c** können alle Aziridin-Signale bis auf das NH-Proton von **87b** zugeordnet werden; dieses wird vom breiten Signal für die Alkyl-Protonen des COD-Liganden überlagert. Generell erscheinen die Signale des COD-Liganden recht breit. Am extremsten fällt dies bei dem Signal für die olefinischen CH-Protonen aus, das in den Spektren der Komplexe mit in 2-Position einfach substituierten Aziridinen (**86b**, **d**, **e**, **87b**) bis zu einem ppm verbreitert ist. Im Spektrum von **86c** spaltet dieses Signal in zwei Signale mit der Integralintensität von je einem Proton und einem Signal mit der Integralintensität von zwei Protonen auf, während im Spektrum von **87c** vier gleichartige, breite Signale beobachtet werden. Durch die doppelte Substitution an der 2-Position des Aziridins und der Koordination an das Metallzentrum sind die olefinischen Protonen nicht mehr äquivalent und zeigen die oben erwähnten Signale. Dies ist auch in den ^{13}C -NMR-Spektren zu beobachten, das Signal für die CH_{COD} -Gruppe von **86b**, **d**, **e** und **87b** ist stark verbreitert und in den Spektren von **86c** und **87c** können sogar zwei breite Signale für diese olefinischen Kohlenstoff-Atome detektiert werden.

Im Vergleich zu den Signalen der freien Aziridine **a-e** sind die Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **86a-e** und **87a-c** um 0.04 bis 1.93 ppm tieffeldverschoben. Nur die Signale der aromatischen Protonen von **86e** liegen im selben Bereich.

Zusätzlich zu den Kopplungen zwischen den C-ständigen Protonen im freien Aziridin wird durch die Koordination die Stickstoffinversion gehindert, weshalb auch Kopplungen zum Stickstoffproton auftreten. Die 3J -Kopplungskonstanten innerhalb der Aziridinringe liegen im üblichen Bereich von 4.7 bis 8.6 Hz (vgl. Kapitel 2.1.1.3, 2.2.2.3 und 2.2.2.6); im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **86e** konnte auch die 2J -Kopplung (1.2 Hz) zwischen den geminalen Protonen der Methylengruppe beobachtet werden.^[149]

Tabelle 2.27 $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten [ppm] von **86a-e**, **87a-c** in CD_2Cl_2 und von **a-e** in CDCl_3

Vbdg.	δ	az-CH ₂	az-CH	az-C _q	Me	Et-CH ₂	Ph-CH	Ph-C _q
86a	21.88	–	–	–	–	–	–	–
86b	29.92	31.09	–	18.50	–	–	–	–
86c	30.64	–	?	23.52 / 26.32	–	–	–	–
86d	28.75	36.91	–	11.07	26.91	–	–	–
86e	30.12	37.58	–	–	–	126.63 128.28 129.10	–	136.07
87a	23.81	–	–	–	–	–	–	–
87b	31.49	32.96	–	18.38	–	–	–	–
87c	34.96	–	41.37	23.00 / 26.39	–	–	–	–
a	17.80	–	–	–	–	–	–	–
b	25.34	26.08	–	19.55	–	–	–	–
c	33.30	–	30.98	24.71	–	–	–	–
d	27.12	31.38	–	11.17	24.47	–	–	–
e	29.36	31.41	–	–	–	125.68 126.23 127.00	–	140.50

Ähnlich wie in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Aziridin-Komplexe mit Cp*-Halbsandwich-Gerüst (vgl. Tabellen 2.16, 2.19, 2.20 und 2.22) sind die Signale der endocyclischen Kohlenstoffatome von **86a, b, d, e** und **87a-c** im Vergleich zu denen der freien Aziridine tieffeldverschoben. Dabei fallen die Verschiebungen der substituierten Kohlenstoffgruppe in 2-Position (5.01 - 10.39 ppm) im Durchschnitt stärker aus als die der CH₂-Gruppe (0.76 - 6.15 ppm). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **86c** ist das Signal der Methylengruppe sogar um 2.66 ppm hochfeldverschoben; das Signal des quartären Kohlenstoffs war in diesem Fall zu schwach, um detektiert zu werden. In den Spektren von **86c** und **87c** erhält man wiederum zwei Signale für die exocyclischen

Methylgruppen. Dabei ist im Vergleich zum Signal des freien Aziridins **c** je ein Signal hochfeld- (1.19 / 1.71 ppm) und tieffeldverschoben (1.61 / 1.68 ppm). Dies liegt an den unterschiedlichen Umgebungen der Methylgruppen durch die Koordination. Die Signale der Methylgruppen von **86b** und **87b** sind um 1.05 bzw. 1.17 ppm ebenfalls zu höherem Feld verschoben. Dagegen ist das Signal des CH₃-Kohlenstoffes von **86d** kaum verschoben (0.1 ppm). Von den exocyclischen Aziridin-C-Atomen ist das Signal des quartären, aromatischen Kohlenstoffes von **86e** (4.43 ppm) am weitesten hochfeldverschoben, während die restlichen aromatischen Signale zwischen 0.95 und 2.10 ppm tieffeldverschoben sind im Vergleich zu den Signalen des freien Aziridins **e**.

Die IR-Spektren von **86a-e** und **87a-c** sind vergleichbar mit denen anderer Aziridin-Komplexe.^[71] Die typischen Absorptionsbanden für die NH-Streckschwingungen werden zwischen 3236 und 3052 cm⁻¹ detektiert. Auch die Banden der $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen (3005 - 2824 cm⁻¹) und des Aziridin-Fingerprintbereiches (1487 - 735 cm⁻¹) liegen im üblichen Bereich.

In den Massenspektren von **86a-c**, **e** und **87a-c** kann jeweils der Molekülpeak zugeordnet werden; das Fragmentierungsmuster wird geprägt durch die sukzessive Abspaltung des Chloro- und Aziridinliganden. Im Massenspektrum von **86d** wird der Molekülpeak nicht detektiert, jedoch ein passendes Fragmentierungsmuster beobachtet.

2.2.4 Spaltung des chlorverbrückten Dimers $[\text{RhCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]_2$ mit Aziridin

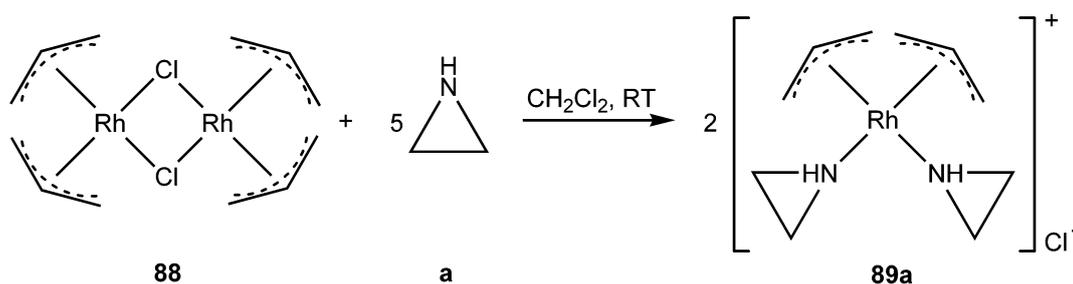
Bereits im Jahr 1958 wurde der erste Übergangsmetallkomplex mit einem η^3 -Allylliganden dargestellt;^[254] dieser Crotyl-Cobalt-Komplex wurde anfangs fälschlicherweise als Butadien-Komplex charakterisiert. 1959 gelang *Smidt* und *Hafner* die Koordination einer Allylgruppe als formaler 3-Elektronendonator in der Verbindung $[(\eta^3\text{-Allyl})\text{PdCl}_2]$.^[255] Kurz darauf berichteten *Heck* und *Breslow* über einen Allyl-Carbonyl-Cobalt-Komplex.^[256] Die ersten homoleptischen Allyl-Komplexe wurden von *Wilke* und *Bogdanović* synthetisiert.^[257] Über den ersten chlorverbrückten Allyl-Rhodium-Komplex wurde 1966 von *Powell* und *Shaw* berichtet.^[258, 259] Ein Jahr später veröffentlichten *McParlin* und *Mason* die erste Kristallstruktur von $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{RhCl}]_2$,^[260] die 1991 von *King et al.* korrigiert wurde.^[261]

Allyl-Aziridin-Komplexe sind nur von Palladium bekannt;^[88, 89] sie werden auch als Katalysatoren zur asymmetrischen Synthese eingesetzt (vgl. Schema 1.6). Allylkomplexe kommen in der homogenen Katalyse der Butadien-Cyclooligomerisierung als Präkatalysatoren zum Einsatz;^[262] sie treten auch als Zwischenstufe in der organischen Synthese, wie der Butadien-Hydrocyanierung^[263] und der Isomerisierung von Alkenen,^[264] auf.

2.2.4.1 Darstellung des kationischen *Bis-Allyl-Bis-Aziridin-Komplexes*:



Das dimere Edukt $[\text{RhCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]_2$ (**88**) wird in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit fünf Äquivalenten Aziridin (**a**) versetzt. Man erhält den *Bis-Allyl-Bis-Aziridin-Komplex* **89a** als hellgelbes Pulver.



Schema 2.19 Darstellung des kationischen *Bis-Allyl-Bis-Aziridin-Komplexes* **89a**

Die Verbindung **89a** ist gut löslich in polaren Lösemitteln wie Dichlormethan und Aceton und unlöslich in unpolaren Lösemitteln wie *n*-Hexan oder *n*-Pentan. Unter Argonatmosphäre ist **89a** als Feststoff beliebig lange lagerbar.

2.2.4.2 Molekülstruktur von 89a

Lässt man *n*-Pentan in eine Lösung von **89a** in Dichlormethan eindiffundieren, erhält man gelbe blockförmige Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Verbindung kristallisiert mit einer triklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe $P2_1/c$ an. In Abbildung 2.34 ist die Molekülstruktur von **89a** dargestellt und sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben.

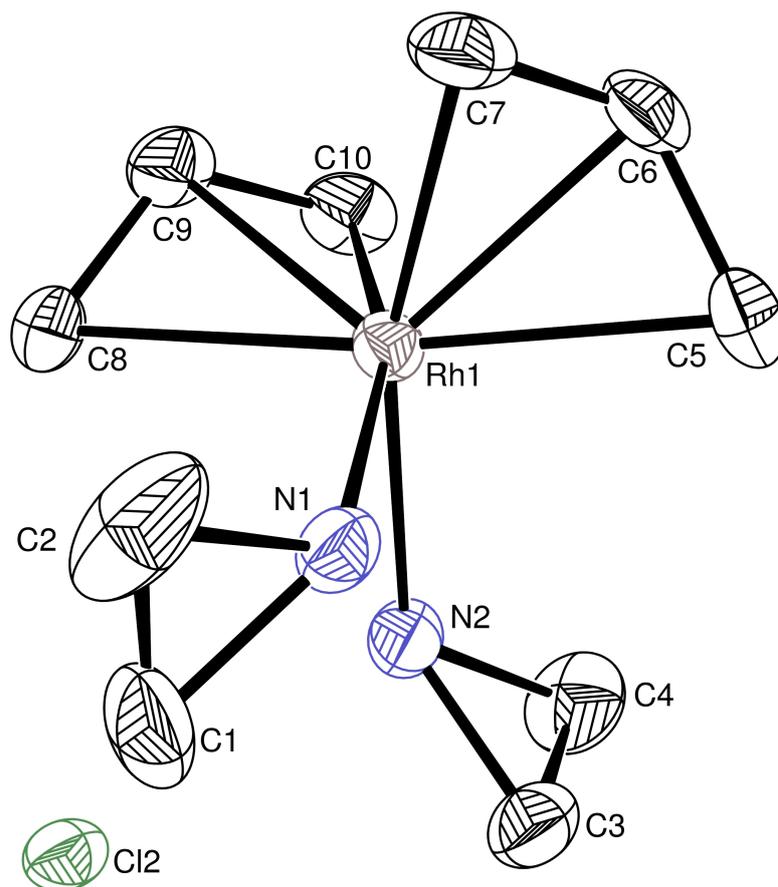


Abbildung 2.34 Molekülstruktur von **89a**

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Rh(1)–N(1) 2.145(3), Rh(1)–N(2) 2.131(3), Rh(1)–C(5) 2.206(4), Rh(1)–C(6) 2.134(4), Rh(1)–C(7) 2.164(4), Rh(1)–C(8) 2.232(4), Rh(1)–C(9) 2.145(4), Rh(1)–C(10) 2.154(4), N(1)–C(1) 1.446(6), N(1)–C(2) 1.454(5), N(2)–C(3) 1.473(5), N(2)–C(4) 1.470(6), C(1)–C(2) 1.420(8), C(3)–C(4) 1.460(7), C(5)–C(6) 1.373(6), C(6)–C(7) 1.412(6), C(8)–C(9) 1.385(6), C(9)–C(10) 1.416(6).

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N(1)–Rh(1)–N(2) 85.48(12), N(1)–Rh(1)–C(5) 88.33(15), N(1)–Rh(1)–C(6) 105.54(15), N(1)–Rh(1)–C(7) 87.52(16), N(1)–Rh(1)–C(8) 97.90(15), N(1)–Rh(1)–C(9) 130.49(16), N(1)–Rh(1)–C(10) 163.45(15), N(2)–Rh(1)–C(5) 97.16(15), N(2)–Rh(1)–C(6) 129.95(16), N(2)–Rh(1)–C(7) 163.01(16), N(2)–Rh(1)–C(8) 87.88(14), N(2)–Rh(1)–C(9) 105.44(15), N(2)–Rh(1)–C(10) 87.28(15), C(8)–Rh(1)–C(5) 172.29(16), C(8)–Rh(1)–C(7) 108.44(18), C(8)–Rh(1)–C(10) 66.94(18), C(7)–Rh(1)–C(10) 103.23(18),

C(5)–Rh(1)–C(7) 67.14(18), C(5)–Rh(1)–C(10) 107.35(18), N(1)–C(1)–C(2) 61.0(3), N(1)–C(2)–C(1) 60.4(3), N(2)–C(3)–C(4) 60.1(3), N(2)–C(4)–C(3) 60.4(3), C(1)–N(1)–C(2) 58.6(3), C(3)–N(2)–C(4) 59.5(3), C(5)–C(6)–C(7) 120.4(4), C(8)–C(9)–C(10) 119.5(4).

Das Rhodium-Zentrum ist von den Aziridinliganden und den Allylliganden verzerrt oktaedrisch umgeben. Formal besetzen dabei die Stickstoffatome der beiden Aziridinliganden und je zwei Kohlenstoffatome (C(5), C(7) bzw. C(8), C(10)) der asymmetrisch koordinierten Allylliganden die Koordinationsstellen, wobei C(5) und C(8) in den *trans*-axialen und C(7) und C(10) mit N(1) und N(2) in den äquatorialen Positionen sitzen. Gut ersichtlich ist die asymmetrische Koordination der Allylliganden an den unterschiedlichen C–C-Bindungslängen. So ist je eine Bindung in den Allylliganden (137 / 139 ppm) im Vergleich zur zweiten C–C-Bindung (141 / 142 ppm) leicht verkürzt. Auch die Rh–C-Bindungsabstände sind demzufolge unterschiedlich. Man findet längere Bindungen zu den „axialen“ C-Atomen (221 / 223 ppm) und mittlere zu den „äquatorialen“ (216 / 215 ppm). Am kürzesten sind die „mittleren“ Rh–CH-Abstände (Rh(1)–C(6)/C(9) = 213 / 215 ppm). Die Rh–N-Bindungslängen liegen mit 213 bzw. 215 ppm im selben Bereich wie die der anderen hier synthetisierten Aziridin-Rhodium-Komplexe (vgl. Tabellen 2.10, 2.14, 2.17, 2.25 und Abbildungen 2.29 und 2.30).

Die *cisoiden* (85.5 - 97.9°) und *transoiden* (163.0 - 172.3°) Umgebungswinkel am Rhodium-Zentrum geben gut die stark verzerrte Oktaederstruktur wieder. Die Bindungswinkel im Aziridinring (58.6 - 61.0°) weichen nur geringfügig vom optimalen 60°-Winkel ab und stimmen ebenso wie die Aziridin-Bindungslängen (142 - 147 ppm) gut mit denen des freien Aziridins überein.^[9] Auch die restlichen Bindungslängen und -winkel sind vergleichbar mit denen von ähnlichen Allyl-Komplexen.^[265, 266]

2.2.4.3 Spektroskopische Charakterisierung von **89a**

Die Verbindung **89a** wurde durch ¹H- und ¹³C-NMR- sowie IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

Die Signale der η³-Allylliganden in den ¹H-NMR-Spektren wurden nach den NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Allyl-Rhodium-Komplexen von *Green* und *Parker* bzw. gemäß der Dissertation von *Ponikvar* zugeordnet.^[267, 268]

Die Signale der allylischen CH₂-Gruppen spalten schon im ¹H-NMR-Spektrum des Edukts **88** leicht auf, da auch hier die Allylliganden asymmetrisch koordiniert sind; noch deutlicher ist dies im ¹H-NMR-Spektrum von **89a** (vgl. Tabelle 2.28). Die ³J-Kopplungskonstanten der

Allylprotonen liegen zwischen 6.8 und 12.2 Hz und somit, genauso wie die 4J -Kopplungskonstante von 1.8 Hz, im erwarteten Bereich.^[266]

Tabelle 2.28 ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Allylliganden von **88** und **89a** in CD_2Cl_2

Vbdg.	δ	allyl- CH_2	allyl- CH	allyl- CH_2	allyl- CH
88		1.76 / 2.52 / 3.85 / 5.08	4.77-4.87	43.65 / 75.46	94.03
		1.79 / 2.53 / 4.06 / 5.14		43.71 / 75.53	94.15
89a		1.01 / 2.85 / 3.38 / 4.39	4.70-4.90	40.08 / 69.15	92.72
		1.05 / 3.09 / 4.16 / 4.58		40.51 / 72.55	96.56

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von **89a** erkennt man die asymmetrische Koordination der Allylliganden und man erhält sechs Signale für die C-Atome der beiden Allylliganden (vgl. Tabelle 2.28).

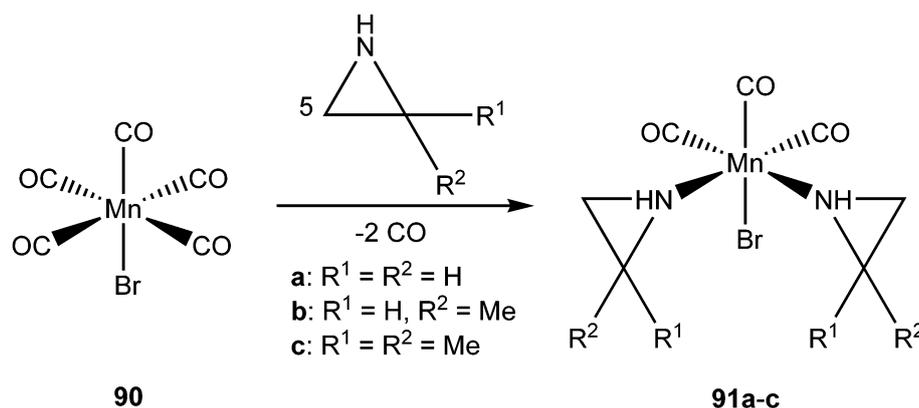
Die ^1H -NMR-Signale der N-ständigen Protonen sind stark tieffeldverschoben (4.04 / 4.77 ppm) im Vergleich zu dem des freien Aziridins **a**. Auch die Signale der Methylenprotonen sind um 0.10 - 0.71 ppm tieffeldverschoben, genauso wie die Aziridinsignale im ^{13}C -NMR-Spektrum (4.37 - 7.86 ppm).

Das IR-Spektrum ist vergleichbar mit denen anderer Aziridin-Übergangsmetall-Komplexe.^[71] Es finden sich Absorptionsbanden für die NH-Streckschwingung (3113 cm^{-1}), für die $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen ($3059 - 2925\text{ cm}^{-1}$) und im Aziridinfingerprint-Bereich ($1466 - 808\text{ cm}^{-1}$) mit der charakteristischen Ring-Deformationsschwingung bei 882 cm^{-1} .

Im Massenspektrum von **89a** konnte der Massenpeak des Komplex-Kations detektiert werden, sowie zwei Peaks für die Abspaltung beider Aziridinliganden.

2.3 Reaktionen mit dem Carbonyl-Komplex $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$

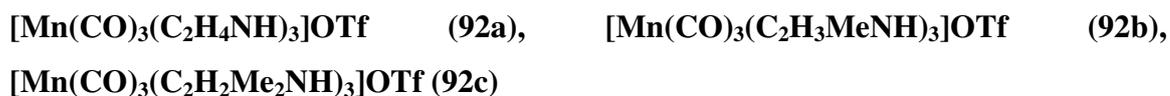
Aziridin-Carbonyl-Komplexe sind seit den 70er Jahren bekannt. Von *Beck et al.* wurden Aziridin-Carbonyl-Komplexe durch Belichten der Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram dargestellt.^[86] Von *Wilberger* und *Krinninger* bzw. in der eigenen Diplomarbeit wurden Halogeno-Pentacarbonyl-Komplexe von Mangan zu neutralen *Bis*-Aziridin-Komplexen umgesetzt (vgl. Schema 2.20).^[84, 148]



Schema 2.20 Darstellung der neutralen *Bis*-Aziridin-Komplexe **91a-c**^[86, 148]

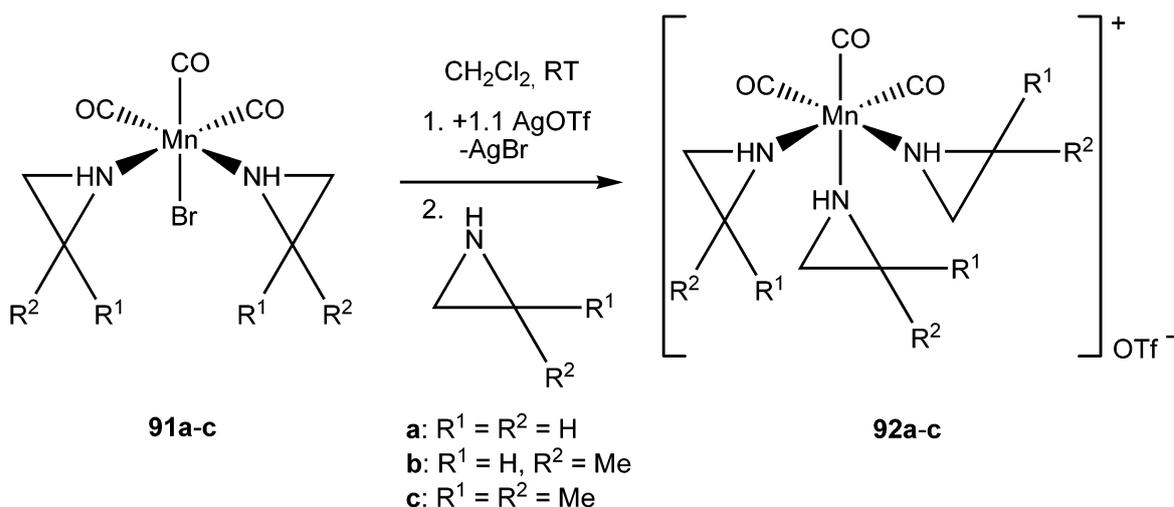
Im Folgenden werden die *Bis*-Aziridin-Komplexe **91a-c** durch Dehalogenierung mit Silbertriflat und anschließende Addition des entsprechenden Aziridins (**a-c**) zu den kationischen *Tris*-Aziridin-*Tris*-Carbonyl-Komplexen **92a-c** umgesetzt.

2.3.1 Darstellung kationischer *Tris*-Aziridin-*Tris*-Carbonyl-Komplexe:



Wie in Schema 2.21 dargestellt werden die *Bis*-Aziridin-Komplexe **91a-c** in Dichlormethan gelöst und mit 1.1 Äquivalenten Silbertriflat versetzt. Entstandenes AgBr wird abgetrennt und ein Äquivalent des entsprechenden Aziridins (**a-c**) zugegeben. Man erhält die Komplexe **92a-c** als gelbe Pulver.

92a-c sind gut löslich in polaren Lösemitteln wie Aceton oder Dichlormethan und unlöslich in unpolaren Lösemitteln wie *n*-Hexan oder *n*-Heptan. Sie zersetzen sich an Luft, sind aber als Feststoffe unter Argon beliebig lange lagerbar.



Schema 2.21 Darstellung der kationischen *Tris*-Aziridin-*Tris*-Carbonyl-Komplexe **92a-c**

Es konnten keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden, jedoch wurden die Ergebnisse durch korrekte Elementaranalysen und spektroskopische Verfahren bestätigt (vgl. Kapitel 2.3.2).

2.3.2 Spektroskopische Charakterisierung von **92a-c**

Die Verbindungen **92a-c** wurden durch ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

In den Tabellen 2.29 und 2.30 sind die ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Signale der Verbindungen **92a-c** und der entsprechenden freien Aziridine (**a-c**) aufgeführt.^[134, 148]

Tabelle 2.29 ^1H -NMR-Daten [ppm] von **92a-c** in CD_2Cl_2 und von **a-c** in CDCl_3

Vbdg.	δ	az-CH ₂	az-CH	NH	Me
92a		2.01	–	2.49	–
92b		2.01-2.08 / 2.22-2.27	2.35-2.41	?	1.49
92c		1.68-1.78 / 2.37-2.44	–	?	1.50 / 1.54 / 1.57 / 1.63
a		1.37	–	-0.02	–
b		1.23 / 1.68	1.92	0.00	1.14
c		1.26	–	-0.33	0.96

Die Signale der NH-Protonen von **92a** erscheinen im Vergleich zum Signal des freien Aziridins **a** um 2.51 ppm tieffeldverschoben, während die von **92b, c** nicht eindeutig zuzuordnen sind, da sie von den Signalen der restlichen Ringprotonen überlagert werden. Auch die Signale der endo-

und exocyclischen Kohlenstoffprotonen sind im Vergleich zu denen der freien Aziridine um 0.35 bis 1.15 ppm tieffeldverschoben.

Tabelle 2.30 ^{13}C -NMR-Daten [ppm] von **92a-c** in CD_2Cl_2 und von **a-c** in CDCl_3

Vbdg.	δ	az-CH ₂	az-CH	az-C _q	Me
92a		26.36	–	–	–
92b		32.66-33.33	35.34-36.22	–	17.33-18.29
92c		38.35-39.00	–	39.23-40.85	23.07-25.01
a		17.80	–	–	–
b		25.34	26.08	–	19.55
c		33.30	–	30.98	24.71

In den ^{13}C -NMR-Spektren von **92b, c** erhält man zahlreiche Signale, die in Tabelle 2.30 in engen Bereichen angegeben sind. Diese erhält man durch die Ausbildung von Stereoisomeren mit unterschiedlicher Umgebung der C-Atome. Durch die Koordination des Stickstoffs an das Manganzentrum wird die Stickstoffinversion gehindert und durch den Einsatz von ungleichmäßig substituierten Aziridinen erhält man neue Stereozentren am Stickstoff.^[150]

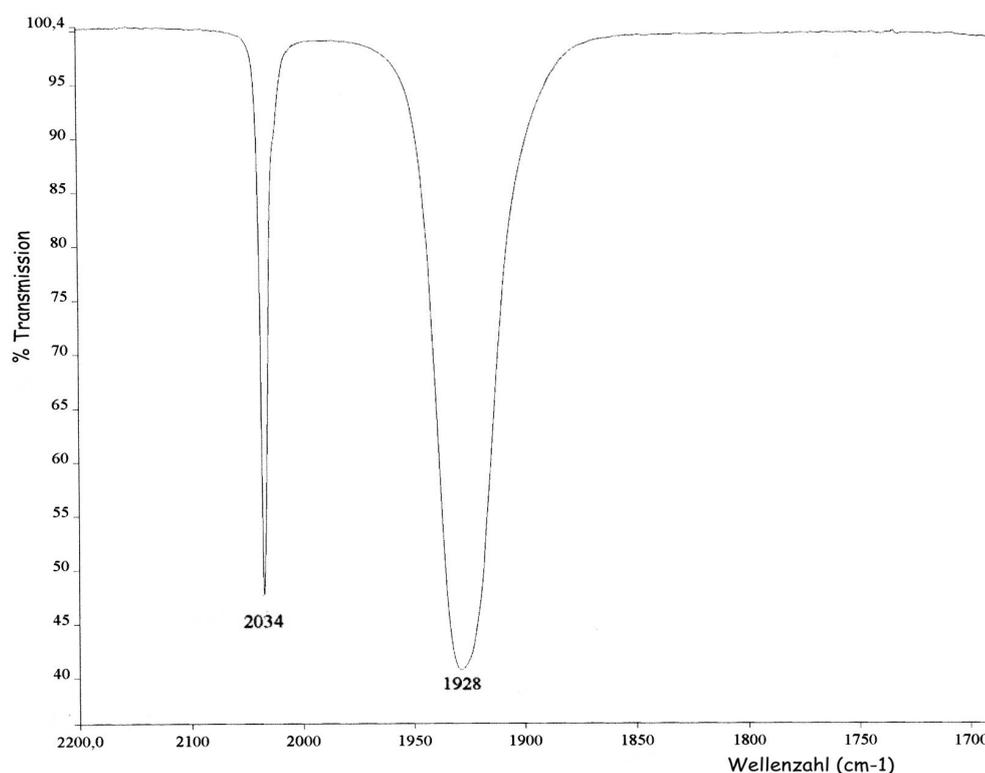
Alle Signale exocyclischer Kohlenstoffatome sind tieffeldverschoben im Vergleich zu denen der freien Aziridine. Dabei sind die Signale der CH₂-Gruppen im Schnitt weniger stark verschoben (5.05 - 8.56 ppm) als die der CH- und C_q-Gruppen (8.25 - 10.14 ppm). Auf Grund der unterschiedlichen räumlichen Ausrichtungen sind die Signale der Methylgruppen von **92c** teilweise tieffeldverschoben (bis 0.3 ppm), aber hauptsächlich hochfeldverschoben (bis 1.64 ppm). Die Methylsignale von **92b** sind im Vergleich zu dem des freien Aziridins **b** ins höhere Feld verschoben (1.26 - 2.22 ppm).

In Tabelle 2.31 sind die Wellenzahlen der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden von $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ (**90**), der *Bis*-Aziridin-Komplexe **91a-c** und der *Tris*-Aziridin-Komplexe **92a-c** angegeben.^[113, 134, 148] Für Komplex **90** beobachtet man wegen der C_{4v} -Symmetrie drei Banden, die den Schwingungsmoden $2A_1$ und E zugeordnet werden können. Ebenfalls drei Banden der Rassen $2A'$ und A'' erhält man bei den *Bis*-Aziridin-Komplexen **91a-c** (lokale Punktgruppe C_5). Für die Produkte **92a-c**, mit C_{3v} -Lokalsymmetrie werden zwei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden der Schwingungsmoden A_1 und E (intensiver und verbreitert) beobachtet. In Abbildung 2.35 ist der Carbonylbereich des Schwingungsspektrums von **92a** abgebildet.

Tabelle 2.31 CO-Valenzschwingungen [cm^{-1}] von **90**, **91a-c** und **92a-c** in CH_2Cl_2

Vbdg.	$\nu(\text{CO})$		
90	2134 (A_1)	2051 (E)	2000 (A_1)
91a	2027 (A')	1933 (A')	1902 (A'')
91b	2029 (A')	1934 (A')	1902 (A'')
91c	2027 (A')	1933 (A')	1902 (A'')
92a	2034 (A_1)	1928 (E)	–
92b	2031 (A_1)	1925 (E)	–
92c	2029 (A_1)	1925 (E)	–

Durch die Ausbildung einer π -Rückbindung vom Mangan zu den CO-Liganden werden antibindende Orbitale der CO-Liganden besetzt. Durch die Substitution der CO-Liganden (σ -Donor- π -Akzeptor) von **90** durch die Aziridinliganden (σ -Donor) wird die Elektronendichte am Manganzentrum erhöht und somit die Rückbindungen zu den Carbonylliganden verstärkt. Dadurch kommt es zu einer merklichen Verschiebung der Absorptionsbanden zu niedrigeren Wellenzahlen. Dabei bewirkt die Substitution des Bromo- gegen den Aziridinliganden, wie in Tabelle 2.31 zu sehen, kaum eine weitere Verschiebung. Auch im Vergleich zu anderen, oktaedrischen $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{X}_3$ -Komplexen, wie z. B. $\text{MnCp}(\text{CO})_3$ (2019 s, 1947 vs) sind die Banden nicht signifikant verschoben.^[269]


Abbildung 2.35 Carbonylbereich des Schwingungsspektrums von **92a** in CH_2Cl_2

Die IR-Spektren von **92a-c** stimmen gut mit denen von anderen Aziridin-Komplexen überein.^[71] Neben den o. g. Carbonylbanden werden die Banden für die NH-Streckschwingungen (3260 - 3269 cm⁻¹), CH-Streckschwingungen (3020 - 2939 cm⁻¹) und im Aziridin-Fingerprintbereich (1467 - 757 cm⁻¹) detektiert, wobei die Banden der symmetrischen und asymmetrischen Streck- und Deformationsschwingungen des Triflatanions (siehe Tabelle 2.32) teilweise im Aziridin-Fingerprint-Bereich liegen.

Tabelle 2.32 IR-Daten [cm⁻¹] der Streck- und Deformationsschwingungen von CF₃SO₃⁻ in **92a-c**

Vbdg.	asym. ν(CF ₃)	sym. ν(CF ₃)	asym. ν(SO ₃)	sym. ν(SO ₃)	sym. δ(CF ₃)	sym. δ(SO ₃)	asym. δ(CF ₃)	asym. δ(SO ₃)
92a	1266	1228	1169	1032	756	634	575	520
92b	1279	1225	1162	1034	757	636	575	518
92c	1242	1225	1166	1029	758	639	574	518

In den Massenspektren von **92a-c** werden die Peaks für das Komplex-Kation gefunden. Das Fragmentierungsmuster wird geprägt von der sukzessiven Abspaltung eines Aziridinliganden und von mindestens zwei CO-Liganden.

3 Experimenteller Teil

3.1 Vorbemerkungen

3.1.1 Analytik

Schmelzpunkte

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

Kernresonanzspektroskopie

Kernresonanzspektren wurden an den Geräten Jeol Eclipse 270, Joel Eclipse 400 und Joel EX400 aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm, bezogen auf Tetramethylsilan gegen den Restprotonengehalt des verwendeten deuterierten Lösungsmittels bzw. dessen Kohlenstoffatome. Als Referenz für ^{31}P -NMR-Spektren dient 85%ige Phosphorsäure als externer Standard. Kopplungskonstanten nJ über n Bindungen werden in Hertz angegeben. Die Signalmultiplizitäten werden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quint (Quintett), sext (Sextett), sept (Septett) und m (Multipllett) abgekürzt. Verbreiterte Signale sind mit „br“ gekennzeichnet.

Lösungsmittel	CD_2Cl_2	CD_3Cl	CD_3OD	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	D_2O
^1H -NMR [ppm]	5.32	7.26	3.31	2.05	4.79
^{13}C -NMR [ppm]	53.5	77.16	49.0	29.8/206.3	–

Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden an einem Nicolet 520 FT-IR-Spektrometer bzw. an einem Perkin Elmer Spectrum One FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Flüssige Proben wurden als Film zwischen zwei NaCl-Platten, feste Proben als KBr-Presslinge vermessen. Die Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ der Absorptionsbanden werden in cm^{-1} , die Bandenintensitäten mit sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w) angegeben. Breite Banden sind mit „br“ gekennzeichnet.

UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren wurden an einem IS Perkin-Elmer Lambda 16 Spektrometer aufgenommen. Die Messungen erfolgten in Standardquarzglasküvetten bei Raumtemperatur. Angegeben werden

das verwendete Lösungsmittel, die Wellenlänge λ der Absorptionsmaxima in nm sowie der molare Absorptionskoeffizient ε in cm^2/mmol .

Massenspektrometrie

Massenspektren wurden auf einem Finnigan MAT 90, Joel MStation JMS 700 aufgenommen. Die Aufnahme der Proben erfolgte mittels Direktinsertion bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV. Die FAB⁺-Spektren zur Detektion positiver oder stark polarisierter Komplexe wurden in einer NBA-Matrix aufgenommen.

Elementaranalyse

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

Einkristallröntgenstrukturanalysen

Die Einkristallröntgenstrukturmessungen wurden auf einem Nonius Kappa CCD oder Stoe IPDS mit Drehanodengenerator sowie einem Oxford Diffraction XCalibur mit Sapphire CCD-Detektor durchgeführt.

3.1.2 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Reaktionen mit hydrolyse- oder sauerstoffempfindlichen Reagenzien bzw. Produkten wurden in Schlenkrohren, die mit Hilfe eines Heißluftföns im Vakuum ausgeheizt wurden, unter einer Argonatmosphäre durchgeführt. Zur Entfernung von Wasserspuren (Reinheitsgrad 4.8, Fa. Linde) wurde Ar durch eine Säule Molekularsieb (4 Å), welches vorher bei 350 °C im Vakuum ausgeheizt wurde, und anschließend durch eine Säule Sicapent geleitet. Die Trennung der Phasen bei heterogenen Reaktionsgemischen erfolgte entweder durch Zentrifugieren und anschließendes Abpipettieren der überstehenden Lösung oder durch Abfiltrieren der Lösung durch eine Schlenkfritte. Die zum Transfer der Lösungsmittel und Reagenzien benutzten Spritzen, Kanülen und Pipetten wurden zuvor mehrmals mit Argon gespült. Der Fortgang der Reaktion wurde bei carbonylhaltigen Verbindungen durch IR-Spektroskopie verfolgt. Alle Ausbeuten beziehen sich auf die im Unterschuss eingesetzte Komponente und wurden nicht optimiert.

3.1.3 Vakuum

Die folgenden Drücke wurden mit den verwendeten Vakuumpumpen gemessen: Membranpumpenvakuum (MPV): 5 mbar; Ölpumpenvakuum (ÖPV): 0.001 mbar.

3.1.4 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindung wurde nach Literaturvorschrift dargestellt:

Aziridin,^[10] 2-Methylaziridin,^[10] 2,2-Dimethylaziridin,^[10] 2-Ethylaziridin,^[10] $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$,^[270]
 $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$,^[271] $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$,^[272] $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$,^[273] $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$,^[274]
 $[\text{IrCl}_2(\text{Cp}^*)]_2$.^[275]

Die Verbindungen 2-Phenylaziridin, $[\text{RhCl}_2(\text{Cp}^*)]_2$, $[\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$ stammen aus Beständen des Arbeitskreises. Alle anderen nicht näher beschriebenen Chemikalien wurden von den Firmen Aldrich, Fluka, Merck und Sigma käuflich erworben. Soweit nicht anders angegeben, wurden sie ohne weitere Reinigung verwendet.

3.1.5 Verwendete Lösungsmittel

Alle für die Reaktionen mit hydrolyseempfindlichen Substanzen benötigten trockenen Lösungsmittel wurden nach folgenden üblichen Standardverfahren getrocknet, destilliert und unter Argon aufbewahrt.

Aceton

Reines Aceton wurde über 3 Å Molsieb vorgetrocknet, in einer mit 3 Å Molsieb befüllten Schutzgassäule getrocknet und über 3 Å Molsieb gelagert.

Dichlormethan

Destilliertes Dichlormethan wurde über 3 Å Molsieb vorgetrocknet, in einer Umlaufapparatur über frischem Calciumhydrid destilliert und über 3 Å Molsieb gelagert.

Methanol

Destilliertes Methanol wurde über 3 Å Molsieb vorgetrocknet, einmal destilliert, 2 h über Mg/I_2 unter Rückfluß erhitzt, abschließend nochmals destilliert und über 3 Å Molsieb gelagert.

n-Hexan

n-Hexan wurde über 3 Å Molsieb vorgetrocknet, in einer Umlaufapparatur über frischem Natrium destilliert und über 3 Å Molsieb gelagert.

n-Pentan

n-Pentan wurde über 3 Å Molsieb vorgetrocknet, in einer Umlaufapparatur über frischem Natrium destilliert und über 3 Å Molsieb gelagert.

n-Heptan

n-Heptan wurde über 4 Å Molsieb vorgetrocknet, in einer Umlaufapparatur über frischem Calciumchlorid destilliert und über 4 Å Molsieb gelagert.

3.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

3.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

- *Darstellung der Bis(Aziridin)-Palladium(II)-Komplexe 46a-d, f*

Palladiumdichlorid (**45**) wird in 20 ml Dichlormethan (zur Darstellung von **46a-d**) bzw. Methanol (zur Darstellung von **46f**) suspendiert und mit zwei Äquivalenten Aziridin versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Das Lösemittel wird im ÖPV entfernt und der gelbe Feststoff zur Reinigung in *n*-Hexan über Nacht gerührt. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das zurückbleibende Pulver im ÖPV getrocknet.

3.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift 2

- *Darstellung der Tetrakis-Aziridin-Kupfer(II)-Komplexe 51a, b und 53d*

CuCl₂ (**50**) wird in 20 ml Dichlormethan suspendiert und mit fünf Äquivalenten des entsprechenden Aziridins (**a**, **b**, **d**) versetzt. Die entstandene Lösung wird über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand zur Reinigung in *n*-Hexan gerührt. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das zurückbleibende Pulver im ÖPV getrocknet.

3.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

- *Darstellung der N-(2-Aminoethyl/-propyl)aziridin-Kupfer(II)-Komplexe 57a und 59c*

Unter Kühlung einer Eis-Salz-Mischung (-10 °C) wird Aziridin (**a**, **c**) vorgelegt und unter Rühren wasserfreies CuCl₂ (**50**) langsam portionsweise zugegeben. Man lässt bis zur vollständigen Umsetzung bei RT rühren und entfernt dann überschüssiges Aziridin im Vakuum. Man rührt den Rückstand zur Reinigung in *n*-Hexan oder *n*-Pentan über Nacht. Nach Abpipettieren der überstehenden Lösung wird das Produkt im ÖPV getrocknet.

3.2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift 4

- *Darstellung der N-(2-Aminoethyl/-propyl)aziridine 60 und 61*

Der entsprechende Kupfer(II)-Komplex (**57a** bzw. **59c**) wird in Wasser gelöst und mit einem Überschuss an Natriumsulfid versetzt. Man lässt 30 min rühren und filtriert den entstandenen Kupfersulfid-Niederschlag ab. Anschließend wird die wässrige Aziridinphase, anfangs bei 120°, später bei 150 - 170° im MPV, abdestilliert, um das überschüssige Na₂S und das entstandene NaCl zu entfernen. Danach wird mit KOH gesättigt, um eine Phasentrennung zu erreichen. Die

untere wässrige Phase wird abgetrennt und die organische Produkt-Phase zur Trocknung über Natrium destilliert.

3.2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift 5

- *Darstellung der oligomeren Cu(I)-Komplexe $[Cu_6Br_5(Me_2az)_6]Br$ (63c) und $[CuBr(Phaz)_2]_2$ (64e)*

CuBr (**62**) wird in 20 mL Dichlormethan suspendiert und mit zwei (**e**) bzw. fünf (**c**) Äquivalenten des entsprechenden Aziridins versetzt. Es entsteht sofort eine farblose klare Lösung. Man lässt bei RT rühren und entfernt das Lösemittel im ÖPV. Der Rückstand wird zur Reinigung in *n*-Hexan gerührt und nach Abpipettieren der überstehenden Hexanphase im ÖPV getrocknet.

3.2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift 6

- *Darstellung der kationischen Mono-Aziridin-Komplexe $[M(az)(CO)(PPh_3)_2]OTf$ 69d (M = Rh) und 70c (M = Ir)*

$[MCl(CO)(PPh_3)_2]$ (M = Rh: **65**, M = Ir: **66**) wird in Dichlormethan suspendiert und mit 1.1 Äquivalenten Silbertriflat versetzt. Es wird 45 min bei RT gerührt und das entstandene Silberchlorid durch Zentrifugation abgetrennt. Anschließend wird ein Äquivalent des entsprechenden Aziridins zugegeben und bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der gelbe Rückstand zur Reinigung in *n*-Hexan gerührt. Die Hexanphase wird abpipettiert und das Produkt im ÖPV getrocknet. Die Verbindung **70c** wird unter Lichtausschluss hergestellt.

3.2.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift 7

- *Darstellung der neutralen Mono-Aziridin-Komplexe $[MCl_2(Cp^*)(az)]$ 73a, b (M = Rh) und 74a-e (M = Ir)*

Das entsprechende Dimer $[MCl_2(Cp^*)]_2$ (M = Rh: **71** bzw. M = Ir: **72**) wird in 20 mL Dichlormethan gelöst und anschließend mit zwei Äquivalenten des entsprechenden Aziridins (**a-e**) versetzt. Die Reaktionslösung wird bei RT gerührt und danach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Den Rückstand lässt man über Nacht zur Reinigung in *n*-Hexan rühren. Die überstehende *n*-Hexanphase wird abpipettiert und das zurückbleibende Pulver im ÖPV getrocknet.

3.2.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift 8

- *Darstellung der kationischen Bis-Aziridin-Komplexe $[\text{IrCl}(\text{Cp}^*)(\text{az})_2]\text{OTf}$ **75a, e** und **76***

Der entsprechende neutrale *Mono*-Aziridin-Komplex $[\text{IrCl}_2(\text{Cp}^*)(\text{az})]$ (**74a, c, e**) wird in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit 1.1 Äquivalenten Silbertriflat versetzt. Nach 1 h Rühren wird das Silberchlorid durch Zentrifugieren abgetrennt. Anschließend wird ein Äquivalent des entsprechenden Aziridins (**a** bzw. **e**) zugegeben. Es wird bei RT gerührt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Zur Reinigung wird der gelbe Rückstand über Nacht in *n*-Hexan gerührt. Nach dem Abpipettieren der Hexanphase wird der Feststoff im ÖPV getrocknet.

3.2.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift 9

- *Darstellung der kationischen Bis-Aziridin-Komplexe $[\text{MCl}(\text{Cp}^*)(\text{az})_2]\text{Cl}$ **78a-c, e** ($M = \text{Rh}$) und **79a-d** ($M = \text{Ir}$)*

Das entsprechende Dimer $[\text{MCl}_2(\text{Cp}^*)]_2$ ($M = \text{Rh}$: **71** bzw. $M = \text{Ir}$: **72**) wird in 20 mL Dichlormethan gelöst und anschließend mit fünf Äquivalenten des entsprechenden Aziridins versetzt. Die Reaktionslösung wird bei RT gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Den Rückstand lässt man über Nacht zur Reinigung in *n*-Hexan rühren. Die überstehende *n*-Hexanphase wird abpipettiert und das zurückbleibende Pulver im ÖPV getrocknet.

3.2.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift 10

- *Darstellung der kationischen Tris-Aziridin-Komplexe $[\text{M}(\text{Cp}^*)(\text{az})_3](\text{OTf})_2$ **80a** ($M = \text{Rh}$) und **81a** ($M = \text{Ir}$)*

Das entsprechende Dimer $[\text{MCl}_2(\text{Cp}^*)]_2$ ($M = \text{Rh}$: **71** bzw. $M = \text{Ir}$: **72**) wird in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit 4.5 Äquivalenten Silbertriflat 2 h gerührt. Das entstandene Silberchlorid wird abgetrennt und die Lösung mit 6.1 Äquivalenten Aziridin (**a**) versetzt. Man lässt über Nacht bei RT rühren und entfernt das Lösemittel im Vakuum. Der Rückstand wird zur Reinigung 2 h in *n*-Heptan gerührt und nach dem Abpipettieren der Heptanphase wird das Produkt im ÖPV getrocknet.

3.2.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift 11

- *Darstellung der kationischen *N*-(2-Aminoethyl)aziridin-Aziridin-Komplexe $[\text{M}(\text{Cp}^*)(\text{aeaz})(\text{az})](\text{OTf})_2$ **82a** ($M = \text{Rh}$) und **83a** ($M = \text{Ir}$)*

Der entsprechende *Bis*-Aziridin-Komplex $[\text{MCl}(\text{Cp}^*)(\text{az})_2](\text{Cl})$ ($M = \text{Rh}$: **78a** bzw. $M = \text{Ir}$: **79a**) wird in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit 2.2 Äquivalenten Silbertriflat 1 h gerührt. Das entstandene Silberchlorid wird abgetrennt und die Lösung mit 2.5 Äquivalenten Aziridin (**a**)

versetzt. Danach wird über Nacht bei RT gerührt, der entstandene Niederschlag über eine Fritte (Por. 4) abgetrennt und zur Reinigung mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen. Zum Schluss wird das Produkt im ÖPV getrocknet.

3.2.12 Allgemeine Arbeitsvorschrift 12

- *Darstellung der neutralen Mono-Aziridin-Komplexe* $[MCl(COD)(az)]$ **86a-e** ($M = Rh$) und **87a-c** ($M = Ir$)

Das entsprechende Dimer $[MCl(COD)]_2$ ($M = Rh$: **84** bzw. $M = Ir$: **85**) wird in 20 mL Dichlormethan gelöst und anschließend mit fünf (**86a-e**, **87b**) bzw. zwei (**87a**, **c**) Äquivalenten des entsprechenden Aziridins (**a-e**) versetzt. Die Reaktionslösung wird bei RT gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Den Rückstand lässt man über Nacht zur Reinigung in *n*-Hexan rühren. Die überstehende *n*-Hexanphase wird abpipettiert und das zurückbleibende Pulver im ÖPV getrocknet.

3.2.13 Allgemeine Arbeitsvorschrift 13

- *Darstellung der kationischen Tris-Aziridin-Komplexe* $[M(CO)_3(az)_3]OTf$ **92a-c**

Der entsprechende *Bis*-Aziridin-Komplex $[MnBr(CO)_3(az)_2]$ (**91a-c**) wird in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit 1.1 Äquivalenten Silbertriflat 2 h gerührt. Das entstandene Silberchlorid wird abgetrennt und die Lösung mit 2.5 Äquivalenten Aziridin (**a**) versetzt. Die Lösung wird bei RT gerührt, anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt und zur Reinigung über Nacht in *n*-Hexan gerührt. Nach Abpipettieren der Hexanphase wird das Produkt im ÖPV getrocknet.

3.3 Experimente

3.3.1 [Bis(aziridin)-dichloro-palladium(II)] (46a)

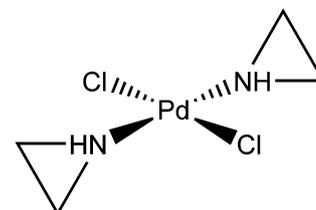
Durchführung: Nach AAV 1.

Ansatz:

268 mg (1.51 mmol) PdCl₂ (**45**) in 20 mL Dichlormethan

163 μ L (3.02 mmol) Aziridin (**a**)

Reaktionszeit: 12 h



M(C₄H₁₀Cl₂N₂Pd): 263.46 g/mol.

Ausbeute: 389 mg (1.48 mmol, 98.0 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 185 °C.

¹H-NMR(400.18 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.46 (br, 2H, NH), 1.89 (dd, ³J = 4.8 Hz, ³J = 7.9 Hz, 4H, az-CH₂), 2.09 (dd, ³J = 4.8 Hz, ³J = 5.9 Hz, 4H, az-CH₂).

¹³C-NMR(100.63 MHz, CD₂Cl₂): δ = 23.26 (az-CH₂).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3257 (vs), 3113 (w), 3025 (w), 1598 (w), 1461 (m), 1434 (m), 1317 (m), 1251 (w), 1230 (m), 1222 (m), 1145 (w), 1132 (m), 1094 (m), 1083 (m), 1056 (w), 1019 (w), 935 (m), 885 (m), 762 (w), 477 (w).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 264 (100) [M⁺], 229 (20) [M⁺ - Cl], 192 (18) [M⁺ - 2 Cl], 149 (50) [M⁺ - 2 Cl - az], 106 (11) [M⁺ - 2 Cl - 2 az].

Ber. (%): C: 18.24 H: 3.83 N: 10.63.

Gef. (%): C: 17.95 H: 3.41 N: 10.24.

3.3.2 [Dichloro-bis(2-methylaziridin)-palladium(II)] (46b)

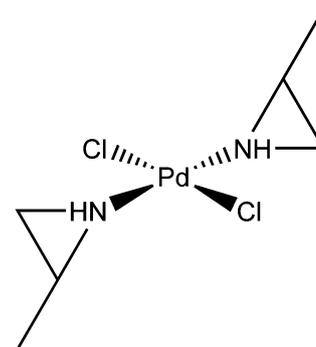
Durchführung: Nach AAV 1.

Ansatz:

329 mg (1.86 mmol) PdCl₂ (**45**) in 20 mL Dichlormethan

265 μ L (3.72 mmol) 2-Methylaziridin (**b**)

Reaktionszeit: 12 h



M(C₆H₁₄Cl₂N₂Pd): 291.51 g/mol.

Ausbeute: 424 mg (1.45 mmol, 78.2 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 147°C.

¹H-NMR(270.17 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.03 (br, 2H, NH), 1.27 (d, ³J = 5.6 Hz, 6H, CH₃), 1.67 (ddd, ²J = 1.2 Hz, ³J = 6.2 Hz, 2H, az-CH₂), 2.15 (ddd, ²J = 1.2 Hz, ³J = 5.9 Hz, 2H, az-CH₂), 2.44 (sept, ³J = 6.2 Hz, 2H, az-CH).

¹³C-NMR(67.93 MHz, CD₂Cl₂): δ = 17.58, 17.68 (CH₃), 29.07, 30.87 (az-CH₂), 32.37, 32.43 (az-CH).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3182 (m), 3010 (br, s), 2966 (br, s), 2704 (w), 1598 (w), 1456 (m), 1442 (m), 1370 (w), 1246 (m), 1222 (w), 1153 (w), 1125 (w), 1069 (m), 973 (m), 895 (w), 844 (s), 767 (w), 729 (w), 697 (w), 543 (w).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 292 (65) [M⁺], 256 (27) [M⁺ - Cl], 220 (47) [M⁺ - 2 Cl], 163 (100) [M⁺ - 2 Cl - az], 106 (19) [M⁺ - 2 Cl - 2 az].

Ber. (%): C: 24.72 H: 4.84 N: 9.61.

Gef. (%): C: 25.53 H: 4.88 N: 9.73.

3.3.3 [Dichloro-bis(2,2-dimethylaziridin)-palladium(II)] (46c)

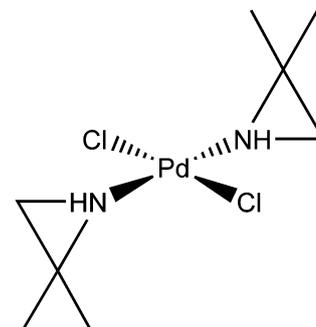
Durchführung: Nach AAV 1.

Ansatz:

236 mg (1.33 mmol) PdCl₂ (**45**) in 20 mL Dichlormethan

240 μ L (2.66 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (**c**)

Reaktionszeit: 12 h



M(C₈H₁₂Cl₂N₂Pd): 319.57 g/mol.

Ausbeute: 121 mg (1.20 mmol, 90.2 %), gelbes Pulver.

Alternative Durchführung:

96 mg (0.326 mmol) Natriumtetrachloropalladat (**47**) werden in 20 mL Wasser gelöst. Nach Zugabe von 59 μ L (0.652 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (**c**) wird 19 h gerührt. Der Niederschlag wird über eine Fritte (Por. 4) abgetrennt und dreimal mit je 5 mL Wasser gewaschen. Anschließend wird das Produkt im ÖPV getrocknet. Man erhält 103 mg (0.322 mmol, 98.7 %) des Produktes als gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 190 °C.

¹H-NMR(270.17 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.29, 1.30 (s, 6H, CH₃), 1.70, 1.71 (s, 6H, CH₃), 1.72 (br, 2H, az-CH₂), 2.01 (br, 2H, NH), 2.08 (br, 2H, az-CH₂).

¹³C-NMR(67.93 MHz, CD₂Cl₂): δ = 23.86, 23.89 (CH₃), 24.88, 24.96 (CH₃), 35.70 (az-CH₂), 36.08 (az-CH₂), 38.92 (az-C_q).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3202 (vs), 3089 (w), 3008 (w), 2969 (s), 2928 (m), 2870 (w), 1461 (m), 1446 (m), 1383 (m), 1343 (m), 1330 (m), 1272 (w), 1142 (m), 1117 (s), 1056 (w), 1033 (w), 967 (m), 928 (s), 814 (s), 557 (w), 540 (w), 449 (w).

MS(DEI): m/z (%) = 320 (43) [M⁺], 284 (38) [M⁺ - Cl], 248 (54) [M⁺ - 2 Cl], 177 (100) [M⁺ - 2 Cl - az], 106 (11) [M⁺ - 2 Cl - 2 az].

Ber. (%): C: 30.07 H: 5.68 N: 8.77.

Gef. (%): C: 29.78 H: 5.51 N: 8.54.

3.3.4 [Dichloro-bis(2-ethylaziridin)-palladium(II)] (46d)

Durchführung: Nach AAV 1.

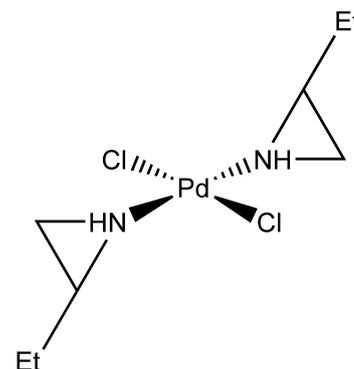
Ansatz:

430 mg (2.42 mmol) PdCl₂ (**45**) in 20 mL Dichlormethan

426 μ L (4.85 mmol) 2-Ethylaziridin (**d**)

Reaktionszeit 12 h

M(C₈H₁₂Cl₂N₂Pd): 319.57 g/mol.



Ausbeute: 696 mg (2.18 mmol, 90.1 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 137 °C.

¹H-NMR(270.17 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.03 (t, ³J = 7.4 Hz, 6H, CH₃), 1.40–1.52 (m, 4H, Et–CH₂), 1.67 (ddd, ²J = 1.4 Hz, ³J = 5.3 Hz, ³J = 8.0 Hz, 2H, az–CH₂), 2.17 (ddd, ²J = 1.3 Hz, ³J = 6.1 Hz, 2H, az–CH₂), 2.36 (tddd, ³J = 6.1 Hz, 2H, az–CH).

¹³C-NMR(67.93 MHz, CD₂Cl₂): δ = 10.81 (CH₃), 26.31 (Et–CH₂), 29.83 (az–CH₂), 38.14 (az–CH).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3250 (s), 3179 (s), 3012 (w), 2962 (m), 2932 (m), 2876 (w), 1461 (m), 1405 (w), 1381 (w), 1313 (w), 1232 (w), 1201 (w), 1150 (w), 1123 (w), 1110 (w), 1079 (w), 987 (m), 933 (m), 914 (m), 845 (m), 804 (w), 565 (w).

MS(DEI): m/z (%) = 320 (100) [M⁺], 284 (46) [M⁺ –Cl], 248 (51) [M⁺ –2 Cl], 177 (91) [M⁺ –2 Cl –az], 106 (23) [M⁺ –2 Cl –2 az].

Ber. (%): C: 30.07 H: 5.68 N: 8.77.

Gef. (%): C: 30.13 H: 5.58 N: 8.67.

3.3.5 [Dichloro-bis(*N*-(2-hydroxyethyl)aziridin)palladium(II)] (46f)

Durchführung: Nach AAV 1.

Ansatz:

171 mg (0.964 mmol) PdCl₂ (**45**) in 20 mL Methanol

155 μ L (1.92 mmol) *N*-(2-Hydroxyethyl)aziridin (**f**)

Reaktionszeit: 12 h

M(C₈H₁₈Cl₂N₂O₂Pd): 351.57 g/mol.

Ausbeute: 245 mg (0.697 mmol, 72.3 %), gelbes
Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 134 °C.

¹H-NMR(399.78 MHz, CD₃OD): δ = 1.87 (br, 4 H, az-CH₂), 2.42 (br, 4H, az-CH₂), 2.48 (t, ³*J* = 5.3 Hz, 4H, N-CH₂), 3.01 (br, 2H, OH), 4.03 (t, ³*J* = 4.6 Hz, 4H, CH₂-O).

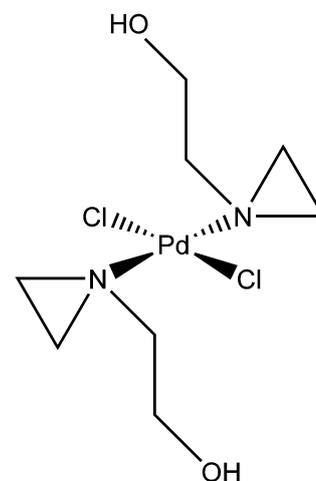
¹³C-NMR(100.53 MHz, CD₃OD): δ = 35.81 (az-CH₂), 59.63 (N-CH₂), 60.07 (CH₂-O).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3487 (s), 3092 (w), 3010 (w), 2965 (w), 2919 (m), 2871 (w), 1447 (w), 1377 (w), 1285 (w), 1250 (s), 1175 (w), 1117 (w), 1064 (vs), 1021 (m), 999 (s), 917 (s), 884 (m), 828 (w), 812 (w), 753 (m), 547 (w), 500 (m).

MS(FAB⁺): *m/z* (%) = 352 (9) [M⁺], 317 (100) [M⁺ -Cl], 278 (65) [M⁺ -2 Cl], 193 (100) [M⁺ -2 Cl -az].

Ber. (%): C: 27.33 H: 5.16 N: 7.97.

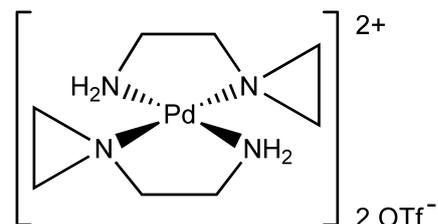
Gef. (%): C: 27.59 H: 5.14 N: 7.53.



3.3.6 [*Bis*(η^2 -*N*-(2-aminoethyl)aziridin)palladium(II)]*bis*(trifluormethansulfonat) (48a)

Durchführung:

100 mg (0.380 mmol) [*Bis*(aziridin)-dichloro-palladium(II)] (**46a**) werden in 20 mL Dichlormethan suspendiert und mit 205 mg (0.797 mmol) Silbertriflat versetzt. Nach einem Tag Rühren bei RT wird der Silberchloridniederschlag durch Zentrifugieren



abgetrennt und die Lösung mit 61.4 μ L (1.14 mmol) Aziridin versetzt. Nach weiteren 24 h Rühren trübt sich die Lösung, das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand zur Reinigung in *n*-Hexan gerührt. Die Hexanphase wird abpipettiert und das leicht gelbliche Pulver im ÖPV getrocknet.

M(C₁₀H₂₀F₆N₄O₆PdS₂): 576.83 g/mol.

Ausbeute: 108 mg (0.187 mmol, 49.2 %), schwach gelbliches Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 176 °C.

¹H-NMR(399.78 MHz, CD₃OD): δ = 1.40 (t, ³J = 2.2 Hz, 4H, az-CH₂), 1.87 (t, ³J = 2.2 Hz, 4H, az-CH₂), 2.34 (t, ³J = 5.6 Hz, en-CH₂), 2.90 (t, ³J = 5.6 Hz, en-CH₂).

¹³C-NMR(100.53 MHz, CD₃OD): δ = 28.30 (az-CH₂), 33.98 (az-CH₂), 42.87 (en-CH₂), 62.56 (en-CH₂), 121.83 (q, ¹J(C, F) = 319 Hz, CF₃).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3252 (m), 3154 (w), 2926 (w), 1608 (w), 1448 (w), 1280 (s), 1246 (s), 1166 (s), 1032 (s), 990 (w), 957 (w), 906 (w), 829 (w), 805 (w), 750 (w), 639 (s), 574 (w), 517 (m), 408 (w).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 427 (93) [M²⁺·OTf], 277 (80) [M²⁺], 191 (48) [M²⁺ -aeaz].

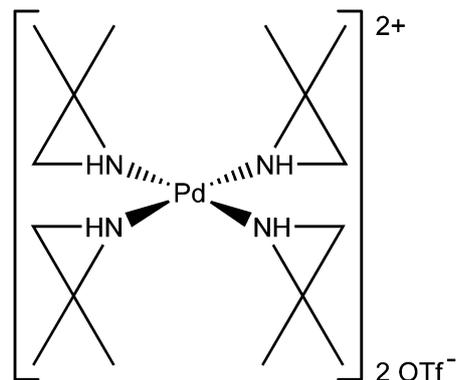
Ber. (%): C: 20.82 H: 3.49 N: 9.71.

Gef. (%): C: 22.42 H: 4.09 N: 8.37.

3.3.7 [Tetrakis(2,2-dimethylaziridin)palladium(II)]bis(trifluormethansulfonat) (49c)

Durchführung:

293 mg (0.917 mmol) [Dichloro-bis(2,2-dimethylaziridin)-palladium(II)] (46c) werden in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit 495 mg (1.926 mmol) Silbertriflat versetzt. Man lässt 1 h rühren und trennt den entstandenen Silberchloridniederschlag durch Zentrifugieren ab. Zu der gelblichen Lösung werden 248 μL (2.75 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (c) gegeben. Anschließend



wird über Nacht bei RT gerührt und der entstandene weiße Niederschlag über eine Fritte (Por. 4) abgetrennt. Das farblose Pulver wird zur Reinigung in *n*-Hexan gerührt und nach Abpipettieren der überstehenden Hexanphase im ÖPV getrocknet.

$M(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{PdS}_2)$: 689.02 g/mol.

Ausbeute: 463 mg (0.672 mmol, 73.3 %), farbloses Pulver.

Schmelzpunkt: 152 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, CD_3OD): δ = 1.44, 1.45, 1.47, 1.48 (s, 12H, CH_3), 1.69-1.87 (m, 12H, CH_3 ; 4H, az- CH_2), 2.19-2.28 (m, 4H, az- CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.93 MHz, CD_3OD): δ = 22.83, 24.48, 25.23, 25.57 (CH_3), 37.94, 38.66 (az- CH_2), 40.93, 41.51 (az- C_q), 121.71 (q, $^1J(\text{C}, \text{F}) = 318.7$ Hz, CF_3).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3225 (br), 2975 (w), 2938 (w), 2401 (w), 1468 (w), 1453 (w), 1391 (w), 1337 (w), 1259 (br, vs), 1225 (s), 1165 (s), 1128 (m), 1115 (m), 1030 (vs), 982 (w), 948 (m), 921 (m), 814 (m), 759 (w), 638 (vs), 575 (m), 517 (m), 439 (w).

MS(FAB $^+$): m/z (%) = 539 (2) [$\text{M}^{2+}\cdot\text{OTf}$], 468 (73) [$\text{M}^{2+}\cdot\text{OTf} - \text{az}$], 397 (100) [$\text{M}^{2+}\cdot\text{OTf} - 2 \text{ az}$], 247 (48) [$\text{M}^{2+} - 2 \text{ az}$], 176 (43) [$\text{M}^{2+} - 3 \text{ az}$].

Ber. (%): C: 31.38 H: 5.27 N: 8.13.

Gef. (%): C: 31.06 H: 5.47 N: 8.05.

3.3.8 [Tetrakis(aziridin)-dichlorokupfer(II)] (51a)

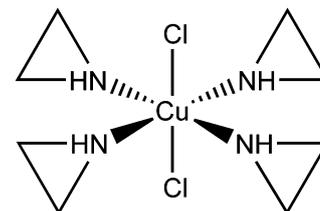
Durchführung: Nach AAV 2.

Ansatz:

231 mg (1.72 mmol) CuCl₂ (**50**) in 20 mL Dichlormethan

463 μ L (8.59 mmol) Aziridin (**a**)

Reaktionszeit: 16 h



M(C₈H₂₀Cl₂CuN₄): 306.72 g/mol.

Ausbeute: 518 mg (1.69 mmol, 98.2 %), blaues Pulver.

Schmelzpunkt: 117 °C.

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3264 (m), 3222 (s), 3158 (m), 3005 (w), 2924 (w), 1429 (w)
1308 (w), 1284 (w), 1230 (m), 1093 (w), 1074 (w), 1056 (w), 930 (w), 884 (s), 805 (w), 440 (w).

UV/Vis(CH₂Cl₂) [nm]: λ_{max} (ϵ) = 667 (239 cm²/mmol).

Ber. (%): C: 31.33 H: 6.57 N: 18.27.

Gef. (%): C: 29.55 H: 6.74 N: 16.14

3.3.9 [Dichloro-tetrakis(2-methylaziridin)kupfer(II)] (51b)

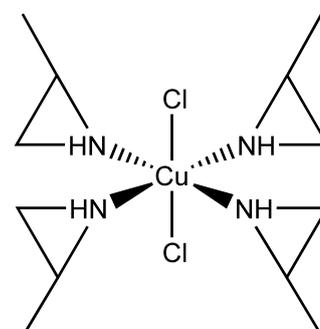
Durchführung: Nach AAV 2.

Ansatz:

200 mg (1.49 mmol) CuCl₂ (**50**) in 20 mL Dichlormethan

531 μ L (7.45 mmol) 2-Methylaziridin (**b**)

Reaktionszeit: 16 h



M(C₁₂H₂₈Cl₂CuN₄): 362.83 g/mol.

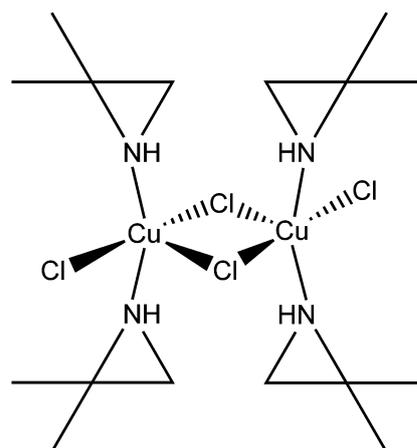
Ausbeute: 530 mg (1.46 mmol, 98.0 %), blaues Pulver.

Schmelzpunkt:	116 °C.
IR(KBr) [cm⁻¹]:	$\tilde{\nu}$ = 3218 (br), 3023 (w), 3001 (w), 2959 (m), 2928 (w), 2873 (w), 1467 (w), 1454 (w), 1440 (w), 1397 (w), 1368 (w), 1281 (w), 1236 (m), 1220 (w), 1161 (w), 1128 (w), 1105 (w), 1048 (m), 974 (w), 950 (m), 905 (w), 844 (s), 765 (w), 483 (w)
UV/Vis(CH₂Cl₂) [nm]:	$\lambda_{max} (\epsilon) = 660 (282 \text{ cm}^2/\text{mmol})$.
Ber. (%) :	C: 39.72 H: 7.78 N: 15.44 Cl: 19.54.
Gef. (%) :	C: 39.64 H: 7.73 N: 15.19 Cl: 19.76.

3.3.10 Bis[μ_2 -chloro-chloro-bis(2,2-dimethylaziridin)kupfer(II)] (52c)

Durchführung:

249 mg (1.85 mmol) wasserfreies CuCl₂ (**50**) werden in 20 mL Dichlormethan suspendiert und mit 333 μ L (3.70 mmol) 2,2-Dimethylaziridin versetzt. Man lässt 12 h bei RT rühren und entfernt das Lösemittel im Vakuum. Anschließend wird der grüne Rückstand zur Reinigung über Nacht in *n*-Hexan gerührt. Nach Abpipettieren der überstehenden Hexanphase wird das Produkt im ÖPV getrocknet.



M(C₁₆H₃₆Cl₄Cu₂N₄):	553.39 g/mol.
Ausbeute:	487 mg (0.880 mmol, 95.1 %), grünes Pulver.
Schmelzpunkt:	Zersetzung > 120 °C.

IR(KBr) [cm⁻¹]:	$\tilde{\nu}$ = 3219 (m), 3134 (w), 2967 (m), 2930 (m), 2876 (w), 1585 (w), 1453 (w), 1386 (m), 1375 (w), 1339 (w), 1264 (w), 1228 (w), 1198 (w), 1151 (w), 1121 (m), 1071 (w), 1044 (w), 1021 (w), 998 (w), 964 (w), 922 (w), 889 (w), 865 (w), 811 (m), 767 (w), 659 (w), 576 (w), 523 (w), 440 (w).
-----------------------------------	--

UV/Vis(CH₂Cl₂) [nm]:	$\lambda_{max} (\epsilon) = 753 (366 \text{ cm}^2/\text{mmol})$.
---	---

Ber. (%) :	C: 34.73	H: 6.56	N: 10.12.
Gef. (%) :	C: 33.61	H: 6.41	N: 9.41.

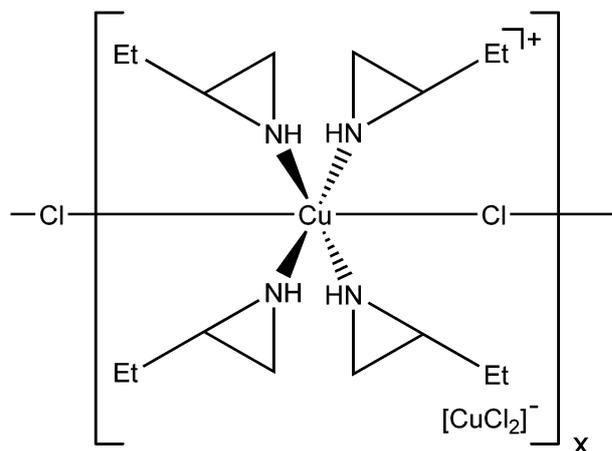
3.3.11 Poly{[μ_2 -chloro-tetrakis(2-ethylaziridin)kupfer(II)]dichlorokuprat(I)} (53d)

Durchführung: Nach AAV 2.

Ansatz:

167 mg (1.24 mmol) CuCl₂ (**53d**) in 20 mL
Dichlormethan
545 μ L (6.21 mmol) 2-Ethylaziridin (**d**)
Reaktionszeit: 16 h

M(C₁₆H₃₆Cl₃Cu₂N₄): 517.93 g/mol.



Ausbeute: 412 mg (0.795 mmol, %), blaues Pulver.

Schmelzpunkt: 91 °C.

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3310 (w), 3163 (vs), 3002 (w), 2962 (s), 2934 (m), 2877 (m), 1460 (m), 1397 (w), 1376 (w), 1328 (w), 1279 (w), 1235 (m), 1291 (w), 1161 (w), 1122 (w), 1103 (w), 1077 (m), 1022 (w), 990 (w), 940 (w), 912 (m), 852 (s), 803 (w), 766 (w), 519 (w), 412 (w).

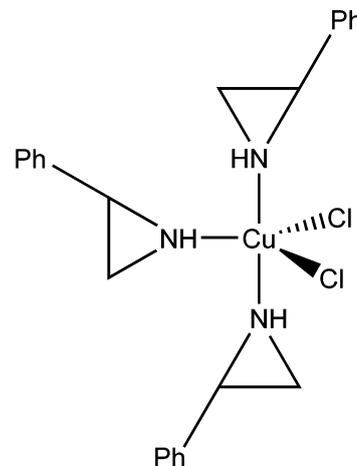
UV/Vis(CH₂Cl₂) [nm]: $\lambda_{max}(\epsilon) = 678 (291 \text{ cm}^2/\text{mmol})$.

Ber. (%) :	C: 37.10	H: 7.01	N: 10.82.
Gef. (%) :	C: 40.96	H: 7.85	N: 11.85.

3.3.12 [Dichloro-*tris*(2-phenylaziridin)kupfer(II)] (54e)

Durchführung:

152 mg (1.13 mmol) CuCl₂ (**50**) werden in 20 mL Dichlormethan suspendiert und mit 396 μL (3.39 mmol) 2-Phenylaziridin versetzt. Die Lösung wird 16 h bei RT gerührt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Zur Reinigung wird der grüne Rückstand in *n*-Heptan gerührt und nach Abpipettieren der Hexanphase im ÖPV getrocknet.



$M(C_{24}H_{27}Cl_2CuN_3)$: 491.94 g/mol.

Ausbeute: 494 mg (1.00 mmol, 88.9 %),
grünes Pulver.

Schmelzpunkt: 118 °C.

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu} = 3302$ (w), 3249 (m), 3089 (w), 3060 (w), 3031 (w), 1605 (w), 1583 (w), 1500 (m), 1461 (m), 1449 (w), 1388 (m), 1298 (w), 1243 (m), 1191 (w), 1136 (m), 1096 (w), 1077 (w), 1030 (w), 1015 (w), 957 (m), 891 (m), 819 (w), 766 (s), 745 (m), 727 (w), 695 (s), 585 (w), 543 (w), 458 (w).

UV/Vis(CH₂Cl₂) [nm]: $\lambda_{max} (\epsilon) = 720$ (279 cm²/mmol).

Ber. (%): C: 58.60 H: 5.53 N: 8.54.

Gef. (%): C: 55.08 H: 5.32 N: 8.02.

3.3.13 [Tris(*N*-(2-Aminoethyl)aziridin)kupfer(II)]dichlorid (57a)

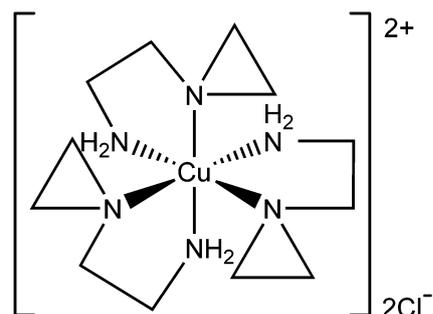
Durchführung: Nach AAV 3.

Ansatz:

1.55 g (11.5 mmol) CuCl₂ (**50**)

8 mL (149 mmol) Aziridin (**a**)

Reaktionszeit: 96 h



$M(C_{12}H_{30}Cl_2CuN_6)$: 392.86 g/mol.

Ausbeute:	4.35 g (11.0 mmol, 95.7 %), blaues Pulver.
Schmelzpunkt:	111 °C.
IR(KBr) [cm⁻¹]:	$\tilde{\nu} = 3192$ (s), 3101 (s), 2995 (w), 2966 (m), 2940 (m), 2882 (m), 1660 (w), 1602 (m), 1448 (m), 1359 (w), 1323 (w), 1293 (w) 1259 (m), 1222 (w), 1152 (m), 1097 (w), 1063 (m), 1008 (s), 936 (s), 902 (w), 861 (s), 834 (w), 816 (w), 787 (w), 755 (m), 708 (w), 553 (w), 450 (w).
UV/Vis(CH₂Cl₂) [nm]:	$\lambda_{max} (\epsilon) = 721$ (279 cm ² /mmol).
MS(FAB⁺):	m/z (%) = 356 (5) [M ²⁺ ·Cl], 321 (4) [M ²⁺], 270 (100) [M ²⁺ ·Cl -aeaz], 240 (31) [M ²⁺ -aeaz], 184 (36) [M ²⁺ ·Cl -2 aeaz].
Ber. (%):	C: 36.69 H: 7.70 N: 21.39.
Gef. (%):	C: 36.65 H: 7.67 N: 21.12.

3.3.14 [Bis{N-(2-Amino-2-methylpropyl)-2,2-dimethylaziridin}-chlorokupfer(II)]chlorid (59c)

Durchführung: Nach AAV 3.

Ansatz:

130 mg (0.967 mmol) CuCl₂ (**50**)

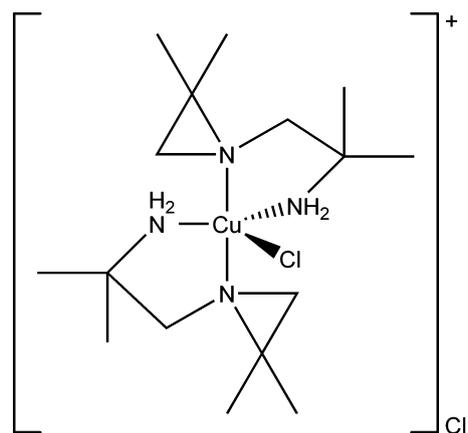
1 mL (11.1 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (**c**)

Reaktionszeit: 48 h

M(C₁₆H₃₆Cl₂CuN₄): 417.17 g/mol.

Ausbeute: 388 mg (0.930 mmol, 96.2 %), türkises Pulver.

Schmelzpunkt: 174 °C.



IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3239 (s), 3136 (s), 2992 (m), 2968 (s), 2878 (m), 2734 (w), 1604 (m), 1476 (m), 1461 (m), 1448 (m), 1393 (m), 1382 (s), 1373 (m), 1348 (m), 1338 (m), 1282 (w), 1236 (m), 1199 (m), 1151 (m), 1111 (m), 1067 (w), 1024 (w), 999 (m), 948 (m), 932 (m), 924 (m), 867 (m), 812 (s), 773 (m).

UV/Vis(CH₂Cl₂) [nm]: $\lambda_{max} (\epsilon) = 796 (378 \text{ cm}^2/\text{mmol})$.

MS(FAB⁺): $m/z (\%) = 383 (67) [\text{M}^+]$, $348 (30) [\text{M}^+ - \text{Cl}]$, $240 (100) [\text{M}^+ - \text{apaz}]$, $205 (74) [\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{apaz}]$.

Ber. (%): C: 45.87 H: 8.66 N: 13.37.

Gef. (%): C: 45.93 H: 8.71 N: 13.42.

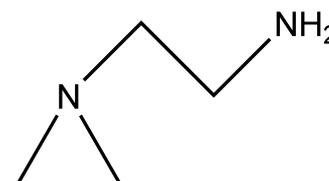
3.3.15 *N*-(2-Aminoethyl)aziridin (**60**)

Durchführung: Nach AAV 4.

Ansatz:

14.6 g (37.2 mmol) **57a** in 175 mL Wasser

8.10 g (104 mmol) Na₂S x H₂O



M(C₄H₁₀N₂): 86.14 g/mol.

Ausbeute: 1.26 g (16.4 mmol, 14.7 %) farblose, klare Flüssigkeit.

Siedepunkt: 150 °C im ÖPV.

¹H-NMR(399.78 MHz, CD₃OD): $\delta = 1.33$ (t, $^3J = 2.3$ Hz, 2H, CH₂), 1.60 (s, 2H, NH₂), 1.77 (t, $^3J = 2.3$ Hz, 2H, CH₂), 2.35 (t, $^3J = 6.3$ Hz, 2H, CH₂), 2.81 (t, $^3J = 6.3$ Hz, 2H, CH₂).

¹³C-NMR(100.53 MHz, CD₃OD): $\delta = 18.35$ (CH₂), 27.58 (CH₂), 42.31 (CH₂), 64.21 (CH₂).

MS(DEI): $m/z (\%) = 85 (5) [\text{M}^+]$, $57 (100) [\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4]$, $44 (55) [\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{N}]$.

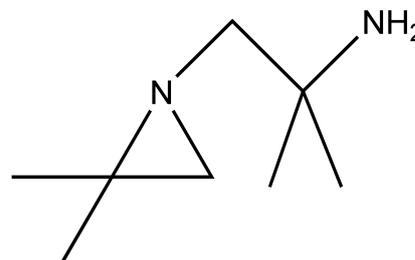
3.3.16 *N*-(2-Amino-2-methylpropyl)-2,2-dimethylaziridin (61)

Durchführung: Nach AAV 4.

Ansatz:

41.0 g (98.3 mmol) **59c** in 200 mL Wasser

20.0 g (256 mmol) Na₂S x H₂O



M(C₈H₁₈N₂): 142.24 g/mol.

Ausbeute: 9.98 g (70.2 mmol, 33.8 %)

Siedepunkt: 163 °C im MPV.

¹H-NMR(399.78 MHz, CD₃OD): δ = 1.11 (s, 3H, CH₃), 1.14 (s, 3H, CH₃), 1.18 (s, 3H, CH₃), 1.24 (s, 3H, CH₃), 1.25 (s, 1H, CH₂), 1.78 (s, 1H, CH₂), 2.08 (d, ²*J* = 12.1 Hz, 1H, CH₂), 2.58 (d, ²*J* = 12.1 Hz, 1H, CH₂).

¹H-NMR(399.78 MHz, D₂O): δ = 1.07 (s, 6H, CH₃), 1.13 (s, 3H, CH₃), 1.21 (s, 3H, CH₃), 1.29 (s, 1H, CH₂), 1.75 (s, 1H, CH₂), 2.15 (d, ²*J* = 12.6 Hz, 1H, CH₂), 2.51 (d, ²*J* = 12.6 Hz, 1H, CH₂).

¹³C-NMR(100.63 MHz, CD₃OD): δ = 17.92 (CH₃), 26.59 (CH₃), 28.21 (CH₃), 28.42 (CH₃), 36.64 (C_q), 43.54 (CH₂), 51.29 (C_q), 66.17 (CH₂).

¹³C-NMR(100.53 MHz, D₂O): δ = 17.14 (CH₃), 24.97 (CH₃), 27.33 (CH₃), 27.49 (CH₃), 36.63 (C_q), 41.82 (CH₂), 49.71 (C_q), 64.42 (CH₂).

MS(DEI): *m/z* (%) = 143 (100) [M⁺], 126 (15) [M⁺ - NH₂], 72 (18) [M⁺ - az].

Ber. (%): C: 67.55 H: 12.75 N: 19.69.

Gef. (%): C: 67.42 H: 12.61 N: 19.67.

3.3.17 [Bis(μ_3 -bromo)-tris(μ_4 -bromo)-hexakis(2,2-dimethylaziridin)-hexakupfer(I)]bromid (63c)

Durchführung: Nach AAV 5.

Ansatz:

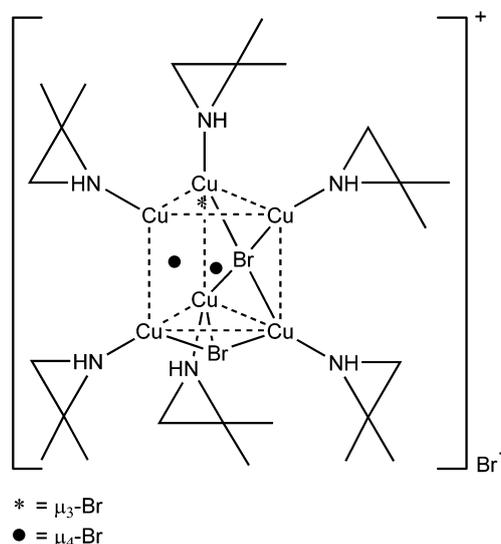
296 mg (2.06 mmol) CuBr (**62**) in 20 mL Dichlormethan

929 μ L (10.3 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (**b**)

Reaktionszeit: 24 h

$M(C_{24}H_{54}Br_6Cu_6N_6)$: 1287.43 g/mol.

Ausbeute: 375 mg (0.291 mmol, 85.0 %), farbloses Pulver.



Schmelzpunkt: Zersetzung > 85 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.40 (br, 36H, az- CH_3), 1.67 (br, 12H, az- CH_2), 2.49 (br, 6H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.53 MHz, CD_2Cl_2): δ = 25.90 (az- CH_3), 36.92 (az- CH_2).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3455 (w), 3204 (s), 2999 (w), 2960 (s), 2926 (m), 2872 (w), 2753 (w), 1581 (w), 1461 (m), 1447 (m), 1385 (s), 1336 (s), 1276 (w), 1252 (w), 1190 (w), 1118 (s), 1059 (w), 1031 (w), 961 (m), 919 (m), 907 (m), 769 (w), 525 (m), 426 (w).

MS(FAB $^+$): m/z (%) = 1073 (1) [M^+ -Cu -Br], 1004 (1) [M^+ -Cu -Br -az], 909 (4) [M^+ -2 Cu -2 az], 838 (4) [M^+ -2 Cu -3 az], 802 (6) [M^+ -3 Cu -3 az], 731 (11) [M^+ -3 Cu -4 az], 659 (36) [M^+ -3 Cu -5 az], 589 (17) [M^+ -4 Cu -Br -4 az], 544 (3) [M^+ -2 Cu -4 Br -3 az], 493 (16) [M^+ -3 Cu -3 Br -4 az], 349 (19) [M^+ -4 Cu -4 Br -4 az].

Ber. (%): C: 22.39 H: 4.23 N: 6.53.

Gef. (%): C: 23.20 H: 4.20 N: 6.73.

3.3.18 Bis[μ_2 -bromo-bis(2-phenylaziridin)kupfer(I)] (64e)

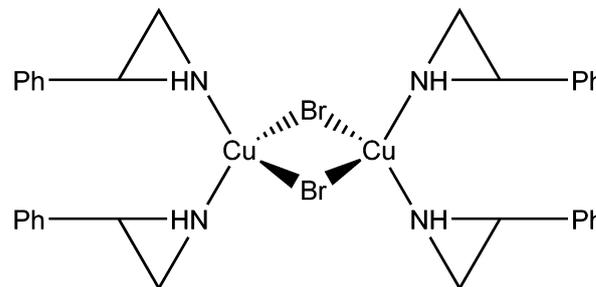
Durchführung: Nach AAV 5.

Ansatz:

193 mg (1.35 mmol) CuBr (**62**) in Dichlormethan

314 μL (2.69 mmol) 2-Phenylaziridin (**e**)

Reaktionszeit: 15 min



$M(\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{N}_4)$: 759.52 g/mol.

Ausbeute: 507 mg (0.668 mmol, 99.0 %), farbloses Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 82 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.58 (br, 8H, az- CH_2), 3.38 (br, 4H, az- CH), 7.03-7.39 (m, 20H, Ph- CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.53 MHz, CD_2Cl_2): δ = 29.53 (az- CH_2), 33.10 (az- CH), 126.66, 127.48, 128.34 (Ph- CH), 139.83 (Ph- C_q).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3302 (w), 3231 (m), 3084 (w), 3057 (w), 3030 (w), 1604 (w), 1582 (w), 1498 (m), 1451 (m), 1451 (w), 1395 (w), 1298 (w), 1273 (w), 1262 (w), 1238 (w), 1203 (w), 1139 (m), 1123 (w), 1106 (w), 1074 (w), 1028 (w), 998 (w), 986 (w), 940 (w), 913 (w), 871 (m), 804 (w), 757 (s), 739 (m), 698 (s), 580 (w), 587 (w), 542 (w), 532 (w).

MS(FAB $^+$): m/z (%) = 645 (1) [M^+ -az], 526 (4) [M^+ -2 az], 445 (11) [M^+ -2 az -Br], 382 (5) [M^+ -2 az -Br -Cu], 301 (100) [M^+ -2 az -2 Br -Cu], 182 (48) [M^+ -3 az -2 Br -Cu].

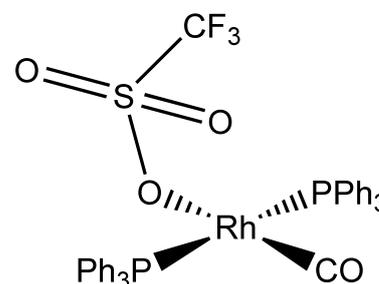
Ber. (%): C: 50.34 H: 4.75 N: 7.34.

Gef. (%): C: 47.26 H: 4.44 N: 7.06.

3.3.19 *Trans*[Carbonyl-trifluormethansulfonato-*O*-bis(triphenylphosphan)rhodium(I)] (67)

Durchführung:

98 mg (0.142 mmol) $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (**65**) werden in 20 mL Dichlormethan suspendiert und mit 40.1 mg (0.156 mmol) Silbertriflat versetzt. Man lässt 2 h bei RT rühren und trennt durch Zentrifugation das entstandene Silberchlorid ab. Man entfernt das Lösemittel im Vakuum. Der gelbe Rückstand wird über Nacht zur Reinigung in *n*-Hexan gerührt. Anschließend wird die Hexanphase abpipetiert und der gelbe Feststoff im ÖPV getrocknet.



$\text{M}(\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{F}_3\text{O}_4\text{P}_2\text{RhS})$: 804.56 mg/mol.

Ausbeute: 102 mg (127 mmol, 89.3 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 159 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.41\text{--}7.57$ (m, 18H, Ph-CH), $7.64\text{--}7.72$ (m, 12H, Ph-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.93 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 120.13$ (q, $^1J(\text{C}, \text{F}) = 499.3$ Hz, CF_3), 128.68 (t, $J = 5.2$ Hz, Ph-CH), 129.43 (t, $J = 5.2$ Hz, Ph-CH), 130.94 (Ph-CH), 134.50 (t, $J = 6.8$ Hz, Ph- C_q).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.83 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 28.67$ (d, $^1J(\text{P}, \text{Rh}) = 124.4$ Hz, PPh_3), 32.67 (d, $^1J(\text{P}, \text{Rh}) = 125.6$ Hz, PPh_3).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 3057$ (w), 1991 (vs), 1481 (m), 1436 (s), 1329 (m), 1279 (s), 1247 (s), 1232 (m), 1205 (m), 1181 (m), 1163 (m), 1096 (s), 1030 (s), 1008 (w), 999 (w), 745 (m), 706 (m), 697 (s), 621 (m), 571 (w), 562 (w), 509 (s), 497 (m).

MS(FAB $^+$): m/z (%) = 655 (92) [$\text{M}^+ - \text{OTf}$], 627 (100) [$\text{M}^+ - \text{OTf} - \text{CO}$].

Ber. (%): C: 56.73 H: 3.76.

Gef. (%): C: 53.84 H: 3.79.

Anmerkung: Trotz der gemessenen Molekülstruktur ließ sich kein genauere C-Wert erhalten (Zersetzung).

3.3.20 *Trans*[Carbonyl-2-ethylaziridin-*bis*(triphenylphosphan)rhodium(I)]-trifluormethansulfonat (**69d**)

Durchführung: nach AAV 6.

Ansatz:

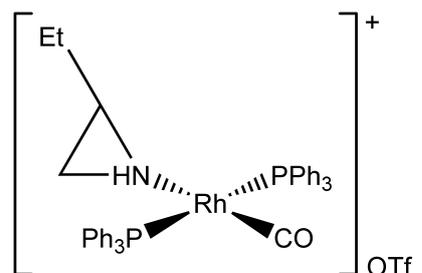
89 mg (0.129 mmol) $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (**65**) in 20 mL

Dichlormethan

36.4 mg (0.142 mmol) Silbertriflat

11.6 μL (0.129 mmol) 2-Ethylaziridin (**d**)

Reaktionszeit: 45 min



$\text{M}(\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{F}_3\text{NO}_4\text{P}_2\text{RhS})$: g/mol.

Ausbeute: 103 mg (0.118 mmol, 91.2 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 112 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.23-0.36 (m, 3H, CH_3), 0.55-0.69 (m, 2H, Et-CH_2), 0.83-1.64 (m, 3H, az-CH_2 , az-CH), 1.74 (br, 1H, NH), 7.44-7.71 (m, 30 H, Ph-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.53 MHz, CD_2Cl_2): δ = 9.62, 10.46 (CH_3), 24.78, 26.93 (Et-CH_2), 31.10, 31.57 (az-CH_2), 37.48, 40.38 (az-CH), 120.96 (q, $^1J(\text{C}, \text{F}) = 326.9$ Hz, CF_3), 128.52, 128.64, 129.83, 130.76, 130.99, 131.31, 131.64, 131.96, 132.06 (Ph-CH), 134.16, 134.23, 134.29 (Ph- C_q).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.83 MHz, CD_2Cl_2): δ = 30.30 (d, $^1J(\text{P}, \text{Rh}) = 130.0$ Hz, PPh_3), 30.91 (d, $^1J(\text{P}, \text{Rh}) = 129.0$ Hz, PPh_3).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3223 (w), 3055 (w), 2964 (w), 2934 (w), 2878 (w), 1983 (vs), 1586 (w), 1573 (w), 1480 (m), 1465 (w), 1435 (s), 1282 (s), 1254 (s), 1224 (m), 1184 (w), 1155 (m), 1096 (m), 1071 (w), 1031 (s), 998

(w), 761 (m), 745 (m), 694 (s), 637 (s), 576 (w), 567 (w), 519 (s), 498 (m), 455 (w), 421 (w).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 726 (7) [M⁺], 655 (81) [M⁺ -az], 627 (100) [M⁺ -az -CO].

Ber. (%): C: 57.61 H: 4.49 N: 1.60.

Gef. (%): C: 56.06 H: 4.52 N: 1.58.

3.3.21 *Trans*[Carbonyl-2,2-dimethylaziridin-*bis*(triphenylphosphan)iridium(I)]-trifluormethansulfonat (70c)

Durchführung: nach AAV 6.

Ansatz:

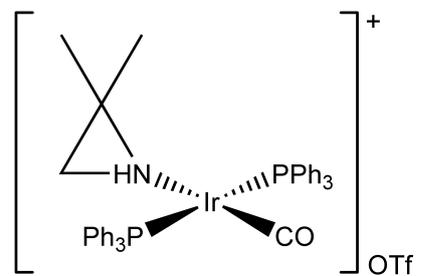
108 mg (0.138 mmol) [IrCl(CO)(PPh₃)₂] (**66**) in 20 mL

Dichlormethan

39.1 mg (0.152 mmol) Silbertriflat

12.4 μL (0.138 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (**c**)

Reaktionszeit: 45 min



M(C₄₂H₃₉F₃IrNO₄P₂S): 964.99 g/mol.

Ausbeute: 115 mg (0.120 mmol, 87.0 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 169-171 °C.

¹H-NMR(399.78 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.15, 1.12, 1.30 (s, 3H, CH₃), 1.00, 1.54, 1.86 (s, 3H, CH₃), 1.25-1.28 (m, 1H, az-CH₂), 1.63 (br, 1H, NH), 2.89-3.08 (m, 1H, az-CH₂), 7.33-7.97 (m, 30H, Ph-CH).

¹³C-NMR(100.53 MHz, CD₂Cl₂): δ = 20.53, 22.02, 24.07, 26.05 (CH₃), 26.31, 27.63 (az-CH₂), 41.50, 43.91 (az-C_q), 120.93 (q, ¹J(C, F) = 321.1 Hz, CF₃), 128.00, 128.06, 128.11, 129.20, 129.25, 129.30, 130.95, 131.14, 131.22, 131.46 (Ph-CH), 134.50, 134.56, 134.62, 134.96, 135.01, 135.06 (Ph-C_q), 172.30 (CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.83 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 24.80, 25.26$ (s, PPh_3).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 3209$ (m), 3060 (w), 3006 (w), 2970 (w), 1985 (vs), 1714 (w), 1586 (w), 1572 (w), 1481 (m), 1435 (s), 1389 (w), 1361 (w), 1331 (w), 1287 (s), 1254 (vs), 1225 (m), 1183 (w), 1158 (m), 1096 (m), 1031 (s), 974 (w), 916 (w), 806 (w), 752 (m), 744 (m), 693 (m), 637 (s), 605 (w), 573 (w), 517 (vs), 502 (m), 459 (w), 425 (w).

MS(FAB $^+$): m/z (%) = 816 (61) [M^+], 745 (100) [$\text{M}^+ - \text{az}$], 717 (54) [$\text{M}^+ - \text{az} - \text{CO}$], 483 [$\text{M}^+ - \text{az} - \text{PPh}_3$], 454 [$\text{M}^+ - \text{az} - \text{PPh}_3 - \text{CO}$].

Ber. (%): C: 52.28 H: 4.07 N: 1.45.

Gef. (%): C: 51.06 H: 3.89 N: 1.48.

3.3.22 [Aziridin-dichloro-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)] (73a)

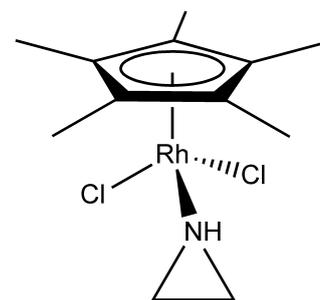
Durchführung: Nach AAV 7.

Ansatz:

83 mg (0.134 mmol) **71** in 20 mL Dichlormethan

14.5 μL (0.268 mmol) Aziridin (**a**)

Reaktionszeit: 10 min



M($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{NRh}$): 352.11 g/mol.

Ausbeute: 85.6 mg (0.243 mmol, 90.7 %), orangeroes Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 201 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.54$ -1.59 (m, 1H, az- CH_2), 1.63 (s, 15H, Cp*- CH_3), 1.84 (ddd, $^3J = 5.5$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, 1H, az- CH_2), 1.96-2.00 (m, 1H, az- CH_2), 2.34 (ddd, $^3J = 5.2$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, az- CH_2), 2.46 (br, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.53 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.86$ (Cp*- CH_3), 22.16 (az- CH_2), 94.59 (d, $^1J(\text{C}, \text{Rh}) = 8.6$ Hz, Cp*- C_q).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3189 (s), 3016 (w), 2989 (w), 2912 (w), 1492 (m), 1449 (m), 1381 (w), 1371 (m), 1356 (w), 1229 (m), 1160 (w), 1136 (w), 1121 (w), 1102 (w), 1087 (w), 1025 (m), 940 (w), 885 (s), 830 (w), 793 (w), 734 (w), 618 (w), 585 (w), 535 (w), 488 (w), 435 (w).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 351 (3) [M⁺], 316 (100) [M⁺ - Cl], 273 (80) [M⁺ - Cl - az], 237 (38) [M⁺ - 2 Cl - az].

Ber. (%): C: 40.93 H: 5.73 N: 3.98.

Gef. (%): C: 40.99 H: 5.68 N: 3.64.

Anmerkung: In den ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren wurden auch Signale geringer Intensität vom entsprechenden *Bis*-Aziridin-Komplex **78a** und vom Edukt **71** beobachtet.

3.3.23 [Dichloro-2-methylaziridin-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)] (**73b**)

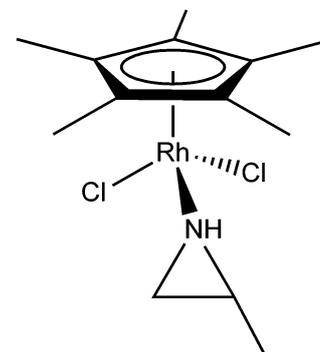
Durchführung: Nach AAV 7.

Ansatz:

252 mg (0.408 mmol) **x** in 20 mL Dichlormethan

58.3 μ L (0.816 mmol) 2-Methylaziridin (**b**)

Reaktionszeit: 5 min



M(C₁₃H₂₂Cl₂NRh): 366.13 g/mol.

Ausbeute: 307 mg (0.685 mmol, 83.9 %), orangerotes Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 185 °C.

¹H-NMR(399.78 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.20 (br, 1H, NH), 1.37 (d, ³J = 5.8 Hz, 3H, az-CH₃), 1.63 (s, 15H, Cp*-CH₃), 1.79 (dd, ³J = 5.0 Hz, ³J = 8.2 Hz, 1H, az-CH₂), 2.12 (dd, ³J = 6.1 Hz, ³J = 6.1 Hz, 1H, az-CH₂), 2.43 (sept, ³J = 5.8 Hz, 1H, az-CH).

¹³C-NMR(100.53 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.90 (Cp*-CH₃), 19.26 (az-CH₃), 29.71 (az-CH₂), 31.80 (az-CH), 93.26 (d, ¹J (C, Rh) = 10.8 Hz, Cp*-C_q).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3190 (vs), 3068 (w), 3043 (w), 2962 (m), 2914 (m), 1452 (s), 1400 (m), 1372 (m), 1361 (m), 1311 (w), 1241 (m), 1214 (w), 1161 (w), 1148 (w), 1111 (w), 1067 (m), 1028 (s), 962 (m), 892 (w), 845 (s), 800 (w), 766 (w), 730 (w), 696 (w), 620 (w), 587 (w), 540 (w), 503 (w), 541 (w), 442 (w).

MS(DEI): m/z (%) = 365 (9) [M⁺], 308 (59) [M⁺ -az], 273 (71) [M⁺ -az -Cl], 237 (100) [M⁺ -az -2 Cl].

Ber. (%): C: 42.65 H: 6.06 N: 3.83.

Gef. (%): C: 41.15 H: 6.05 N: 2.65.

3.3.24 [Aziridin-dichloro-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)] (74a)

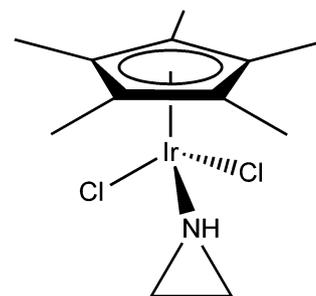
Durchführung: Nach AAV 7.

Ansatz:

184 mg (0.231 mmol) **72** in 20 mL Dichlormethan

24.9 μ L (0.462 mmol) Aziridin (**a**)

Reaktionszeit: 16 h



M(C₁₂H₂₀Cl₂IrN): 441.42 g/mol.

Ausbeute: 190 mg (0.430 mmol, 93.2 %), gelb-oranges Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 211 °C.

¹H-NMR(399.78 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.62 (s, 15H, Cp*–CH₃), 2.18 (br, 4H, az–CH₂), 4.37 (br, 1H, NH).

¹³C-NMR(100.53 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.68 (Cp*–CH₃), 23.47 (az–CH₂), 84.87 (Cp*–C_q).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3200 (vs), 3091 (m), 3020 (w), 3002 (m), 2985 (m), 2968 (m), 2918 (m), 2700 (w), 2445 (w), 1490 (m), 1452 (m), 1438 (m), 1405 (w), 1383 (m), 1376 (m), 1369 (m) 1358 (w), 1228 (m), 1158 (w), 1136 (w), 1123 (w), 1108 (m), 1091 (w), 1081 (w), 1032 (m), 1023

(m), 940 (w), 887 (s), 825 (w), 794 (w), 734 (w), 616 (w), 583 (w), 535 (w), 467 (w), 452 (w), 411 (w).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 441 (15) [M⁺], 406 (83) [M⁺ -Cl], 398 (25) [M⁺ -az], 363 (100) [M⁺ -Cl -az].

Ber. (%): C: 32.65 H: 4.57 N: 3.17.

Gef. (%): C: 33.28 H: 4.58 N: 2.85.

3.3.25 [Dichloro-2-methylaziridin-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)] (74b)

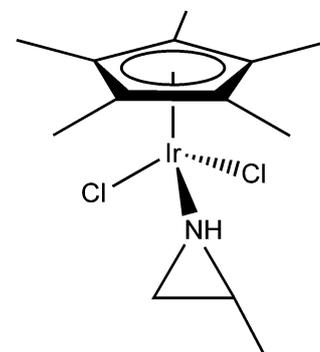
Durchführung: Nach AAV 7.

Ansatz:

239 mg (0.300 mmol) **72** in 20 mL Dichlormethan

42.8 μ L (0.600 mmol) 2-Methylaziridin (**b**)

Reaktionszeit: 30 min



M(C₁₃H₂₂Cl₂IrN): 455.44 g/mol.

Ausbeute: 245 mg (0.538 mmol, 89.7 %), gelb-oranges Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 208 °C.

¹H-NMR(399.78 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.43 (d, ³J = 5.8 Hz, 3H, az-CH₃), 1.60 (s, 15H, Cp*-CH₃), 1.80 (br, 1H, NH), 1.94 (dd, ³J = 5.2 Hz, ³J = 8.0 Hz, 1H, az-CH₂), 2.32 (dd, ³J = 6.1 Hz, ³J = 6.1 Hz, 1H, az-CH₂), 2.54-2.62 (m, 1H, az-CH).

¹³C-NMR(100.53 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.00 (Cp*-CH₃), 19.40 (az-CH₃), 31.12 (az-CH₂), 33.36 (az-CH), 85.06 (Cp*-C_q).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3199 (s), 3051 (w), 2962 (m), 2918 (m), 2870 (w), 1454 (m), 1402 (w), 1383 (m), 1362 (w), 1333 (w), 1242 (w), 1213 (w), 1159 (w), 1148 (w), 1113 (w), 1070 (m), 1035 (m), 962 (w), 894 (w), 844 (m), 763 (w), 617 (w), 584 (w), 540 (w), 514 (w), 464 (w), 440 (w), 407 (w).

MS(DEI): m/z (%) = 455 (15) [M^+], 398 (35) [$M^+ -az$], 363 (100) [$M^+ -az -Cl$].

Ber. (%): C: 34.28 H: 4.87 N: 3.08.

Gef. (%): C: 34.98 H: 4.71 N: 3.01.

3.3.26 [Dichloro-2,2-dimethylaziridin-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)] (74c)

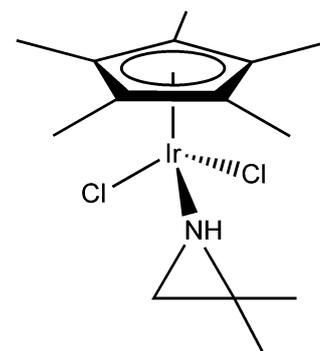
Durchführung: Nach AAV 7.

Ansatz:

251 mg (0.315 mmol) **72** in 20 mL Dichlormethan

56.9 μ L (0.630 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (**c**)

Reaktionszeit: 1 h



M(C₁₄H₂₄Cl₂IrN): 469.47 g/mol.

Ausbeute: 291 mg (0.620 mmol, 98.4 %), gelb-oranges Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 235 °C.

¹H-NMR(399.78 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.28, 1.35 (s, 3H, az-CH₃), 1.47, 1.56 (s, 3H, az-CH₃), 1.62, 1.74 (s, 15H, Cp*-CH₃), 1.76, 1.87 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, az-CH₂), 2.15 (br, 1H, NH), 2.17, 2.44 (d, ³J = 6.1 Hz, 1H, az-CH₂).

¹³C-NMR(100.53 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.16, 9.85 (Cp*-CH₃), 21.11, 21.24 (az-CH₃), 25.98, 26.94 (az-CH₃), 31.96, 33.36 (az-CH₂), 40.65, 41.66 (az-C_q), 85.05, 86.55 (Cp*-C_q).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3184 (s), 3009 (w), 2988 (w), 2960 (m), 2916 (m), 2872 (w), 1480 (w), 1448 (m), 1384 (m), 1363 (w), 1349 (w), 1331 (w), 1287 (w), 1160 (w), 1145 (w), 1119 (m), 1110 (w), 1081 (w), 1034 (m), 978 (w), 922 (w), 812 (m), 682 (w), 615 (w), 585 (w), 530 (w), 523 (w), 462 (w), 453 (w), 436 (w).

MS(DEI): m/z (%) = 469 (12) [M^+], 434 (100) [$M^+ -Cl$], 398 (18) [$M^+ -az$], 363 (70) [$M^+ -Cl -az$].

Ber. (%) :	C: 35.82	H: 5.15	N: 2.98	Cl: 15.10.
Gef. (%) :	C: 35.83	H: 5.17	N: 2.99	Cl: 14.18.

3.3.27 [Dichloro-2-ethylaziridin-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)] (74d)

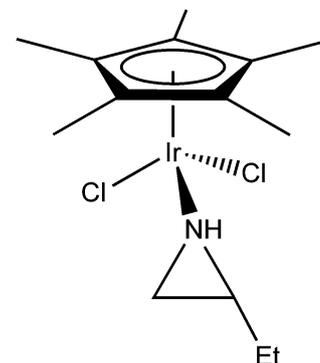
Durchführung: Nach AAV 7.

Ansatz:

213 mg (0.267 mmol) **72** in 20 mL Dichlormethan

46.7 μ L 2-Ethylaziridin (**d**)

Reaktionszeit: 30 min



$M(C_{14}H_{24}Cl_2IrN)$: 469.47 g/mol.

Ausbeute: 223 mg (0.475 mmol, 89.0 %), gelb-oranges Pulver.

Schmelzpunkt: 206 °C.

1H -NMR(270.17 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.04 (t, 3J = 7.4 Hz, 3H, Et-CH₃), 1.35-1.50 (m, 2H, Et-CH₂), 1.58, 1.60 (s, 15H, Cp*-CH₃), 1.97 (ddd, 2J = 1.2 Hz, 3J = 5.2 Hz, 3J = 8.2 Hz, 1H, az-CH₂), 2.29 (ddd, 2J = 1.2 Hz, 3J = 5.3 Hz, 3J = 6.7 Hz, 1H, az-CH₂), 2.54 (sext, 3J = 6.1 Hz, 1H, az-CH).

^{13}C -NMR(67.93 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.70, 9.17 (Cp*-CH₃), 11.12 (Et-CH₃), 27.13 (Et-CH₂), 30.07 (az-CH₂), 38.56 (az-CH), 84.78 (Cp*-C_q).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3193 (s), 3010 (w), 2964 (m), 2917 (m), 2875 (w), 1454 (m), 1407 (w), 1382 (m), 1361 (w), 1308 (w), 1271 (w), 1233 (w), 1200 (w), 1159 (w), 1147 (w), 1117 (w), 1100 (w), 1078 (w), 1034 (m), 992 (w), 937 (w), 916 (w), 848 (m), 803 (w), 760 (w), 733 (w), 616 (w), 583 (w), 536 (w), 456 (w).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 469 (16) [M⁺], 434 (100) [M⁺ -Cl], 398 (19) [M⁺ -az], 363 (74) [M⁺ -Cl -az].

Ber. (%): C: 35.82 H: 5.15 N: 2.98.

Gef. (%): C: 36.13 H: 5.19 N: 3.20.

3.3.28 [Dichloro-2-phenylaziridin-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)] (74e)

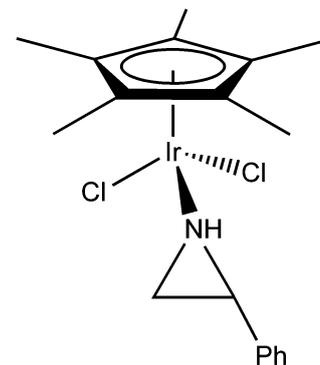
Durchführung: Nach AAV 7.

Ansatz:

275 mg (0.345 mmol) **72** in 20 mL Dichlormethan

80.3 μ L (0.690 mmol) 2-Phenylaziridin (**e**)

Reaktionszeit: 30 min



$M(C_{18}H_{24}Cl_2IrN)$: 517.51 g/mol

Ausbeute: 352 mg (0.680 mmol, 98.6 %), gelb-oranges Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 190 °C.

1H -NMR(399.78 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.59 (s, 15H, Cp^*-CH_3), 2.08 (br, 1H, NH), 2.63 (dd, $^3J = 5.3$ Hz, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, az- CH_2), 2.78 (dd, $^3J = 6.5$ Hz, $^3J = 6.5$ Hz, 1H, az- CH_2), 3.68-3.73 (m, 1H, az-CH), 7.34-7.40 (m, 5H, Ph-CH).

^{13}C -NMR(100.53 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.78 (Cp^*-CH_3), 30.62 (az- CH_2), 39.03 (az-CH), 85.01 (Cp^*-C_q), 127.14, 128.76, 129.10 (Ph-CH), 135.85 (Ph- C_q).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3226 (m), 3062 (m), 3034 (m), 3011 (m), 2983 (m), 2965 (m), 2919 (m), 1603 (w), 1498 (m), 1457 (s), 1406 (w), 1383 (m), 1356 (w), 1300 (w), 1240 (w), 1183 (w), 1148 (m), 1141 (m), 1079 (w), 1032 (m), 955 (w), 927 (w), 884 (w), 852 (w), 827 (w), 770 (vs), 745 (w), 705 (s), 618 (w), 584 (w), 574 (w), 548 (w), 464 (w), 440 (w), 407 (w).

MS(FAB $^+$): m/z (%) = 517 (14) [M^+], 482 (100) [$M^+ - Cl$], 398 (15) [$M^+ - az$], 363 (92) [$M^+ - Cl - az$].

Ber. (%): C: 41.78 H: 4.67 N: 2.71 Cl: 13.70.

Gef. (%): C: 41.92 H: 4.50 N: 2.67 Cl: 12.95.

3.3.29 [Bis(aziridin)-chloro-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]-trifluormethansulfonat (75a)

Durchführung: Nach AAV 8.

Ansatz:

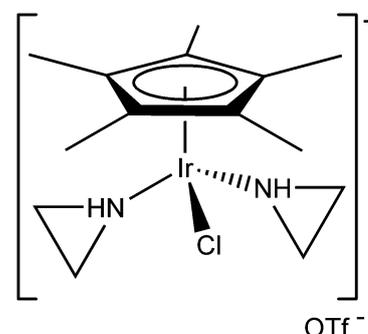
301 mg (0.682 mmol) **74a** in 20 mL Dichlormethan

180 mg (0.701 mmol) Silbertriflat

73.2 μ L (1.36 mmol) Aziridin (**a**)

Reaktionszeit: 45 min

$M(C_{15}H_{25}ClF_3IrN_2O_3S)$: 598.10 g/mol.



Ausbeute: 380 mg (0.635 mmol, 93.1 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 132 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.64 (s, 15H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.77-1.83 (m, 2H, az-CH_2), 1.86-1.95 (m, 2H, az-CH_2), 2.38-2.52 (m, 4H, az-CH_2), 3.81 (br, 2H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.53 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.31 ($\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 19.86 (az-CH_2), 24.28 (az-CH_2), 86.27 ($\text{Cp}^*\text{-C}_q$), 119.50 (q, $^1J(\text{C}, \text{F}) = 319.8$ Hz, CF_3).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3253 (br), 3017 (w), 2966 (w), 2918 (w), 1459 (w), 1434 (w), 1386 (w), 1289 (s), 1277 (s), 1258 (s), 1227 (s), 1180 (m), 1158 (s), 1032 (s), 937 (w), 890 (m), 758 (w), 639 (s), 577 (w), 520 (w), 465 (w).

MS(FAB $^+$): m/z (%) = 449 (13) [M^+], 406 (100) [$\text{M}^+ - \text{az}$], 363 (39) [$\text{M}^+ - 2 \text{az}$].

Ber. (%): C: 30.12 H: 4.21 N: 4.68.

Gef. (%): C: 29.69 H: 4.11 N: 4.35.

3.3.30 [Chloro-*bis*(2-phenylaziridin)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]-trifluormethansulfonat (75e)

Durchführung: Nach AAV 8.

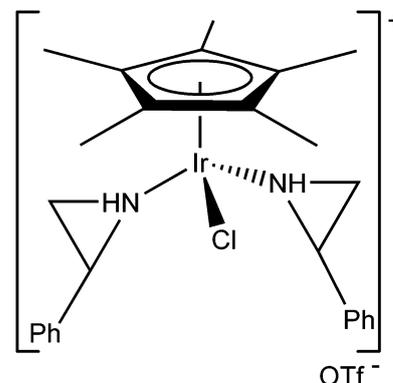
Ansatz:

287 mg (0.555 mmol) **74e** in 20 mL Dichlormethan

144 mg (0.560 mmol) Silbertriflat

64.6 μ L (0.555 mmol) 2-Phenylaziridin (**e**)

Reaktionszeit: 1 h



$M(C_{27}H_{33}ClF_3IrN_2O_3S)$: 750.29 g/mol.

Ausbeute: 307 mg (0.409 mmol, 73.7 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 153 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.51, 1.60 (s, 15H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.87, 2.35 (dd, 3J = 5.6 Hz, 3J = 7.7 Hz, 2H, az-CH_2), 2.57, 2.93 (dd, 3J = 6.5 Hz, 3J = 6.4 Hz, 2H, az-CH_2), 3.21, 3.29 (ddd, 3J = 6.5 Hz, 3J = 8.1 Hz, 3J = 5.4 Hz, 2H, az-CH), 4.31 (br, 2H, NH), 7.28-7.45 (m, 10H, Ph-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.93 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.66, 8.80 ($\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 29.44, 29.95 (az-CH_2), 40.74, 40.90 (az-CH), 86.79, 86.93 ($\text{Cp}^*\text{-C}_q$), 120.57 (q, $^1J(\text{C}, \text{F})$ = 319.7 Hz, CF_3), 126.18, 126.23, 127.16, 128.69, 128.87, 129.13, 129.22 (Ph-CH), 135.65 (Ph- C_q)

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3205 (m), 3094 (w), 3065 (w), 3012 (w), 2920 (w), 1606 (w), 1586 (w), 1502 (w), 1461 (m), 1385 (w), 1291 (s), 1249 (s), 1224 (m), 1190 (m), 1166 (s), 1080 (w), 1029 (s), 966 (w), 883 (m), 809 (w), 764 (m), 746 (m), 698 (m), 637 (s), 575 (w), 550 (w), 517 (m), 465 (w), 436 (w).

MS(FAB $^+$): m/z (%) = 601 (13) [M^+], 482 (100) [$\text{M}^+ - \text{az}$], 445 (10) [$\text{M}^+ - \text{az} - \text{Cl}$], 363 (70) [$\text{M}^+ - 2 \text{az}$].

Ber. (%) :	C: 43.22	H: 4.44	N: 3.73	Cl: 4.59.
Gef. (%) :	C: 43.25	H: 4.44	N: 3.62	Cl: 5.05.

3.3.31 [Aziridin-chloro-(2,2-dimethylaziridin)-(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)-iridium(III)]trifluormethansulfonat (**76**)

Durchführung: Nach AAV 8.

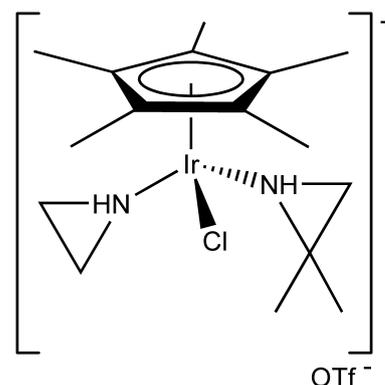
Ansatz:

104 mg (0.222 mmol) **74c** in 20 mL Dichlormethan

62.6 mg (0.243 mmol) Silbertriflat

12.0 μL (0.222 mmol) Aziridin (**a**)

Reaktionszeit: 1 h



M(C₁₇H₂₉ClF₃IrN₂O₃S): 626.17 g/mol.

Ausbeute: 121 mg (0.193 mmol, 86.9 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 120 °C.

¹H-NMR(399.78 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.31, 1.33 (s, 3H, CH₃), 1.51, 1.53 (s, 3H, CH₃), 1.64, 1.67, 1.71 (s, 15H, Cp*–CH₃), 1.73-1.91 (m, 2H, az–CH₂), 2.26-2.49 (m, 4H, az–CH₂), 3.86, 3.97 (br, 2H, NH).

¹³C-NMR(100.53 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.31, 8.93, 9.48 (Cp*–CH₃), 19.56, 19.82 (az–CH₂), 20.53, 21.07 (Me₂az–CH₃), 23.46, 24.28 (az–CH₂), 25.67, 25.89 (Me₂az–CH₃), 32.36, 32.38 (Me₂az–CH₂), 40.79, 40.85 (Me₂az–C_q), 86.26, 86.47, 86.79 (Cp*–C_q), 120.53 (q, ¹J = 319.8 Hz, CF₃).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3237 (br), 2967 (w), 2923 (w), 1454 (m), 1393 (w), 1335 (w), 1283 (s), 1257 (s), 1226 (s), 1161 (s), 1129 (w), 1114 (w), 1031 (s), 983 (w), 916 (w), 888 (m), 811 (w), 757 (w), 639 (s), 575 (w), 519 (m), 455 (w).

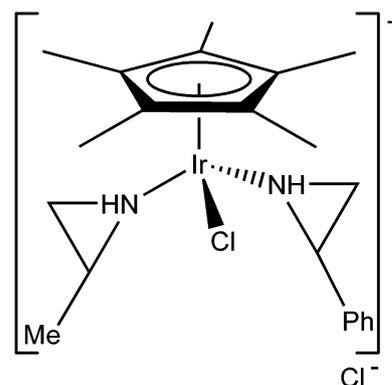
MS(FAB⁺): *m/z* (%) = 477 (14) [M⁺], 434 (78) [M⁺ –az], 406 (79) [M⁺ –Me₂az], 363 (100) [M⁺ –az –Me₂az].

Ber. (%) :	C: 32.61	H: 4.67	N: 4.47	Cl: 5.66.
Gef. (%) :	C: 32.59	H: 4.40	N: 4.29	Cl: 5.68.

3.3.32 [Chloro-(2-methylaziridin)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-(2-phenylaziridin)-iridium(III)]chlorid (77)

Durchführung:

151 mg (0.331 mmol) **74b** werden in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit 38.6 μ L (0.331 mmol) 2-Phenylaziridin (**e**) versetzt. Es wird 1 h bei RT gerührt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird zur Reinigung über Nacht in *n*-Hexan gerührt und nach Abpipettieren der Hexanphase im ÖPV getrocknet



$M(C_{21}H_{31}Cl_2IrN_2)$: 574.62 g/mol.

Ausbeute: 187 mg (0.325 mmol, 98.2 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 164 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.51-1.71 (m, 3H, Meaz- CH_3 , 15H Cp*- CH_3), 2.04-2.58 (m, 2H, Meaz- CH_2 , 1H, Phaz- CH_2), 2.80-2.99 (m, 1H, Meaz-CH, 1H, Phaz- CH_2), 3.07-3.17 (m, 1H, Phaz-CH), 5.69, 6.03 (br, 2H, NH), 7.29-7.58 (m, 5H, Ph-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.93 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.73, 8.82, 8.96, 8.99 (Cp*- CH_3), 17.12, 17.29, 18.62, 18.75 (Meaz- CH_3), 25.88, 26.23 (Meaz- CH_2), 28.20, 28.46 (Meaz-CH), 29.40, 29.71 (Phaz- CH_2), 30.09, 31.28 (Meaz- CH_2), 33.87, 34.26 (Meaz-CH), 41.17, 41.54 (Phaz-CH), 86.23, 86.34, 86.63 (Cp*- C_q), 126.29, 127.42, 128.28, 128.31, 128.55, 129.09, 129.12 (Ph-CH), 136.56 (Ph-C).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3004 (br), 2921 (m), 2681 (w), 1605 (w), 1501 (m), 1458 (s), 1402 (w), 1383 (m), 1243 (w), 1219 (w), 1188 (w), 1159 (m), 1072 (m), 1032 (m), 981 (w), 965 (w), 887 (m), 845 (w), 765 (m), 746 (w), 700 (m), 619 (w), 585 (w), 465 (w).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 539 (18) [M⁺], 482 (100) [M⁺ - Meaz], 420 (88) [M⁺ - Phaz], 363 (76) [M⁺ - Meaz - Phaz].

Ber. (%): C: 43.90 H: 5.44 N: 4.88.

Gef. (%): C: 43.60 H: 5.38 N: 4.71.

3.3.33 [Bis(aziridin)-chloro-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]chlorid (78a)

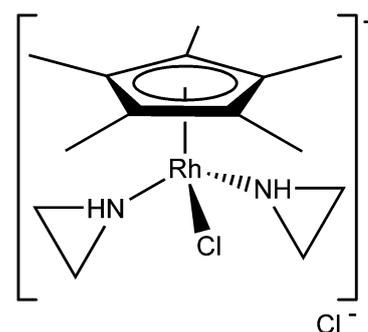
Durchführung: Nach AAV 9.

Ansatz:

299 mg (0.484 mmol) **71** in 20 mL Dichlormethan

130 μ L (2.42 mmol) Aziridin (**a**)

Reaktionszeit: 2 h



M(C₁₄H₂₅Cl₂N₂Rh): 395.18 g/mol.

Ausbeute: 355 mg (0.898 mmol, 92.8 %), oranges Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 167 °C.

¹H-NMR(400.18 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.63 (ddd, ³J = 6.2 Hz, ³J = 6.2 Hz, ³J = 6.2 Hz, 2H, az-CH₂), 1.74 (s, 15H, Cp*-CH₃), 1.75-1.79 (m, 2H, az-CH₂), 1.99 (ddd, ³J = 5.8 Hz, ³J = 5.8 Hz, ³J = 5.9 Hz, 2H, az-CH₂), 2.34 (ddd, ³J = 7.6 Hz, ³J = 7.6 Hz, ³J = 5.3 Hz, 2H, az-CH₂), 4.81 (br, 2H, NH).

¹³C-NMR(100.63 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.76 (Cp*-CH₃), 19.36, 22.28 (az-CH₂), 94.61 (d, ¹J (C, Rh) = 8.8 Hz, Cp*-C_q).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3050 (m), 3001 (m), 2913 (w), 2702 (w), 1649 (w), 1554 (w), 1538 (w), 1491 (w), 1453 (m), 1422 (w), 1383 (w), 1362 (w), 1248 (w), 1226 (m), 1160 (w), 1093 (m), 1033 (m), 955 (w), 885 (s), 798 (w), 672 (w), 652 (w).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 359 (24) [M⁺], 316 (100) [M⁺ - az], 273 (40) [M⁺ - 2 az], 237 (14) [M⁺ - 2 az - Cl].

Ber. (%) :	C: 42.55	H: 6.38	N: 7.09	Cl: 17.94.
Gef. (%) :	C: 42.33	H: 6.46	N: 6.92	Cl: 17.57.

3.3.34 [Chloro-bis(2-methylaziridin)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]-chlorid (78b)

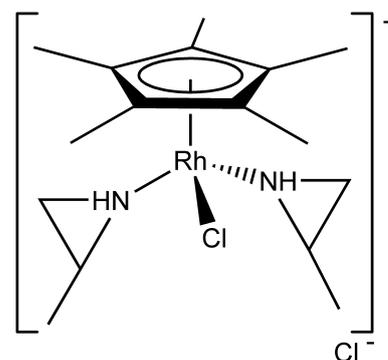
Durchführung: Nach AAV 9.

Ansatz:

292 mg (0.472 mmol) **71** in 20 mL Dichlormethan

136 μ L (1.90 mmol) 2-Methylaziridin (**b**)

Reaktionszeit: 2 h



$M(C_{16}H_{29}Cl_2N_2Rh)$: 547.12 g/mol.

Ausbeute: 375 mg (0.887 mmol, 94.0 %), oranges Pulver.

Schmelzpunkt: 157 °C.

1H -NMR(399.78 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.34-1.41 (m, 3H, az- CH_3), 1.49-1.58 (m, 3H, az- CH_3), 1.67-1.76 (m, 15H, Cp*- CH_3), 2.08-2.21 (m, 4H, az- CH_2), 2.31-2.37 (m, 1H, az- CH), 2.53-2.61 (m, 1H, az- CH), 4.24, 4.50, 4.79 (br, 2H, NH).

^{13}C -NMR(100.53 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.73, 8.91, 9.08 (Cp*- CH_3), 17.40, 17.51, 18.90, 18.97 (az- CH_3), 26.14, 26.29, 28.68, 28.76 (Az- CH_2), 29.35, 29.87, 32.14, 32.52 (az- CH), 94.48 (d, $^1J(C, Rh) = 9.2$ Hz, Cp*- C_q).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3030 (s), 2926 (m), 2871 (m), 2705 (w), 2659 (w), 2459 (w), 2397 (w), 2201 (w), 1490 (m), 1457 (s), 1401 (m), 1383 (m), 1361 (w), 1337 (w), 1244 (m), 1224 (m), 1158 (w), 1105 (w), 1067 (m), 1029 (m), 984 (m), 965 (m), 900 (w), 846 (s), 764 (w), 623 (w), 584 (w), 538 (w), 514 (w), 438 (w).

MS(FAB $^+$): m/z (%) = 387 (20) [M^+], 330 (100) [$M^+ - az$], 273 (29) [$M^+ - 2 az$], 237 (14) [$M^+ - 2 az - Cl$].

Ber. (%) :	C: 45.50	H: 6.92	N: 6.62	Cl: 16.75.
Gef. (%) :	C: 45.35	H: 6.83	N: 6.33	Cl: 16.71.

3.3.35 [Chloro-bis(2,2-dimethylaziridin)-(η^5 -pentamethylcyclopentdienyl)rhodium(III)]-chlorid (78c)

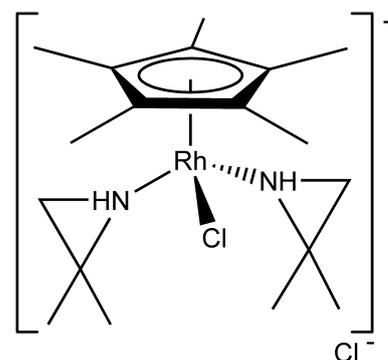
Durchführung: Nach AAV 9.

Ansatz:

320 mg (0.517 mmol) **71** in 20 mL Dichlormethan

189 μ L (2.10 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (**c**)

Reaktionszeit: 2 h



M(C₁₈H₃₃Cl₂N₂Rh): 451.32 g/mol.

Ausbeute: 425 mg (0.940 mmol, 90.9 %) oranges Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 190°C.

¹H-NMR(399.78 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.36 (s, 6H, az-CH₃), 1.55 (s, 6H, az-CH₃), 1.71 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, az-CH₂), 1.66, 1.77 (s, 15H, Cp*-CH₃), 1.88 (d, ³J = 7.7 Hz, 2H, az-CH₂), 4.92 (br, 2H, NH).

¹³C-NMR(100.53, CD₂Cl₂): δ = 9.29, 9.93 (Cp*-CH₃), 21.44 (az-CH₃), 26.17 (az-CH₃), 32.22, 33.31 (az-CH₂), 39.39 (az-C_q), 95.01 (d, ¹J (C, Rh) = 8.5 Hz, Cp*-C_q).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3049 (s), 2996 (m), 2963 (m), 2917 (m), 1450 (m), 1394 (m), 1380 (m), 1336 (m), 1300 (w), 1289 (w), 1261 (w), 1183 (w), 1153 (w), 1119 (s), 1080 (w), 1025 (m), 994 (w), 976 (w), 930 (w), 918 (m), 825 (m), 812 (m), 692 (w), 620 (w), 586 (w), 538 (w), 526 (w), 503 (w), 430 (w).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 415 (5) [M⁺], 344 (100) [M⁺ -az], 273 (34) [M⁺ -2 az], 237 (14) [M⁺ -2 az -Cl].

Ber. (%) :	C: 47.90	H: 7.39	N: 6.21.
Gef. (%) :	C: 47.24	H: 7.17	N: 5.84.

3.3.36 [Chloro-bis(2-phenylaziridin)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]-chlorid (78e)

Durchführung: Nach AAV 9.

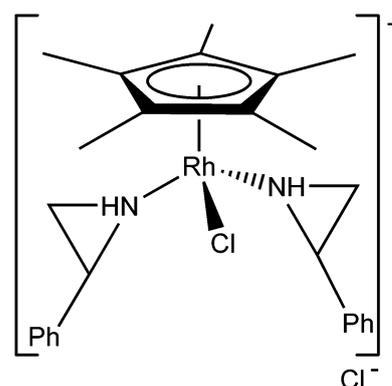
Ansatz:

256 mg (0.414 mmol) **71** in 20 mL Dichlormethan

193 μ L (1.66 mmol) 2-Phenylaziridin (**e**)

Reaktionszeit: 2 h

M(C₂₆H₃₃Cl₂N₂Rh): 547.12 g/mol.



Ausbeute: 425 mg (0.770 mmol, 93.0 %), oranges Pulver.

Schmelzpunkt: 187 °C.

¹H-NMR(399.78 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.34-1.37 (m, 1H, az-CH₂), 1.59, 1.62, 1.68 (s, 15H, Cp*-CH₃), 2.11-2.19 (m, 2H, az-CH₂), 2.62-2.68 (m, 1H, az-CH₂), 3.03-3.08 (m, 2H, az-CH), 5.59 (br, 2H, NH), 7.26-7.46, 7.56-7.60 (m, 10H, Ph-CH).

¹³C-NMR(100.53 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.96, 9.06, 9.16 (Cp*-CH₃), 29.73, 29.98, 31.54 (az-CH₂), 35.64, 39.45, 39.89 (az-CH), 93.51, 94.99, 95.17 (d, ¹J(C, Rh) = 8.5 Hz, Cp*-C_q), 126.22, 127.22, 128.16, 128.50, 129.98, 129.11 (Ph-CH), 137.13, 137.30 (Ph-C_q).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3087 (s), 3007 (m), 2914 (w), 1604 (w), 1582 (w), 1500 (m), 1480 (w), 1455 (s), 1427 (w), 1380 (m), 1343 (w), 1314 (w), 1242 (m), 1190 (m), 1174 (m), 1156 (m), 1107 (w), 1079 (m), 1027 (m), 963 (m), 886 (m), 878 (m), 839 (w), 776 (s), 766 (s), 701 (s), 619 (w), 585 (w), 551 (w), 537 (w), 456 (w), 439 (w).

MS(FAB⁺) m/z (%) = 511 (7) [M⁺], 392 (100) [M⁺ -az], 273 (23) [M⁺ -2 az], 237 (14) [M⁺ -2 az -Cl].

Ber. (%) :	C: 57.07	H: 6.09	N: 5.12.
Gef. (%) :	C: 55.55	H: 6.22	N: 4.87.

3.3.37 [Bis(aziridin)-chloro-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]chlorid (79a)

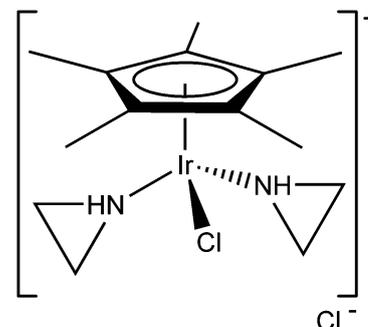
Durchführung: Nach AAV 9.

Ansatz:

109 mg (0.137 mmol) **72** in 20 mL Dichlormethan

36.8 μ L (0.684 mmol) Aziridin (**a**)

Reaktionszeit: 2 h



M(C₁₄H₂₅Cl₂IrN₂): 484.49 g/mol.

Ausbeute: 132 mg (0.272 mmol, 99.3 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 160 °C.

¹H-NMR(399.78 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.69 (s, 15H, Cp*–CH₃), 1.69-1.81 (m, 4H, az–CH₂), 2.29 (ddd, ³J = 5.5 Hz, ³J = 5.5 Hz ³J = 6.8 Hz, 2H, az–CH₂), 2.45 (ddd, ³J = 7.7 Hz, ³J = 7.7 Hz, ³J = 5.3 Hz, 2H, az–CH₂), 5.27 (br, 2 H, NH).

¹³C-NMR(100.53 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.55 (Cp*–CH₃), 19.37, 23.94 (az–CH₂), 86.07 (Cp*–C_q).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3011 (s), 2985 (s), 2919 (m), 2740 (m), 2480 (w), 2417 (w), 2201 (w), 1488 (w), 1455 (m), 1426 (w), 1395 (m), 1388 (m), 1227 (m), 1159 (w), 1114 (m), 1100 (m), 1039 (m), 956 (w), 891 (m), 615 (w), 573 (w), 539 (w), 451 (w).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 449 (22) [M⁺], 406 (100) [M⁺ –az], 363 (46) [M⁺ –2 az].

Ber. (%): C: 34.71 H: 5.20 N: 5.78 Cl: 14.64.

Gef. (%): C: 34.64 H: 5.07 N: 5.62 Cl: 13.60.

3.3.38 [Chloro-*bis*(2-methylaziridin)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]chlorid (79b)

Durchführung: Nach AAV 9.

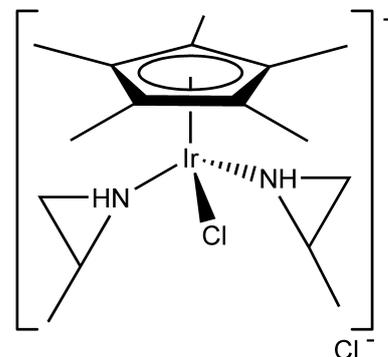
Ansatz:

97 mg (0.122 mmol) **72** in 20 mL Dichlormethan

43.5 μ L (0.609 mmol) 2-Methylaziridin (**b**)

Reaktionszeit: 2 h

$M(C_{16}H_{29}Cl_2IrN_2)$: 512.54 g/mol.



Ausbeute: 111 mg (0.217 mmol, 88.9 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 163 °C.

1H -NMR(399.78 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.45-1.54 (m, 6H, az- CH_3), 1.64, 1.67, 1.68, 1.70, 1.71 (s, 15H, Cp*- CH_3), 1.79-1.91 (m, 2H, az- CH_2), 2.12-2.19 (m, 1H, az- CH_2), 2.22-2.28 (m, 1H, az- CH_2), 2.45-2.52 (m, 1H, az-CH), 2.80-2.88 (m, 1H, az-CH), 4.71, 4.99 (br, 2H, NH).

^{13}C -NMR(100.53 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.48, 8.72, 8.92, 8.98, 9.23 (Cp*- CH_3), 17.13, 17.25, 18.59, 18.69 (az- CH_3), 26.04, 26.21, 31.29, 31.77 (az- CH_2), 28.46, 28.58, 33.86, 34.25 (az-CH), 85.94, 86.00, 86.09 (Cp*- C_q).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3005 (s), 2925 (m), 1458 (m), 1402 (w), 1384 (w), 1346 (w), 1262 (m), 1224 (w), 1156 (w), 1104 (m), 1071 (m), 1037 (m), 987 (w), 967 (w), 847 (m), 804 (m).

MS(FAB $^+$): m/z (%) = 477 (10) [M^+], 420 (100) [M^+ -az], 363 (50) [M^+ -2 az], 327 (9) [M^+ -2 az -Cl].

Ber. (%): C: 37.49 H: 5.70 N: 5.47.

Gef. (%): C: 37.01 H: 5.71 N: 4.98.

3.3.39 [Chloro-bis(2,2-dimethylaziridin)-(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]-chlorid (79c)

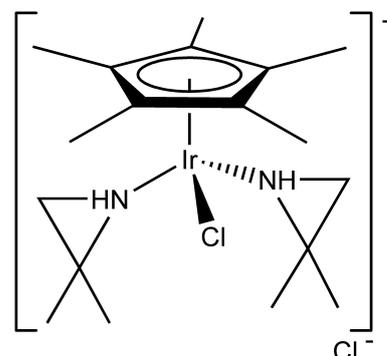
Durchführung: Nach AAV 9.

Ansatz:

126 mg (0.158 mmol) **72** in 20 mL Dichlormethan

71.2 μL (0.791 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (**c**)

Reaktionszeit: 2 h



$M(C_{18}H_{33}Cl_2IrN_2)$: 540.59 g/mol.

Ausbeute: 169 mg (0.313 mmol, 99.1 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 168 °C.

¹H-NMR(400.18 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.28 (s, 6H, az-CH₃), 1.55 (s, 6H, az-CH₃), 1.75 (s, 15H, Cp*-CH₃), 1.76 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H, az-CH₂), 2.17 (d, ³J = 5.9 Hz, 2H, az-CH₂), 5.41 (br, 2 H, NH).

¹³C-NMR(100.63 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.83 (Cp*-CH₃), 21.04 (az-CH₃), 25.90 (az-CH₃), 31.87 (az-CH₂), 40.52 (az-C_q), 86.52 (Cp*-C_q).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3081 (s), 3005 (s), 2974 (m), 2962 (m), 2920 (m), 2755 (w), 2655 (w), 2586 (w), 1454 (m), 1396 (m), 1381 (m), 1335 (m), 1304 (w), 1294 (w), 1261 (w), 1188 (w), 1160 (m), 1119 (s), 1082 (w), 1034 (m), 997 (m), 978 (m), 916 (m), 826 (m), 812 (m), 687 (w), 621 (w), 599 (w), 537 (w), 516 (w), 456 (w), 421 (w).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 505 (13) [M⁺], 434 (100) [M⁺ -az], 363 (37) [M⁺ -2 az].

Ber. (%): C: 39.99 H: 6.15 N: 5.18.

Gef. (%): C: 39.46 H: 5.90 N: 4.94.

3.3.40 [Chloro-bis(2-ethylaziridin)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]chlorid (79d)

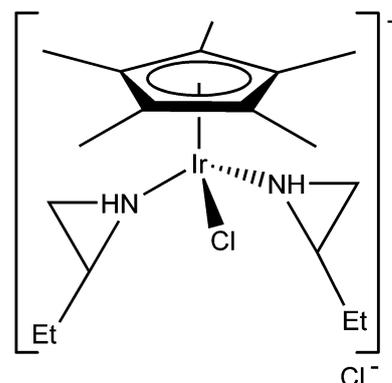
Durchführung: Nach AAV 9.

Ansatz:

253 mg (0.467 mmol) **72** in 20 mL Dichlormethan

134 μ L (1.87 mmol) 2-Ethylaziridin (**d**)

Reaktionszeit: 2 h



$M(C_{18}H_{33}Cl_2IrN_2)$: 540.60 g/mol.

Ausbeute: 448 mg (0.831 mmol, 89.0 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 206 °C.

1H -NMR(399.78 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.01-1.08 (m, 6H, Et- CH_3), 1.64-1.72 (m, 15H, Cp*- CH_3), 2.05-2.16 (m, 4H, Et- CH_2), 2.24-2.31 (m, 2H, az- CH_2), 2.45-2.55 (m, 2H, az- CH_2), 2.73-2.83 (m, 2H, az-CH), 4.80, 5.06 (br, 2H, NH).

^{13}C -NMR(100.53 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.48, 8.65, 8.82, (Cp*- CH_3), 10.74, 10.79, 11.16, 11.40 (Et- CH_3), 24.74, 24.79, 26.34 (Et- CH_2), 25.33, 25.44, 30.36, 30.69 (az- CH_2), 34.06, 34.30, 39.40, 39.79 (az-CH), 85.93, 85.95 (Cp*- C_q).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3018 (s), 2963 (s), 2933 (m), 2876 (m), 2757 (w), 2718 (m), 2492 (w), 2432 (w), 2363 (w), 2790 (w), 2213 (w), 1455 (m), 1402 (w), 1384 (m), 1316 (w), 1277 (w), 1231 (w), 1216 (w), 1154 (w), 1129 (w), 1099(w), 1080 (m), 1036 (m), 1002 (w), 949 (w), 912 (m), 852 (m), 806 (w), 768 (w), 621 (w), 582 (w), 461 (w), 431 (w).

MS(FAB $^+$): m/z (%) = 505 (19) [M^+], 434 (100) [$M^+ - az$], 363 (44) [$M^+ - 2 az$].

Ber. (%): C: 39.99 H: 6.15 N: 5.18.

Gef. (%): C: 39.30 H: 6.13 N: 5.07.

3.3.41 [Tris(aziridin)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]-bis(trifluormethansulfonat) (80a)

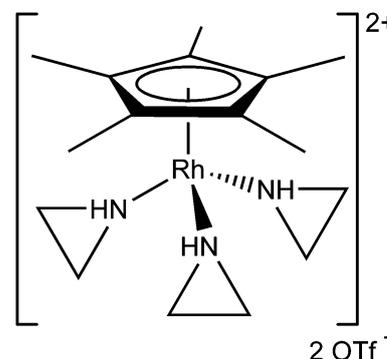
Durchführung: Nach AAV 10.

Ansatz:

202 mg (0.327 mmol) **71** in 20 mL Dichlormethan

378 mg (1.47 mmol) Silbertriflat

107 μ L (1.99 mmol) Aziridin (**a**)



$M(C_{18}H_{30}F_6N_3O_6RhS_2)$: 665.48 g/mol.

Ausbeute: 223 mg (0.335 mmol, 51.4 %), hellgelbes Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 127°C.

1H -NMR(399.78 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.62 (Cp*-CH₃), 1.76 (d, 3J = 4.7 Hz, 6H, az-CH₂), 2.33 (d, 3J = 4.7 Hz, 6H, az-CH₂), 3.91 (br, 3H, NH).

^{13}C -NMR(100.53 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.99 (Cp*-CH₃), 22.99 (az-CH₂), 96.66 (d, $^1J(C, Rh)$ = 4.1 Hz, Cp*-C_q), 120.41 (q, $^1J(C, F)$ = 319.2 Hz, CF₃).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3236 (m), 1454 (w), 1385 (w), 1279 (s), 1258 (s), 1229 (s), 1166 (m), 1105 (w), 1086 (w), 1029 (s), 940 (w), 883 (m), 804 (w), 761 (w), 638 (s), 575 (w), 518 (m), 448 (w).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 516 (14) [M²⁺·OTf], 473 (33) [M²⁺·OTf -az], 430 (100) [M²⁺·OTf -2 az], 387 (77) [M²⁺·OTf -3 az], 324 (23) [M²⁺ -az], 281 (25) [M²⁺ -2 az], 237 (26) [M²⁺ -3 az].

Ber. (%): C: 32.49 H: 4.54 N: 6.31.

Gef. (%): C: 27.82 H: 3.88 N: 5.02.

Anmerkung: Wegen der Zersetzlichkeit ließen sich keine besseren Elementaranalysen erhalten (trotz der Röntgenstrukturanalyse).

**3.3.42 [Tris(aziridin)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]-
bis(trifluormethansulfonat) (81a)**

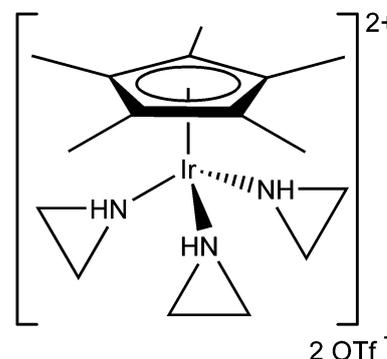
Durchführung: Nach AAV 11.

Ansatz:

178 mg (0.223 mmol) **72** in 20 mL Dichlormethan

258 mg (1.01 mmol) Silbertriflat

72.2 μ L (1.36 mmol) Aziridin (**a**)



$M(C_{18}H_{30}F_6IrN_3O_6S_2)$: 754.79 g/mol.

Ausbeute: 232 mg (307 μ mol, 68.9 %), schwach gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 119°C.

1H -NMR(399.78 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.61 (Cp*-CH₃), 1.95 (dd, 3J = 4.7 Hz, 3J = 6.0 Hz, 6H, az-CH₂), 2.54 (dd, 3J = 4.7 Hz, 3J = 7.4 Hz, 6H, az-CH₂), 3.82 (br, 3H, NH).

^{13}C -NMR(100.53 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.98 (Cp*-CH₃), 24.93 (az-CH₂), 88.22 (Cp*-C_q), 120.47 (q, $^1J(C, F)$ = 319.7 Hz, CF₃).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3229 (m), 1453 (w), 1390 (w), 1281 (s), 1256 (s), 1226 (m), 1162 (m), 1098 (w), 1030 (s), 945 (w), 889 (m), 803 (w), 758 (w), 638 (w), 575 (w), 519 (m), 425 (w).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 607 (46) [$M^{2+} \cdot OTf$], 564 (40) [$M^{2+} \cdot OTf - az$], 521 (100) [$M^{2+} \cdot OTf - 2 az$], 477 (63) [$M^{2+} \cdot OTf - 3 az$], 414 (71) [$M^{2+} - az$], 371 (39) [$M^{2+} - 2 az$].

Ber. (%): C: 28.64 H: 4.01 N: 5.57.

Gef. (%): C: 28.72 H: 4.11 N: 5.46.

3.3.43 [N-(2-Aminoethyl)aziridin-aziridin-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]-bis(trifluormethansulfonat) (82a)

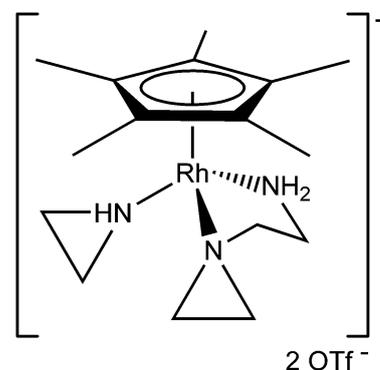
Durchführung: Nach AAV 11.

Ansatz:

49.8 mg (0.126 mmol) **78a** in 20 mL Dichlormethan

71.2 mg (0.277 mmol) Silbertriflat

17.0 μ L (0.315 mmol) Aziridin (**a**)



$M(C_{18}H_{30}F_6RhN_3O_6S_2)$: 665.48 g/mol.

Ausbeute: 50.0 mg (0.0751 mmol, 59.6 %), hellgelbes Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 204 °C.

1H -NMR(399.78 MHz, $(CD_3)_2CO$): δ = 1.82 (s, 15H, Cp*–CH₃), 2.18 (t, 3J = 6.3 Hz, 1H, az–CH₂), 2.26–2.29 (m, 1H, az–CH₂), 2.30–2.35 (m, 1H, az–CH₂), 2.41 (t, 3J = 6.3 Hz, 2H, az–CH₂), 2.46–2.50 (m, 1H, az–CH₂) 2.62–2.75 (m, 2H, az–CH₂; 2H, en–CH₂), 3.04–3.08 (m, 1H, en–CH₂), 3.19 (dt, 3J = 3.8 Hz, 3J = 12.7 Hz 1H, en–CH₂), 3.55 (br, 1H, NH), 4.65, 5.03 (br, 2H, NH₂).

^{13}C -NMR(100.53 MHz, $(CD_3)_2CO$): δ = 8.63 (Cp*–CH₃), 23.17 (d, $^2J(C, Rh)$ = 12.9 Hz, az–CH₂), 23.77 (d, $^2J(C, Rh)$ = 13.9 Hz, az–CH₂), 25.17 (d, $^2J(C, Rh)$ = 14.4 Hz, az–CH₂), 33.97 (az–CH₂), 43.19 (d, $^2J(C, Rh)$ = 11.5 Hz, en–CH₂), 66.82 (en–CH₂), 97.68 (d, $^1J(C, Rh)$ = 7.7 Hz, Cp*–C_q), 121.8 (q, $^1J(C, F)$ = 318 Hz, CF₃).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3251 (m), 3175 (m), 1615 (w), 1462 (w), 1385 (w), 1258 (s), 1225 (m), 1171 (s), 1086 (w), 1029 (s), 996 (w), 942 (w), 887 (m), 800 (w), 759 (w), 639 (s), 574 (w), 518 (m), 452 (w), 435 (w).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 516 (22) [$M^{2+} \cdot OTf$], 473 (100) [$M^{2+} \cdot OTf - az$], 430 (23) [$M^{2+} \cdot OTf - aeaz$], 387 (35) [$M^{2+} \cdot OTf - az - aeaz$], 366 (2) [M^{2+}], 323 (77) [$M^{2+} - az$], 280 (7) [$M^{2+} - aeaz$], 237 (26) [$M^{2+} - az - aeaz$].

Ber. (%) :	C: 32.49	H: 4.54	N: 6.31.
Gef. (%) :	C: 32.23	H: 4.15	N: 6.38.

3.3.44 [*N*-(2-Aminoethyl)aziridin-aziridin-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]-bis(trifluormethansulfonat) (83a)

Durchführung: Nach AAV 11.

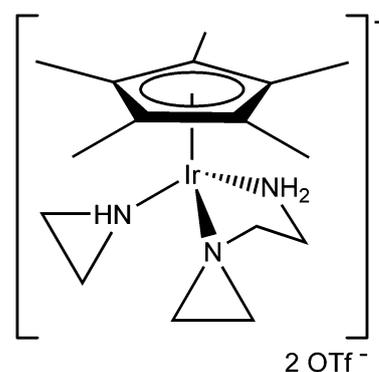
Ansatz:

159 mg (0.328 mmol) **79a** in 20 mL Dichlormethan

185 mg (0.722 mmol) Silbertriflat

44.3 μ L (0.822 mmol) Aziridin (**a**)

M(C₁₈H₃₀F₆IrN₃O₆S₂): 754.79 g/mol.



Ausbeute: 153 mg (0.203 mmol, 61.9 %), weißes Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 195 °C.

¹H-NMR(399.78 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 1.78 (s, 15H, Cp*–CH₃), 2.11-2.15 (m, 1H, az–CH₂), 2.26 (ddd, ²J = 1.0 Hz, ³J = 5.9 Hz, ³J = 7.0 Hz, 1H, az–CH₂), 2.46-2.51 (m, 2H, az–CH₂), 2.52-2.57 (m, 2H, az–CH₂), 2.60-2.62 (m, 1H, az–CH₂), 2.77-2.82 (m, 1H, az–CH₂; 1H, en–CH₂), 2.93 (ddd, ²J = 1.9 Hz, ³J = 6.1 Hz, ³J = 8.2 Hz, 1H, en–CH₂), 2.98-3.03 (m, 1H, en–CH₂), 3.13 (ddt, ²J = 1.0 Hz, ³J = 4.0 Hz, ³J = 7.9 Hz, 1H, en–CH₂), 4.06 (br, 1H, NH), 5.22, 5.68 (br, 2H, NH₂).

¹³C-NMR(100.53 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 8.42 (Cp*–CH₃), 24.96, 25.43, 27.39, 35.63 (az–CH₂), 44.65, 68.37 (en–CH₂), 89.35 (Cp*–C_q), 121.95 (q, ¹J(C, F) = 321 Hz, CF₃).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3245 (m), 3167 (m), 1618 (w), 1463 (w), 1392 (w), 1269 (s), 1257 (s), 1225 (m), 1173 (m), 1029 (s), 994 (w), 947 (w), 892 (w), 759 (w), 639 (s), 575 (w), 518 (m).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 606 (41) [M²⁺·OTf], 563 (29) [M²⁺·OTf –az], 520 (16) [M²⁺·OTf –aeaz], 477 (15) [M²⁺·OTf –az –aeaz], 457 (7) [M²⁺], 414 (100) [M²⁺ –az], 371 (10) [M²⁺ –aeaz].

Ber. (%): C: 28.64 H: 4.01 N: 5.57.

Gef. (%): C: 28.58 H: 4.02 N: 5.67.

3.3.45 [Aziridin-chloro-(η^4 -1,5-cyclooctadien)rhodium(I)] (86a)

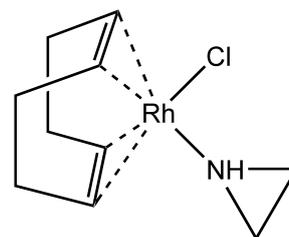
Durchführung: Nach AAV 12.

Ansatz:

95 mg (0.193 mmol) **84** in 20 mL Dichlormethan

20.8 μ L (0.386 mmol) Aziridin (**a**)

Reaktionszeit: 2 h



M(C₁₀H₁₇ClRh): 289.61 g/mol.

Ausbeute: 103 mg (0.355 mmol, 92.0 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 166 °C.

¹H-NMR(399.78 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.11 (br, 1H, NH), 1.76 (d, ³J = 8.4 Hz, 4H, COD–CH₂), 1.93 (d, ³J = 7.3 Hz, 4H, az–CH₂), 2.39-2.42 (m, 4H, COD–CH₂), 3.98 (br, 4H, COD–CH).

¹³C-NMR(100.53 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.88 (az–CH₂), 30.80 (COD–CH₂), 78.53 (COD–CH).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3052 (m), 2968 (w), 2928 (w), 2870 (w), 1595 (m), 1553 (w), 1481 (s), 1434 (s), 1391 (w), 1374 (w), 1310 (w), 1262 (w), 1225 (w), 1183 (m), 1160 (w), 1118 (s), 1094 (s), 1071 (w), 1027 (m), 998 (m), 923 (w), 852 (w), 806 (w), 745 (s), 721 (m), 694 (s), 618 (w), 542 (s), 516 (s), 502 (w), 456 (w), 417 (w).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 289 (73) [M⁺], 254 (63) [M⁺ –Cl], 211 (100) [M⁺ –Cl –az].

Ber. (%) :	C: 41.47	H: 5.92	N: 4.84.
Gef. (%) :	C: 40.41	H: 5.97	N: 5.60.

3.3.46 [Chloro-(η^4 -1,5-cyclooctadien)-(2-methylaziridin)rhodium(I)] (86b)

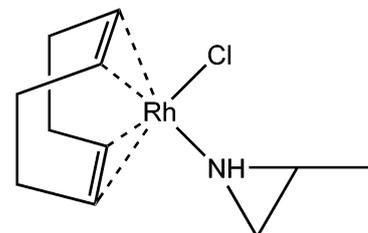
Durchführung: Nach AAV 12.

Ansatz:

130 mg (0.264 mmol) **84** in 20 mL Dichlormethan

94.4 μ L (1.32 mmol) 2-Methylaziridin (**b**)

Reaktionszeit: 2 h



M(C₁₁H₁₉ClRh): 303.62 g/mol.

Ausbeute: 150 mg (0.494 mmol, 93.6 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 143-144 °C.

¹H-NMR(399.78 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.40 (br, 1H, NH), 1.29 (d, ³J = 5.6 Hz, 3H, CH₃), 1.60 (dd, ³J = 4.8 Hz, ³J = 8.3 Hz, 1H, az-CH₂), 1.76 (d, ³J = 6.3 Hz, 2H, COD-CH₂), 2.07 (t, ³J = 6.1 Hz, 1H, az-CH₂), 2.32 (sept, ³J = 6.0 Hz, 1H, az-CH), 2.41 (br, 4H, COD-CH₂), 3.99 (br, 4H, COD-CH).

¹³C-NMR(100.53 MHz, CD₂Cl₂): δ = 18.50 (CH₃), 29.92 (az-CH₂), 30.80 (COD-CH₂), 31.09 (az-CH) 76.17 (COD-CH).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3229 (s), 2988 (m), 2938 (s), 2912 (s), 2876 (s), 2830 (s), 1469 (m), 1442 (m), 1429 (m), 1401 (m), 1371 (w), 1327 (m), 1302 (m), 1245 (m), 1229 (w), 1213 (m), 1174 (w), 1155 (w), 1123 (w), 1111 (w), 1064 (m), 995 (m), 961 (s), 890 (w), 867 (w), 844 (s), 816 (m), 795 (w), 775 (w), 741 (w), 691 (w), 503 (w), 489 (m).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 303 (100) [M⁺], 267 (57) [M⁺ -Cl], 245 (12) [M⁺ -az], 211 (98) [M⁺ -Cl -az].

Ber. (%) :	C: 43.66	H: 6.00	N: 4.63.
Gef. (%) :	C: 43.17	H: 6.18	N: 3.88.

3.3.47 [Chloro-(η^4 -1,5-cyclooctadien)-(2,2-dimethylaziridin)rhodium(I)] (86c)

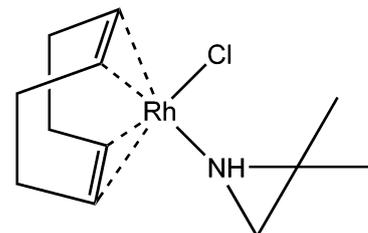
Durchführung: Nach AAV 12.

Ansatz:

103 mg (0.208 mmol) **84** in 20 mL Dichlormethan

113 μ L (1.23 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (**c**)

Reaktionszeit: 2 h



M(C₁₂H₂₁ClNRh): 317.66 g/mol.

Ausbeute: 105 mg (0.331 mmol, 79.6 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 142-144 °C.

¹H-NMR(270.17 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.67 (br, 1H, NH), 1.26, 1.34 (s, 6H, CH₃), 1.62-1.72 (m, 4H, COD-CH₂), 2.00 (br, 2H, az-CH₂), 2.37 (br, 4H, COD-CH₂), 3.42 (br, 1H, COD-CH), 3.77 (br, 1H, COD-CH), 4.39 (br, 2H, COD-CH).

¹³C-NMR(67.93 MHz, CD₂Cl₂): δ = 23.52 (CH₃), 26.32 (CH₃), 30.64 (COD-CH₂), 34.03 (az-CH₂), 75.21 (COD-CH), 82.26 (COD-CH).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3215 (s), 3086 (w), 3001 (m), 2975 (m), 2937 (s), 2879 (s), 2834 (vs), 1487 (w), 1472 (m), 1457 (w), 1445 (m), 1433 (w), 1391 (m), 1386 (vs), 1343 (w), 1329 (s), 1306 (w), 1282 (m), 1228 (w), 1215 (m), 1177 (m), 1154 (w), 1121 (s), 1103 (s), 1083 (w), 1056 (w), 1037 (w), 995 (s), 971 (w), 960 (s), 918 (s), 894 (w), 877 (w), 867 (m), 835 (w), 803 (vs), 775 (m), 694 (w), 675 (w), 582 (w), 512 (w), 484 (m), 465 (w), 435 (w), 412 (w).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 317 (27) [M⁺], 281 (100) [M⁺ -Cl], 211 (19) [M⁺ -Cl -COD].

Ber. (%): C: 45.37 H: 6.66 N: 4.41.

Gef. (%): C: 45.16 H: 6.60 N: 4.34.

3.3.48 [Chloro-(η^4 -1,5-cyclooctadien)-(2-ethylaziridin)rhodium(I)] (86d)

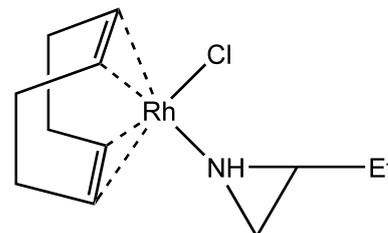
Durchführung: Nach AAV 12.

Ansatz:

101 mg (0.205 mmol) **84** in 20 mL Dichlormethan

90.6 μ L (1.03 mmol) 2-Ethylaziridin (**d**)

Reaktionszeit: 2 h



$M(C_{12}H_{20}ClRh)$: 317.66 g/mol.

Ausbeute: 118 mg (0.373 mmol, 91.0 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 148 °C.

1H -NMR(270.17 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.42 (br, 1H, NH), 1.03 (t, 3J = 7.4 Hz, 3H, Et- CH_3), 1.39-1.58 (m, 2H, Et- CH_2), 1.70 (ddd, 2J = 0.9 Hz, 3J = 4.9 Hz, 3J = 8.5 Hz, 1H, az- CH_2), 1.76 (d, 3J = 8.1 Hz, 4H, COD- CH_2), 2.05 (t, 3J = 6.3 Hz, 1H, az- CH_2), 2.17-2.28 (m, 1H, az-CH), 2.40 (br, 4H, COD- CH_2 ; 1H, az- CH_2), 3.91 (br, 4H, COD-CH).

^{13}C -NMR(67.93 MHz, CD_2Cl_2): δ = 11.07 (Et- CH_3), 26.91 (Et- CH_2), 28.75 (az- CH_2), 30.81 (COD- CH_2), 36.91 (az-CH), 76.04 (COD-CH).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3200 (s), 2997 (m), 2960 (s), 2932 (s), 2874 (s), 2831 (s), 1651 (w), 1619 (w), 1557 (w), 1458 (m), 1431 (m), 1397 (w), 1377 (w), 1328 (m), 1301 (w), 1262 (w), 1232 (m), 1213 (w), 1175 (w), 1153 (w), 1115 (w), 1098 (w), 1076 (m), 1021 (w), 995 (m), 961 (m), 941 (w), 910 (m), 866 (w), 837 (m), 815 (m), 799 (w), 775 (w), 759 (w), 528 (w), 486 (m), 468 (w).

MS(FAB $^+$): m/z (%) = 279 (100) [M^+ -Cl], 242 (75) [M^+ -az].

Ber. (%): C: 45.37 H: 6.66 N: 4.41.

Gef. (%): C: 44.46 H: 6.47 N: 4.88.

3.3.49 [Chloro-(η^4 -1,5-cyclooctadien)-(2-phenylaziridin)rhodium(I)] (86e)

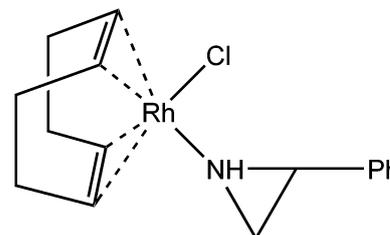
Durchführung: Nach AAV 12.

Ansatz:

155 mg (0.314 mmol) **84** in 20 mL Dichlormethan

183 μ L (1.57 mmol) 2-Phenylaziridin (**e**)

Reaktionszeit: 2 h



M(C₁₆H₂₁ClRh): 365.70 g/mol.

Ausbeute: 213 mg (0.582 mmol, 92.7 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 145-147 °C.

¹H-NMR(270.17 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.78 (br, 1H, NH), 1.77 (d, ³J = 9.5 Hz, 4H, COD-CH₂), 2.38 (ddd, ³J = 5.0 Hz, ³J = 8.6 Hz, ²J = 1.2 Hz, 1H, az-CH₂), 2.42 (br, 4H, COD-CH₂), 2.56 (dt, ³J = 6.6 Hz, ²J = 1.2 Hz, 1H, az-CH₂), 3.42 (dt, ³J = 6.2 Hz, ³J = 5.4 Hz, 1H, az-CH), 4.04 (br, 4H, COD-CH), 7.24-7.42 (m, 5H, Ph-CH).

¹³C-NMR(67.93 MHz, CD₂Cl₂): δ = 30.12 (az-CH₂), 30.84 (COD-CH₂), 37.58 (az-CH₂), 126.63, 128.28, 129.10 (Ph-CH), 136.07 (Ph-C_q).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3236 (s), 3090 (w), 3041 (m), 3005 (m), 2968 (w), 2937 (s), 2878 (s), 2862 (m), 2832 (s), 1606 (m), 1584 (w), 1500 (s), 1458 (s), 1439 (w), 1389 (w), 1364 (w), 1325 (s), 1299 (w), 1247 (m), 1212 (m), 1187 (m), 1161 (br), 1145 (m), 1091 (m), 1077 (w), 1029 (m), 1010 (s), 972 (s), 945 (m), 886 (s), 870 (s), 835 (w), 819 (m), 804 (w), 762 (vs), 735 (m), 696 (vs), 619 (w), 576 (w), 539 (m), 490 (m), 474 (w), 434 (w), 410 (w).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 365 (32) [M⁺], 330 (100) [M⁺ -Cl], 222 (11) [M⁺ -Cl -COD], 211 (18) [M⁺ -Cl -az].

Ber. (%): C: 52.55 H: 5.79 N: 3.83.

Gef. (%): C: 51.87 H: 5.75 N: 3.81.

3.3.50 [Aziridin-chloro-(η^4 -1,5-cyclooctadien)iridium(I)] (87a)

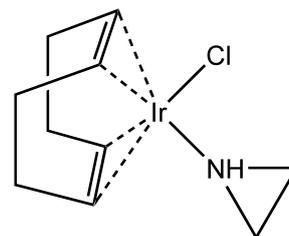
Durchführung: Nach AAV 12.

Ansatz:

199 mg (0.296 mmol) **85** in 20 mL Dichlormethan

32.3 μ L (0.593 mmol) Aziridin (**a**)

Reaktionszeit: 2 h



M(C₁₀H₁₇ClIr): 378.92 g/mol.

Ausbeute: 199 mg (0.525 mmol, 88.7 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 142 °C.

¹H-NMR(270.17 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.49 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H, COD-CH₂), 1.93 (br, 1H, NH), 2.11-2.23 (m, 2H, az-CH₂, 4H, COD-CH₂), 2.28-2.33 (m, 2H, az-CH₂), 3.67 (br, 4H, COD-CH).

¹³C-NMR(67.93 MHz, CD₂Cl₂): δ = 23.81 (az-CH₂), 31.48 (COD-CH₂), 75.06 (COD-CH).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3662 (w), 3236 (s), 2971 (w), 2955 (w), 2938 (w), 2914 (w), 2871 (w), 2824 (w), 1432 (m), 1324 (m), 1298 (w), 1222 (m), 1208 (w), 1105 (w), 1083 (w), 1016 (w), 1001 (m), 978 (m), 949 (w), 916 (m), 885 (s), 827 (w), 807 (w), 500 (m), 415 (m).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 379 (100) [M⁺], 344 (42) [M⁺ - Cl], 336 (22) [M⁺ - az].

Ber. (%): C: 31.70 H: 4.52 N: 3.70 Cl: 9.36.

Gef. (%): C: 31.53 H: 4.41 N: 3.77 Cl: 9.69.

3.3.51 [Chloro-(η^4 -1,5-cyclooctadien)-(2-methylaziridin)iridium(I)] (87b)

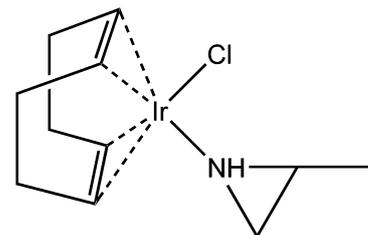
Durchführung: Nach AAV 12.

Ansatz:

119 mg (0.177 mmol) **85** in 20 mL Dichlormethan

75.9 μ L (1.07 mmol) 2-Methylaziridin (**b**)

Reaktionszeit: 2 h



$M(C_{11}H_{19}ClIr)$: 392.95 g/mol.

Ausbeute: 112 mg (0.285 mmol, 80.5 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 265 °C.

1H -NMR(399.78 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.37 (d, 3J = 5.7 Hz, 1H, az- CH_3), 1.48 (br, 4H, COD- CH_2), 1.95 (t, 3J = 6.6 Hz, 1H, az- CH_2), 2.20 (br, 4H, COD- CH_2), 2.43 (t, 3J = 6.0 Hz, 1H, az- CH_2), 2.64 (quint, 3J = 4.7 Hz, 1H, az-CH), 3.72 (br, 4H, COD-CH).

^{13}C -NMR(100.53 MHz, CD_2Cl_2): δ = 18.38 (az- CH_3), 31.49 (az- CH_2), 31.68 (COD- CH_2), 32.96 (az-CH).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3236 (m), 2964 (m), 2933 (m), 2878 (m), 2832 (m), 1443 (m), 1401 (w), 1326 (w), 1300 (w), 1243 (w), 1208 (w), 1155 (w), 1109 (w), 1067 (m), 1000 (w), 978 (w), 963 (w), 916 (w), 893 (w), 870 (w), 842 (m), 809 (w), 734 (w), 537 (w), 500 (w).

MS(FAB $^+$): m/z (%) = 393 (100) [M^+], 358 (49) [$M^+ - Cl$], 336 (29) [$M^+ - az$].

Ber. (%): C: 33.62 H: 4.87 N: 3.56.

Gef. (%): C: 34.78 H: 5.29 N: 4.55.

Anmerkung: Die Elementaranalyse lässt auf einen höheren Aziridingehalt schließen, was auch durch entsprechende Massenpeaks geringerer Intensität belegt wird.

3.3.52 [Chloro-(η^4 -1,5-cyclooctadien)-(2,2-dimethylaziridin)iridium(I)] (87c)

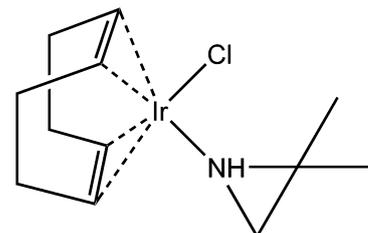
Durchführung: Nach AAV 12.

Ansatz:

264 mg (0.393 mmol) **85** in 20 mL Dichlormethan

70.8 μ L (0.786 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (**c**)

Reaktionszeit: 1 h



$M(C_{12}H_{21}ClIr)$: 406.97 g/mol.

Ausbeute: 268 mg (0.659 mmol, 83.8 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 147 °C.

1H -NMR(399.78 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.28 (br, 1H, NH), 1.37 (br, 2H, COD- CH_2), 1.44 (s, 3H, az- CH_3), 1.56 (s, 3H, az- CH_3), 1.65 (br, 2H, COD- CH_2), 1.95 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, az- CH_2), 2.11 (br, 2H, COD- CH_2), 2.18-2.35 (m, 2H, COD- CH_2), 2.53 (d, 3J = 6.6 Hz, 1H, az- CH_2), 3.08 (br, 1H, COD-CH), 3.51 (br, 1H, COD-CH), 4.07 (br, 1H, COD-CH), 4.12 (br, 1H, COD-CH).

^{13}C -NMR(100.53 MHz, CD_2Cl_2): δ = 23.00 (az- CH_3), 26.39 (az- CH_3), 30.18 (COD- CH_2), 30.63 (COD- CH_2), 32.17 (COD- CH_2), 33.08 (COD- CH_2), 34.96 (az- CH_2), 41.37 (az- C_q), 57.14 (COD-CH), 57.68 (COD-CH), 65.71 (COD-CH), 66.73 (COD-CH).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3187 (s), 3084 (w), 3005 (w), 2990 (m), 2973 (m), 2962 (m), 2933 (m), 2914 (m), 2875 (m), 2829 (w), 1473 (w), 1455 (w), 1442 (m), 1392 (m), 1388 (m), 1345 (w), 1327 (m), 1300 (w), 1227 (w), 1208 (w), 1170 (w), 1153 (w), 1136 (w), 1115 (m), 1105 (w), 1079 (w), 1057 (w), 1035 (w), 1000 (m), 979 (w), 925 (m), 904 (w), 866 (w), 824 (w), 812 (m), 781 (w), 735 (w), 537 (w), 496 (m), 469 (w), 445 (w), 407 (w).

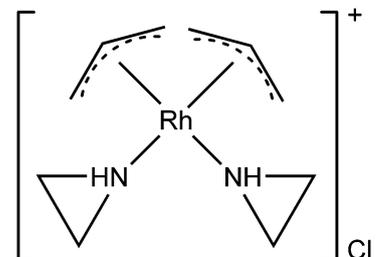
MS(FAB $^+$): m/z (%) = 407 (100) [M^+], 371 (67) [$M^+ - Cl$], 335 (10) [$M^+ - az$].

Ber. (%) :	C: 35.41	H: 5.20	N: 3.44	Cl: 8.71.
Gef. (%) :	C: 35.24	H: 5.13	N: 3.38	Cl: 8.88.

3.3.53 [Bis(η^3 -allyl-aziridin)rhodium(III)]chlorid (**89a**)

Durchführung:

86 mg (0.195 mmol) Bis[bis(η^3 -allyl)- μ_2 -chlororhodium(III)] (**88**) in 20 mL Dichlormethan gelöst, 52.5 μ L (0.975 mmol) Aziridin (**a**) zugegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im ÖPV entfernt und der Rückstand zur Reinigung über Nacht in *n*-Hexan gerührt. Nach dem Abpipettieren der Hexanphase wird das hellgelbe Pulver im ÖPV getrocknet.



M(C₁₀H₂₀ClN₂Rh): 306.64 g/mol.

Ausbeute: 75 mg (0.274 mmol, 70.3 %), hellgelbes Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 50 °C.

¹H-NMR(399.78 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.01 (d, ³*J* = 11.0 Hz, 1H, allyl-CH₂), 1.05 (d, ³*J* = 10.5 Hz), 1.47 (q, ³*J* = 6.1 Hz, 1H, az-CH₂), 1.87-1.94 (m, 2H, az-CH₂), 2.04-2.12 (m, 5H, az-CH₂), 2.85 (d, ³*J* = 11.8 Hz, 1H, allyl-CH₂), 3.09 (d, ³*J* = 11.9 Hz, 1H, allyl-CH₂), 3.38 (d, ³*J* = 12.2 Hz, 1H, allyl-CH₂), 4.02 (br, 1H, NH), 4.16 (dd, ³*J* = 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1H, allyl-CH₂), 4.39 (d, ³*J* = 6.8 Hz, 1H, allyl-CH₂), 4.58 (d, ³*J* = 6.8 Hz, 1H, allyl-CH₂), 4.70-4.90 (m, 1H, NH; 2H, allyl-CH).

¹³C-NMR(100.53 MHz, CD₂Cl₂): δ = 22.17, 22.66, 23.45, 25.66 (az-CH₂), 40.08 (d, ¹*J*(C, Rh) = 12.5 Hz, allyl-CH₂), 40.51 (d, ¹*J*(C, Rh) = 10.5 Hz, allyl-CH₂), 69.15 (d, ¹*J*(C, Rh) = 7.2 Hz, allyl-CH₂), 72.55 (d, ¹*J*(C, Rh) = 7.2 Hz, allyl-CH₂), 92.72 (d, ¹*J*(C, Rh) = 4.3 Hz, allyl-CH), 96.56 (d, ¹*J*(C, Rh) = 5.3 Hz, allyl-CH).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3113 (s), 3059 (s), 3001 (m), 2925 (m), 2717 (m), 2455 (w), 2188 (w), 1878 (w), 1466 (m), 1444 (w), 1434 (w), 1425 (m), 1394 (m), 1368 (w), 1226 (s), 1102 (w), 1079 (m), 1011 (m), 924 (m), 919 (m), 882 (vs), 808 (w), 579 (m), 552 (m), 453 (w), 430 (w), 417 (w).

MS(FAB⁺):	m/z (%) = 271 (41) [M ⁺], 228 (100) [M ⁺ -az], 185 (55) [M ⁺ -2 az].
Ber. (%) :	C: 39.17 H: 6.57 N: 9.14.
Gef. (%) :	C: 38.23 H: 6.32 N: 8.18.

3.3.54 [Tris(aziridin-carbonyl)mangan(I)]trifluormethansulfonat (92a)

Durchführung: Nach AAV 13.

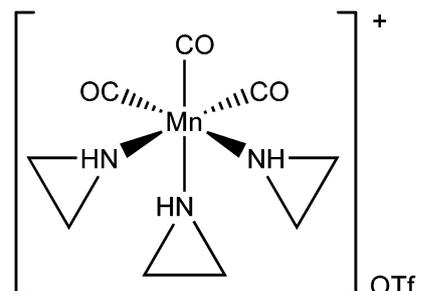
Ansatz:

210 mg (0.691 mmol) **91a** in 20 mL Dichlormethan

195 mg (0.760 mmol) Silbertriflat

37.2 (0.691 mmol) μ L Aziridin (**a**)

Reaktionszeit: 16 h



M(C₁₀H₁₅F₃MnN₃O₆S): 417.24 g/mol.

Ausbeute: 137 mg (0.329 mmol, 86.1 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 70 °C.

¹H-NMR(399.78 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.01 (br, 8H, az-CH₂), 2.49 (br, 4H, NH).

¹³C-NMR(100.53 MHz, CD₂Cl₂): δ = 26.36 (az-CH₂), 218.60 (CO).

IR(KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3268 (m), 3027 (w), 2030 (vs), 1909 (vs), 1606 (w), 1471 (w), 1455 (w), 1449 (w), 1286 (s), 1266 (s), 1228 (m), 1169 (m), 1154 (m), 1125 (w), 1106 (w), 1092 (w), 1032 (s), 939 (w), 930 (w), 867 (m), 801 (w), 756 (w), 697 (w), 634 (s), 575 (m), 534 (m), 520 (m), 479 (w).

IR(CH₂Cl₂) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2034 (vs), 1928 (vs).

MS(FAB⁺): m/z (%) = 268 (100) [M⁺], 225 (38) [M⁺ -az], 197 (14) [M⁺ -az -CO], 169 (9) [M⁺ -az -2 CO].

Ber. (%) :	C: 28.79	H: 3.62	N: 10.07.
Gef. (%) :	C: 28.24	H: 3.93	N: 10.50.

3.3.55 [Tris(carbonyl-2-methylaziridin)mangan(I)]trifluormethansulfonat (**92b**)

Durchführung: Nach AAV 13.

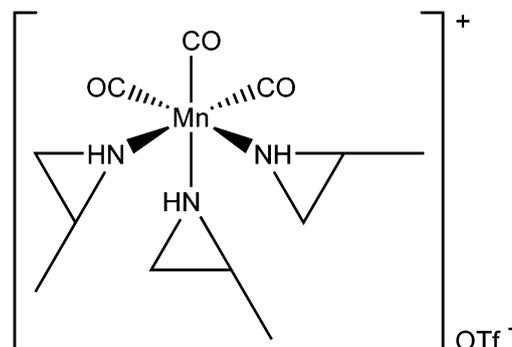
Ansatz:

258 mg (0.774 mmol) **91b** in 20 mL Dichlormethan

219 mg (0.852 mmol) Silbertriflat

55.2 μ L (0.774 mmol) 2-Methylaziridin (**b**)

Reaktionszeit: 16 h



$M(C_{13}H_{21}F_3MnN_3O_6S)$: 459.32 g/mol.

Ausbeute: 295 mg (0.642 mmol, 82.9 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 75 °C.

1H -NMR(270.17 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.49 (d, 3J = 5.6 Hz, 9H, az- CH_3), 2.01-2.08 (m, 3H, az- CH_2), 2.22-2.27 (m, 3H, az- CH_2), 2.35-2.41 (m, 3H, az- CH).

^{13}C -NMR(100.53 MHz, CD_2Cl_2): δ = 17.33, 17.40, 18.02, 18.10, 18.18, 18.29 (az- CH_3), 32.66, 32.84, 32.93, 33.08, 33.16, 33.23, 33.33 (az- CH_2), 35.34, 35.47, 35.56, 35.64, 35.82, 36.03, 36.08, 36.18, 36.22 (az- CH), 219.45 (CO).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3260 (s, br), 3020 (m), 2977 (m), 2939 (m), 2032 (vs), 1909 (vs), 1461 (m), 1407 (m), 1380 (w), 1279 (s), 1225 (m), 1162 (m), 1065 (m), 1034 (s), 961 (m), 892 (w), 842 (m), 757 (m), 698 (m), 636 (s), 575 (m), 536 (m), 518 (m), 465 (w).

IR(CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 2031 (vs), 1925 (vs).

MS(FAB $^+$): m/z (%) = 310 (100) [M^+], 253 (75) [M^+ -az], 225 (34) [M^+ -az -CO], 197 (37) [M^+ -az -2 CO], 169 (50) [M^+ -az -3 CO].

Ber. (%) :	C: 33.99	H: 4.61	N: 9.15.
Gef. (%) :	C: 33.41	H: 4.83	N: 9.37.

3.3.56 [Tris(carbonyl-2,2-dimethylaziridin)mangan(I)]trifluormethansulfonat (92c)

Durchführung: Nach AAV 13.

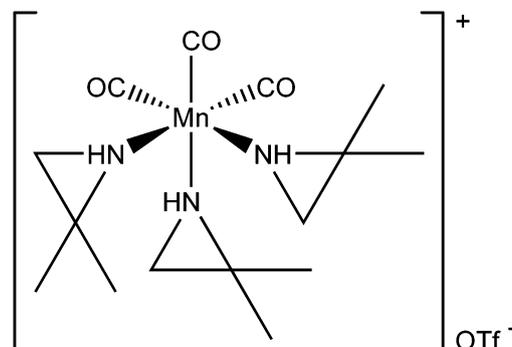
Ansatz:

192 mg (0.531 mmol) **91c** in 20 mL Dichlormethan

150 mg (0.584 mmol) Silbertriflat

47.8 μ L (0.531 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (**c**)

Reaktionszeit: 4 h



$M(C_{16}H_{27}F_3MnN_3O_6S)$: 501.40 g/mol.

Ausbeute: 190 mg (0.379 mmol, 71.4 %), gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 123 °C.

1H -NMR(270.17 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.50, 1.54, 1.57, 1.63 (s, 12H, az- CH_3), 1.68-1.78 (m, 3H, az- CH_2), 2.37-2.44 (m, 3H, az- CH_2).

^{13}C -NMR(67.93 MHz, CD_2Cl_2): δ = 23.07, 23.37, 23.54, 23.92, 24.34, 24.78, 24.81, 25.01 (az- CH_3), 38.35, 38.45, 39.00 (az- CH_2), 39.23, 40.56, 40.85 (az- C_q).

IR(KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3268 (w), 2972 (w), 2940 (w), 2030 (vs), 1927 (vs), 1466 (w), 1454 (w), 1393 (w), 1339 (w), 1293 (m), 1242 (m), 1225 (m), 1166 (m), 1116 (w), 1029 (s), 968 (w), 906 (w), 812 (w), 758 (w), 700 (w), 639 (s), 574 (w), 541 (w), 518 (w), 466 (w), 427 (w).

IR(CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 2029 (vs), 1925 (vs).

MS(FAB $^+$): m/z (%) = 352 (100) [M^+], 281 (100) [$M^+ - az$], 253 (48) [$M^+ - az - CO$], 225 (100) [$M^+ - az - 2 CO$], 197 (50) [$M^+ - az - 3 CO$].

Ber. (%) :	C: 38.33	H: 5.43	N: 8.38.
Gef. (%) :	C: 38.03	H: 5.63	N: 8.42.

4 Zusammenfassung

4.1 Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurden Aziridin-Komplexe der Übergangsmetalle Mn(I), Rh(I/III), Ir(I/III), Pd(II) und Cu(I/II) hergestellt.

Als Edukte dienen einerseits einfache Übergangsmetallhalogenide wie Pd(II)Cl₂ (**45**), Cu(II)Cl₂ (**50**) und Cu(I)Br (**62**), andererseits monomere und dimere metallorganische Komplexe wie [RhCl(CO)(PPh₃)₂] (**65**), [IrCl(CO)(PPh₃)₂] (**66**), [RhCl₂Cp*]₂ (**71**), [IrCl₂Cp*]₂ (**72**), [RhCl(COD)]₂ (**84**), [IrCl(COD)]₂ (**85**), [RhCl(allyl)]₂ (**88**) und [MnBr(CO)₅] (**90**).

Die Aziridine **a-f** koordinieren als σ -Donoren über das freie Elektronenpaar von Stickstoff an die Metallzentren. In Abbildung 4.1 sind die eingesetzten Aziridinderivate **a-f** zusammengefasst. Von den meisten Aziridin-Komplexen liegen Röntgenstrukturanalysen vor; die Molekülstrukturen der Produkte werden mit den Synthesen in den folgenden Abbildungen gemeinsam vorgestellt.

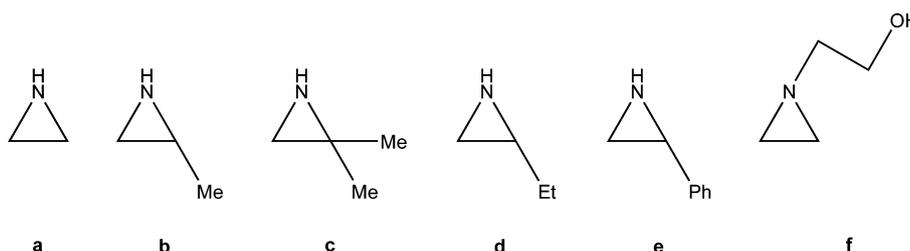


Abbildung 4.1 eingesetzte Aziridinderivate **a-f**

Bei der Umsetzung von wasserfreiem Palladium(II)chlorid (**45**) mit einem Überschuss an Aziridin (**a-d, f**) konnten die *Bis*-Aziridin-Komplexe **46a-d, f** synthetisiert werden (vgl. Abbildung 4.2).

46a, c lassen sich mit den Aziridinen **a** bzw. **c** weiter umsetzen. Nach Behandlung mit Silbertriflat entsteht aus **46c** durch Substitution der kationische *Tetrakis*-Aziridin-Komplex **49c**, aus **46a** dagegen durch Ringöffnung überraschenderweise der ebenfalls kationische *Bis-N*-(2-Aminoethyl)aziridin-Komplex **48a** (vgl. Abbildung 4.3); als Gegenionen fungieren CF₃SO₃⁻ Anionen.

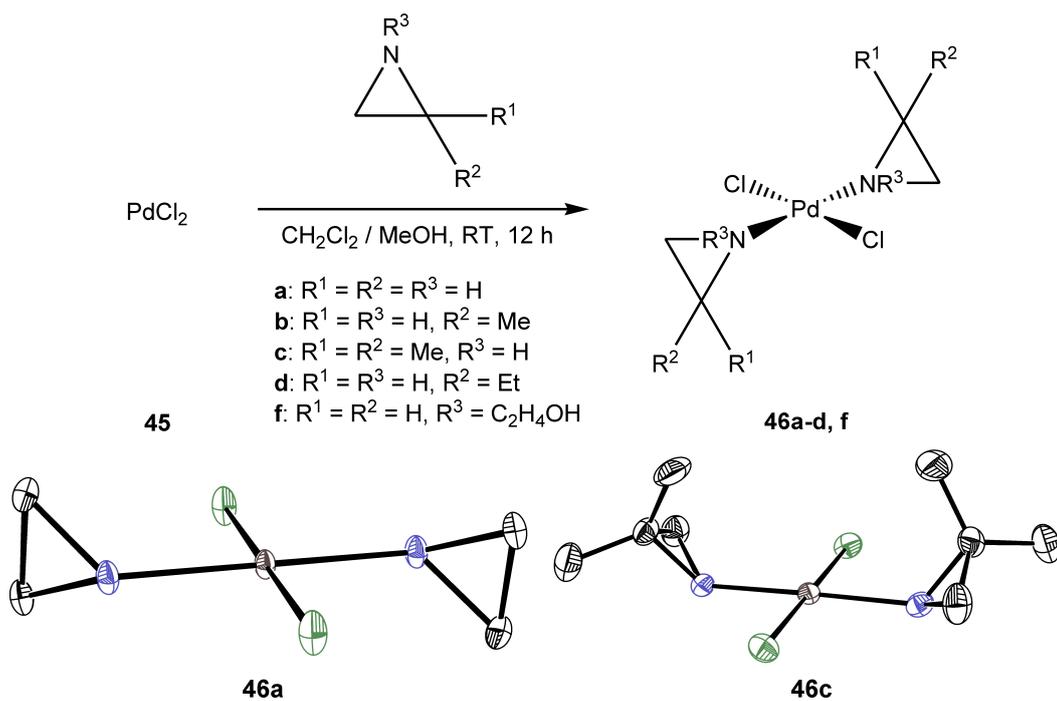


Abbildung 4.2 Darstellung der *Bis-Aziridin-Komplexe 46a-d, f*; Molekülstrukturen von **46a, c**

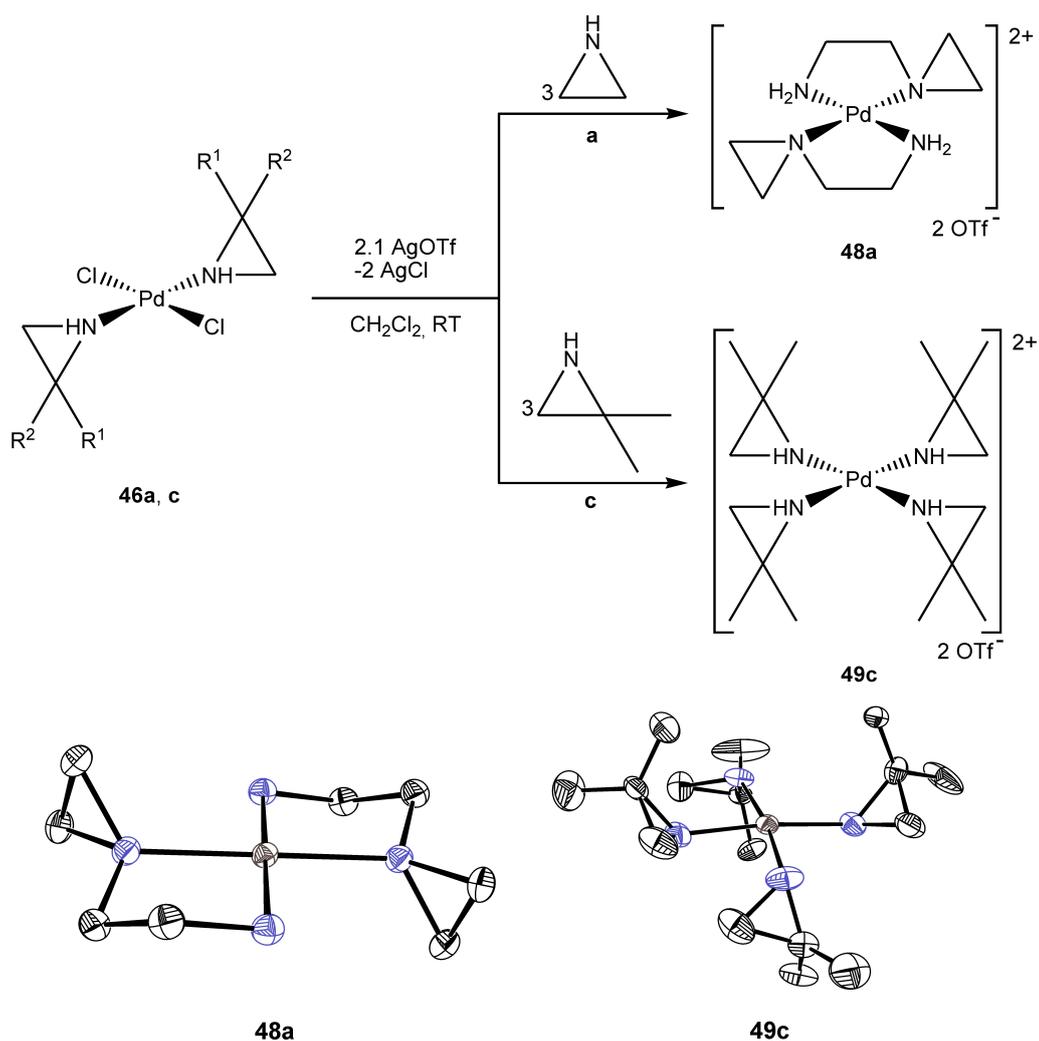


Abbildung 4.3 Darstellung der Komplexe **48a** und **49c**; Molekülstrukturen von **48a** und **49c**

Bei den Umsetzungen der Aziridine **a-e** mit CuCl_2 (**50**) in Dichlormethan werden neben dem oktaedrischen, neutralen *Tetrakis*-Aziridin-Komplex **51b** und dem trigonal-bipyramidal aufgebauten *Tris*-Aziridin-Komplex **54e** der chlorverbrückte dimere Komplex **52c** und das chlorverbrückte Koordinationspolymer mit dem *Tetrakis*-Aziridin-Kupfer(II)-Kation **53d** erhalten; als Gegenion fungiert hantelförmiges $[\text{CuCl}_2]^-$ (vgl. Abbildung 4.4).

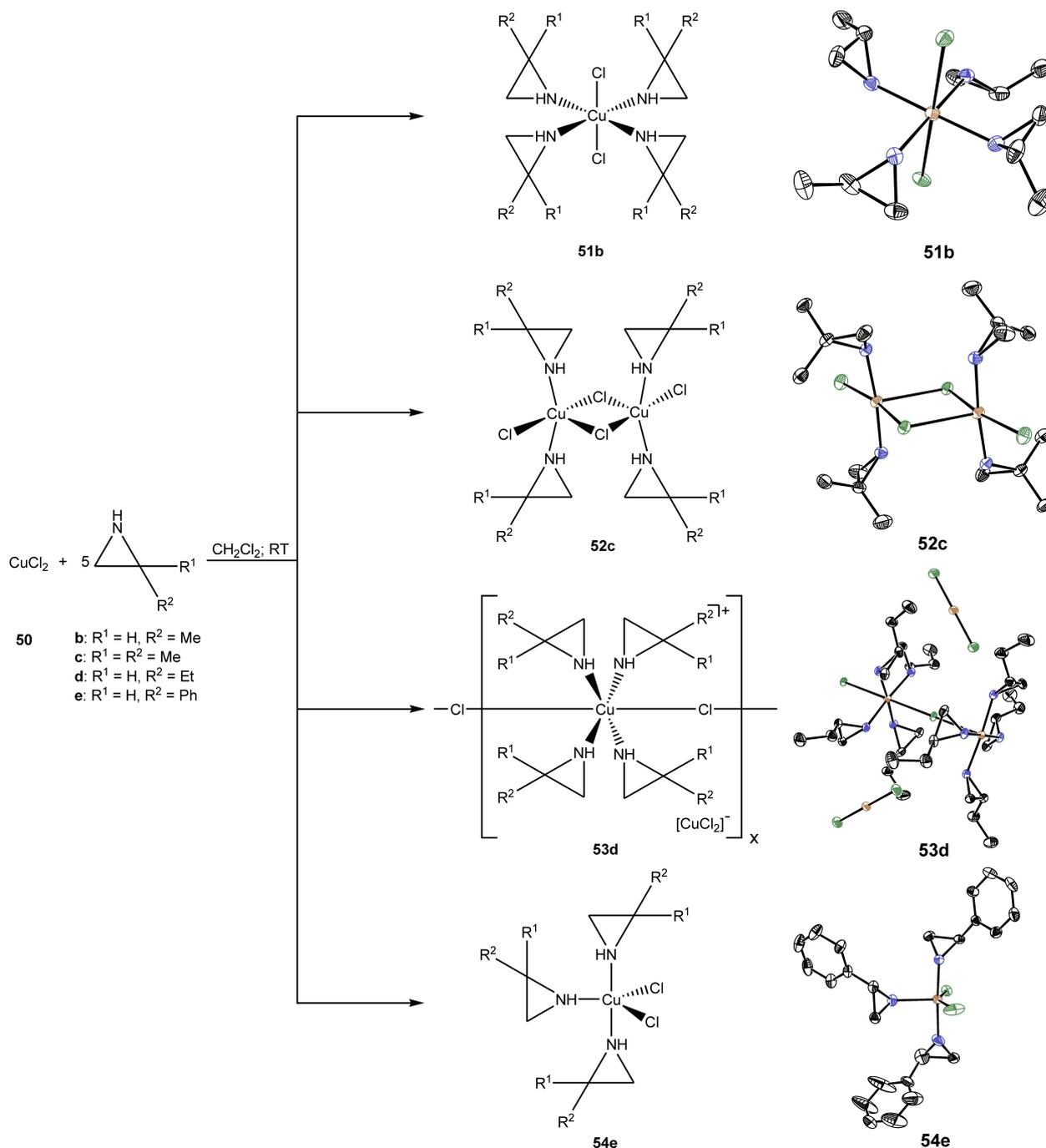


Abbildung 4.4 Darstellung der Komplexe **51b**, **52c**, **53d** und **54e**; Molekülstrukturen von **51b**, **52c**, **53d** und **54e**

Die Molekülstruktur von **51a** ließ sich nur aus einem Mischkristall gemeinsam mit der vierkernigen μ_4 -Oxo-Verbindung **55** ermitteln. **55** besitzt ein Adamantan-artiges Grundgerüst (vgl. Abbildung 4.5)

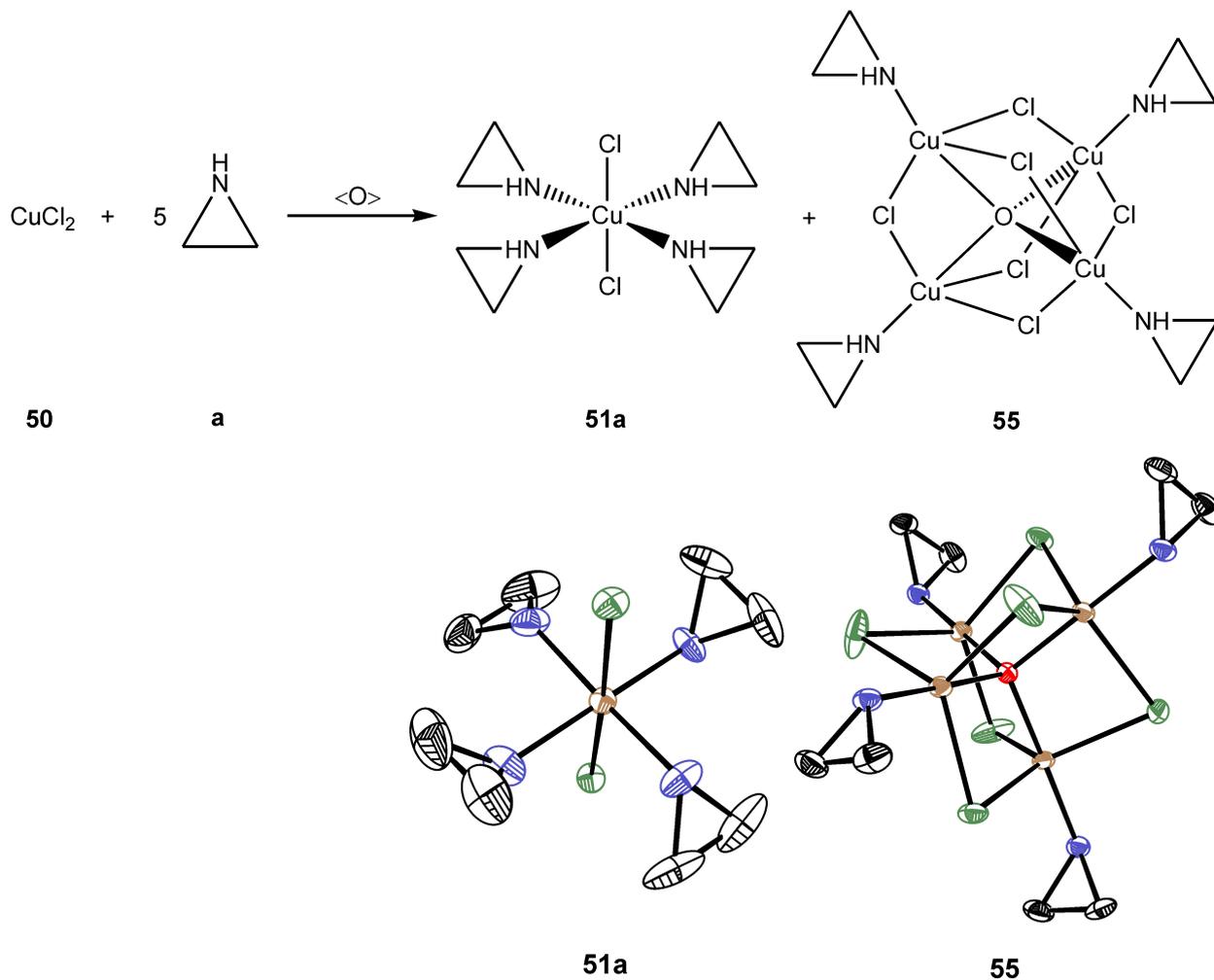


Abbildung 4.5 Darstellung von **51a/55**; Molekülstrukturen von **51a/55**

Wenn CuCl_2 (**50**) ohne Lösungsmittel direkt in Aziridin (**a**, **c**) umgesetzt wird, erhält man über Insertionsreaktionen die *Tris*- bzw. *Bis-N*-(2-Aminoalkyl)aziridin-Komplexe **57a** bzw. **59c**. **57a** verliert einen *N*-(2-Aminoethyl)aziridin-Liganden beim Umkristallisieren durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von **57a** in Methanol, wobei sich zwei Methanolkö moleküle in den axialen Positionen des Kupferzentrums wiederfinden (**56-2**) (vgl. Abbildung 4.6).

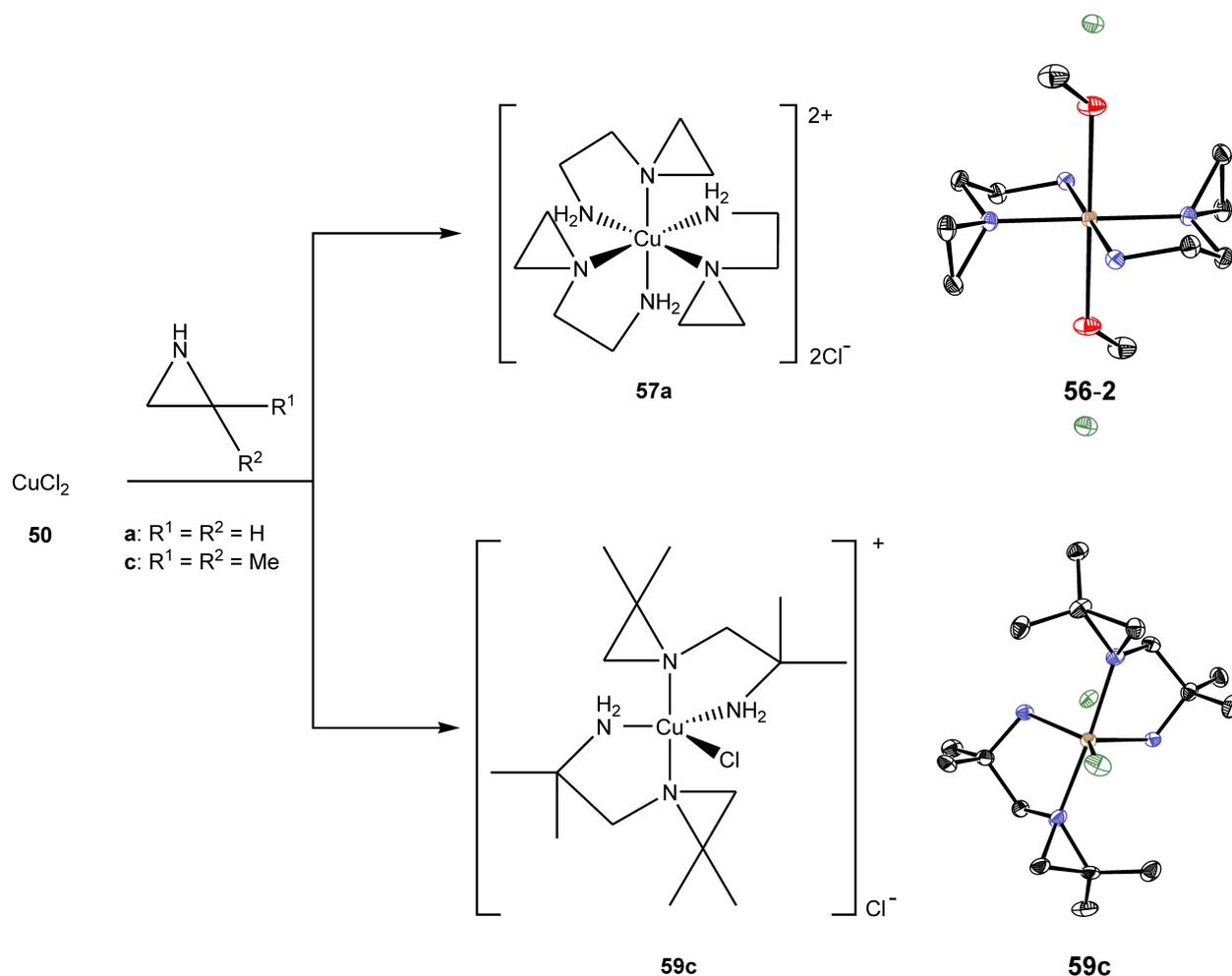
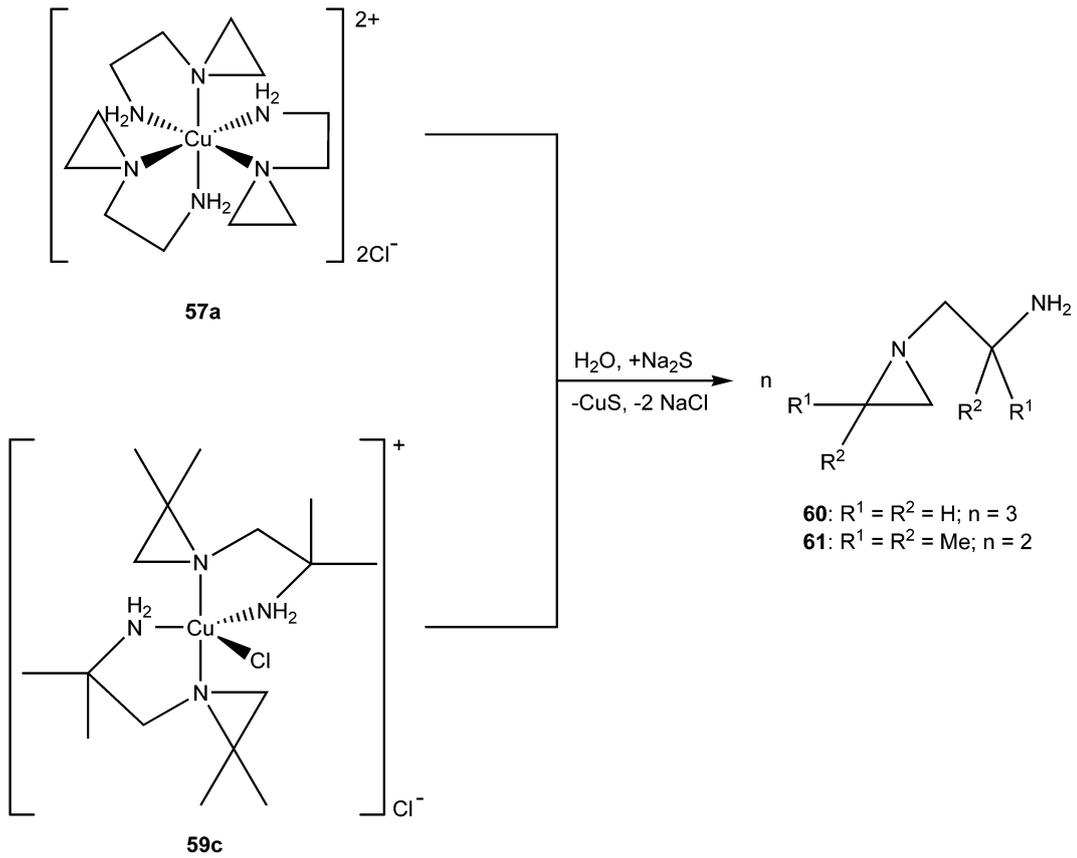


Abbildung 4.6 Darstellung der Komplexe **57a** und **59c**; Molekülstrukturen von **56-2** und **59c**

Diese kupfervermittelte Aziridindimerisierung wurde benutzt, um nach einer Idee von *Beck et al.* aus **57a** und **59c** die freien dimerisierten Aziridine **60** und **61** darzustellen.^[86] Durch die weitere Umsetzung der Kupfer(II)-Komplexe **57a** und **59c** mit Na_2S konnte Kupfer als Kupfer(II)sulfid ausgefällt werden und man erhält die *N*-(2-Aminoalkyl)aziridine **60** und **61** als freie Liganden (vgl. Schema 4.1).



Schema 4.1 Darstellung der *N*-(2-Aminoalkyl)aziridine **60** und **61**

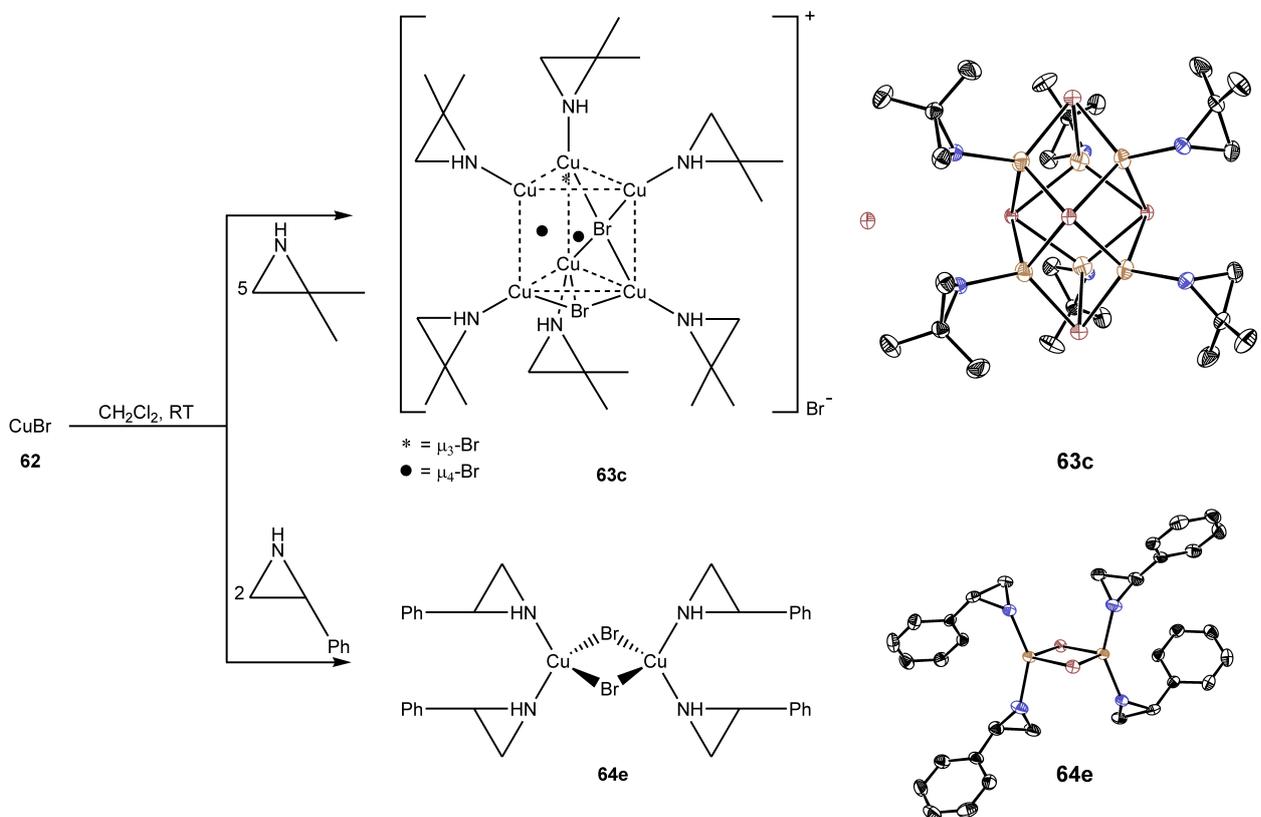


Abbildung 4.7 Darstellung und Molekülstrukturen der Komplexe **63c** und **64e**

Wird an Stelle von CuCl_2 (**50**) nun CuBr (**62**) mit den Aziridinen **a** und **c** umgesetzt, entstehen die oligomeren Komplexe **63c** und **64e**. **63c** ist formal das trigonal-prismatische Hexamer $[\text{CuBr}(\text{az})]_6$ mit zwei μ_3 -Br- und drei μ_4 -Br-Liganden; ein Bromid fungiert als Anion. **64e** ist ein Dimer mit tetraedrisch-konfigurierten Cu(I)-Zentren, zwei μ_2 -Bromobrücken und je zwei terminalen Aziridinliganden (vgl. Abbildung 4.7).

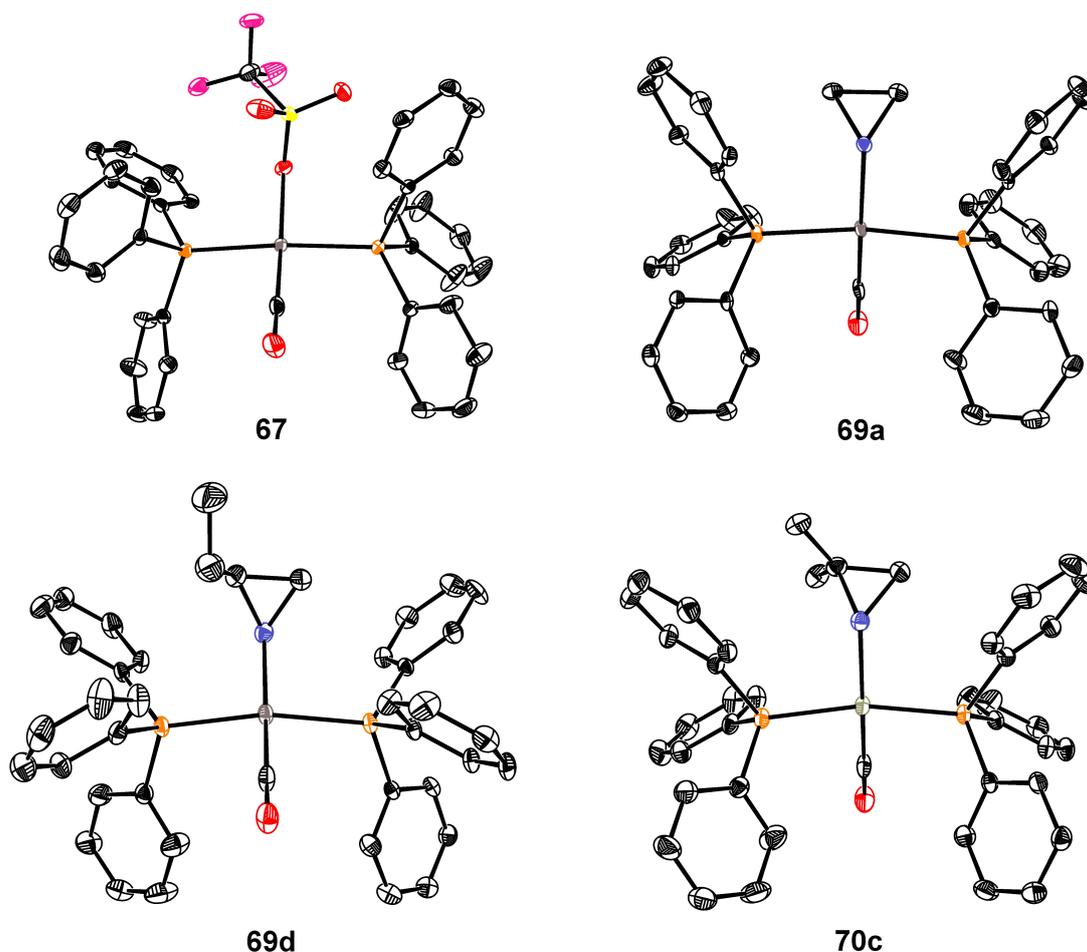
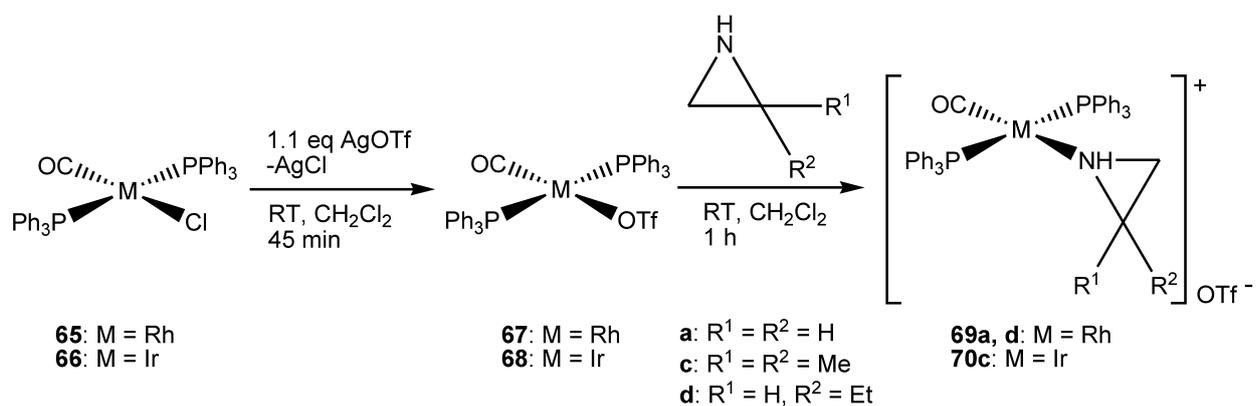
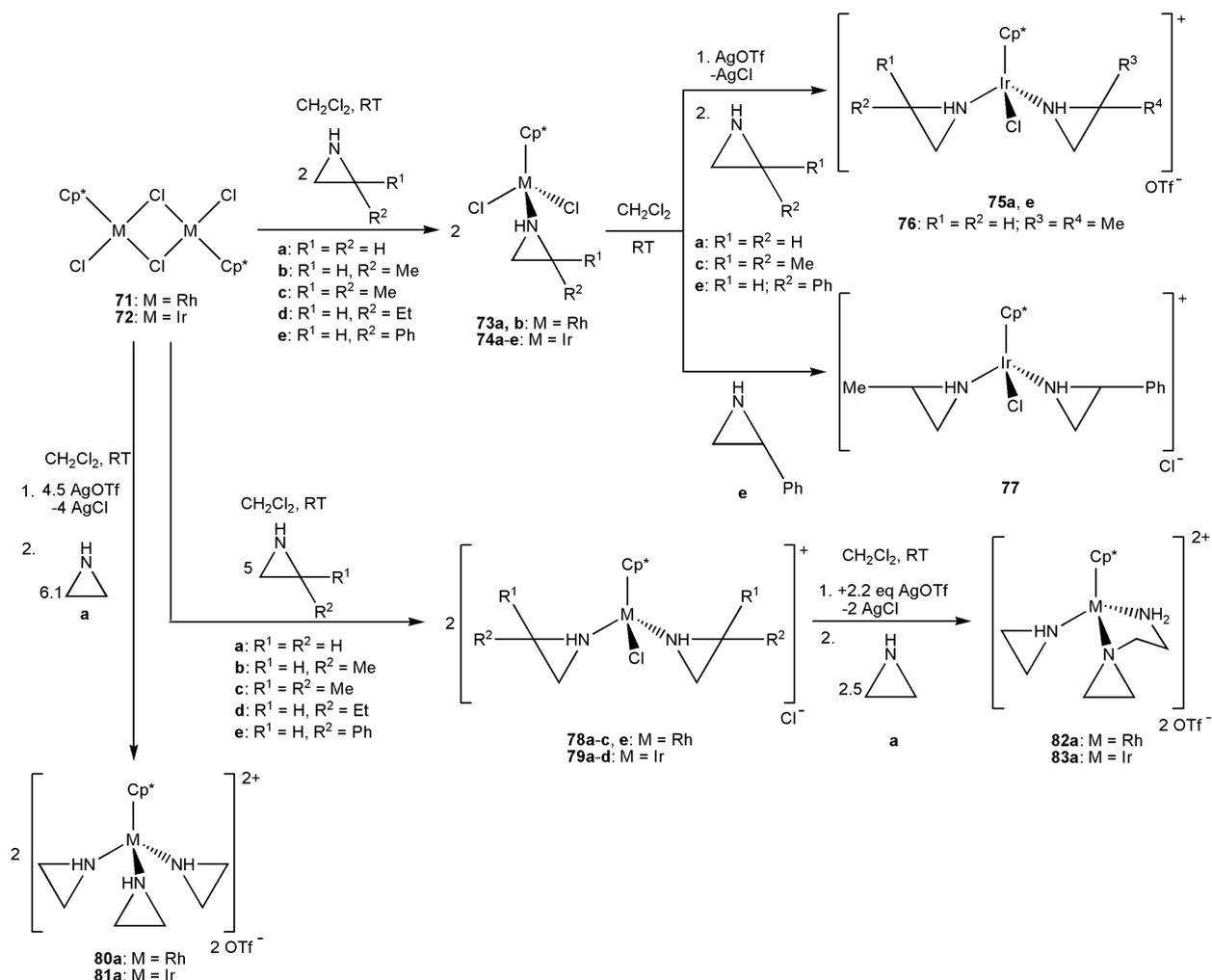


Abbildung 4.8 Darstellung und Molekülstrukturen der Komplexe **67**, **69a, d** und **70c**

Auch metallorganische Edukte lassen sich mit Aziridinen umsetzen, wobei *Mono*-, *Bis*- und *Tris*-Aziridin-Komplexe entstehen können. Werden beispielsweise die tetragonal planaren Chloride $[\text{MCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}$: **65**, Ir : **66**) zunächst mit Silbertriflat und anschließend mit Aziridinen (**a**, **c**, **d**) umgesetzt, so lassen sich die kationischen *Mono*-Aziridin-Komplexe **69a**, **d** und **70c** isolieren. Im Falle des intermediären Triflato-Komplexes **67** konnte auch die Molekülstruktur ermittelt werden (vgl. Abbildung 4.8).



Schema 4.2 Darstellung der Aziridin- Cp^* -Komplexe **73a, b**, **74a-e**, **75, e**, **76**, **77**, **78a-c, e**, **79a-d**, **80a**, **81a**, **82a** und **83a**

Auch die dimeren $\text{Cp}^*\text{-M(III)}$ -Komplexe von Rhodium (**71**) und Iridium (**72**) lassen sich durch Spaltung mit Aziridinen umsetzen, wobei *Mono*- (**73a, b** und **74a-e**), *Bis*- (**78a-c, e** und **79a-d**) und *Tris*-Aziridin-Komplexe (**80a** und **81a**) dargestellt werden können; letztere allerdings nur mit Hilfe von Silbertriflat. Die *Mono*-Aziridin-Komplexe (**74a, b, e**) addieren ein weiteres Mol Aziridin unter Bildung der *Bis*-Aziridin-Komplexe **75a, e**, **76** und **77**. Die *Bis*-Aziridin-Komplexe **78a** und **79a** addieren ebenfalls ein Mol Aziridin **a**, allerdings nach einer

Insertionsreaktion zu den *N*-(2-Aminoethyl)aziridin-Komplexen **82a** und **83a**. Eine Übersicht über die verschiedenen Darstellungsmethoden ist in Schema 4.2 abgebildet, die Molekülstrukturen der Aziridin-Komplexe mit Cp^{*}M-Grundgerüst **73a, b, 74a-c, e, 78a, c, e, 79a, c, d, 80a, 81a, 82a** und **83a** sind in Abbildung 4.9 zusammenfassend dargestellt.

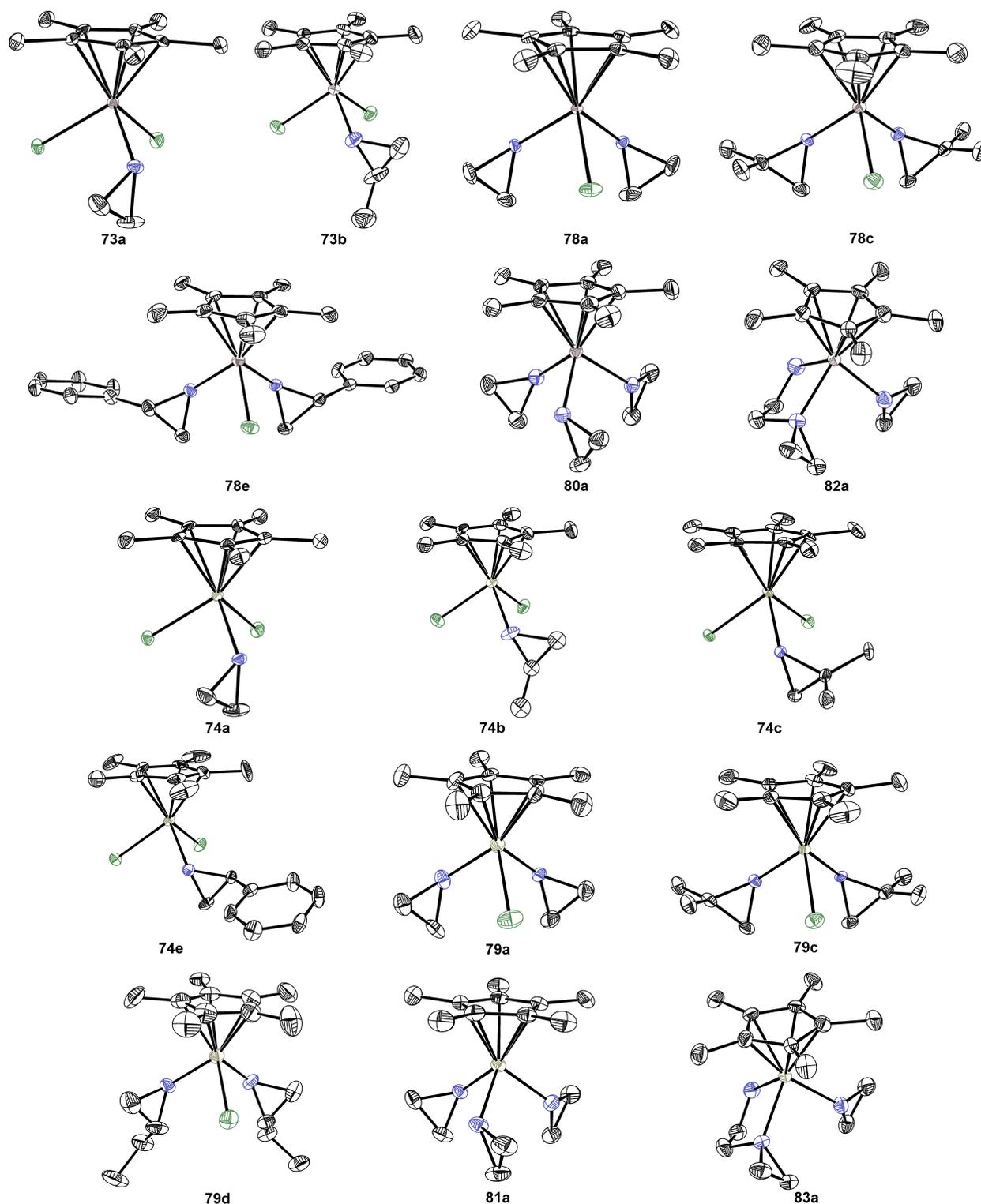


Abbildung 4.9 Molekülstrukturen der Aziridin-Komplexe von Rh(III) **73a, b, 78a, c, e, 80a, 82a** und Ir(III) **74a-c, d, 79a, c, d, 81a, 83a** mit Cp^{*}M-Grundgerüst

Die dimeren COD(I)-Komplexe **84** und **85** gehen auch die nukleophile Spaltungsreaktion mit Aziridinen ein. Aus Stabilitätsgründen lassen sich nur neutrale *Mono*-Aziridin-Komplexe mit dem COD-M(I)-Grundgerüst isolieren. In Abbildung 4.10 wird die Synthese der *Mono*-Aziridin-COD-Komplexe **86a-e** und **87a-c** aus den Dimeren **84** und **85** vorgestellt, die Molekülstrukturen von **86a**, **c**, **e** und **87a**, **c** sind mit abgebildet.

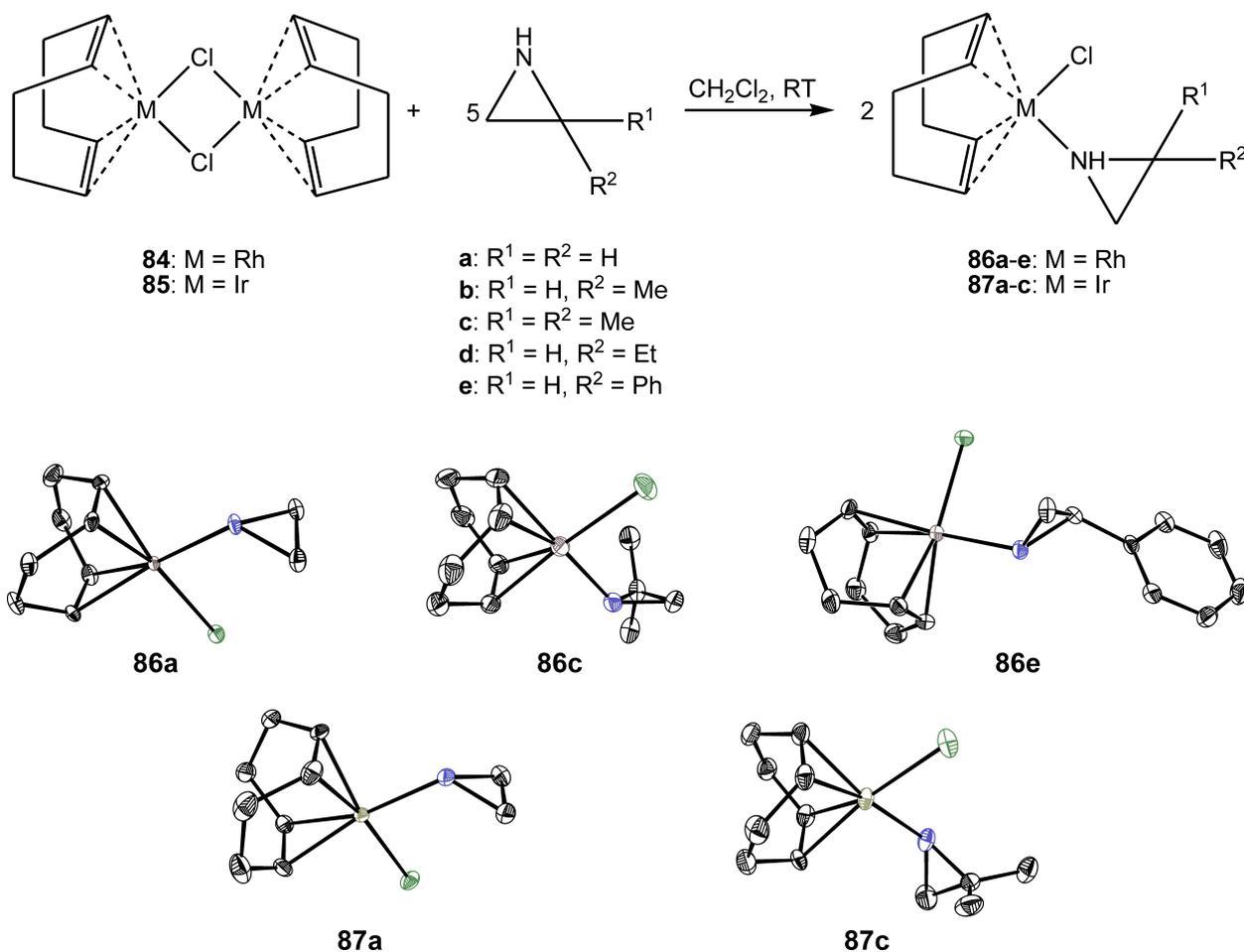


Abbildung 4.10 Darstellung der Komplexe **86a-e** und **87a-c**; Molekülstrukturen von **86a**, **c**, **e** und **87a**, **e**

Wird die dimere *Bis*-(η^3 -Allyl)-Rh(III)-Verbindung **88** mit dem Aziridin **a** umgesetzt, werden unter zusätzlicher Chloro-Substitution 2 Mol **a** addiert unter Bildung von **89a**. Der Syntheseweg und die Molekülstruktur von **89a** sind in Abbildung 4.11 enthalten.

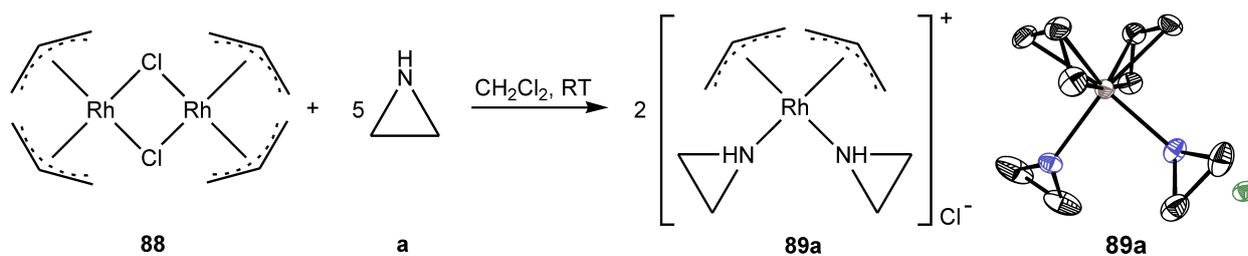
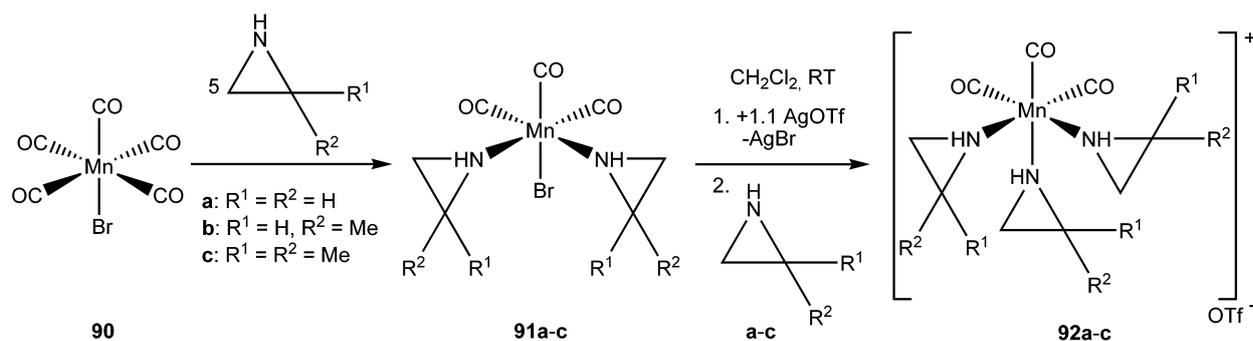


Abbildung 4.11 Darstellung und Molekülstruktur des *Bis*-(η^3 -Allyl-Aziridin)-Komplexes **89a**

Schließlich wurden noch aus der Diplomarbeit offene Fragen aufgegriffen. Danach können aus $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ (**90**) mit den Aziridinen **a-c** die oktaedrischen *Bis*-Aziridin-Komplexe **91a-c** mit facialer Konfiguration hergestellt werden. Werden **91a-c** nun mit AgOTf zur Bromid-Abstraktion und weiterem Aziridin (**a-c**) behandelt, lassen sich die kationischen facial angeordneten *Tris*-(Carbonyl-Aziridin)-Komplexe **92a-c** gewinnen (vgl. Schema 4.3).



Schema 4.3 Darstellung der *Tris*-Aziridin-Tricarbonyl-Komplexe **92a-c**

4.2 Ausblick

Neben den in dieser Arbeit zitierten Autoren hat die eigene Arbeitsgruppe zahlreiche interessante Beiträge zur Komplexchemie von Aziridinen geliefert.

Bis zu vier intakte Aziridinliganden können an Metallzentren koordiniert werden. Aber auch ringgeöffnete Aziridine, die *N*-(2-Aminoalkyl)aziridine wie z. B. **60** und **61**, lassen sich über eine Übergangsmetall-vermittelte Kupplungsreaktion am Komplex darstellen und, wie hier gezeigt wurde, gezielt ablösen. Sie stellen als „dimerisierte Aziridine“ formal den ersten Schritt der bekannten Polymerisation zu Polyethylenimin dar. Aus Kostengründen (10 g kosten 5000 \$) wurden die zweizähligen Liganden **60** und **61** allerdings bisher nicht eingesetzt. Sie könnten als Chelat- und Brückenliganden fungieren.

Neben der Synthese und Charakterisierung weiterer Übergangsmetall-Komplexe mit bis zu sechs Aziridinliganden pro ÜM-Zentrum wären gezielte Untersuchungen zur Übergangsmetall-vermittelten Cyclo-Tri- und Cyclo-Tetramerisierung von Aziridinen interessant. Auch die bereits

beobachteten Additionsreaktionen an Übergangsmetall-Carbonyl-Systeme unter Bildung von β -Aminoacyl- bzw. heterocyclischen Carben-Komplexen könnten gezielter untersucht und ausgedehnt werden; in ähnlicher Weise könnten auch Übergangsmetall-CN- bzw. Übergangsmetall-NO-Systeme mit Aziridinen reagieren. Am interessantesten scheinen aber noch ausstehende Untersuchungen zur katalytischen und biologischen Aktivität von Aziridin-Komplexen zu sein. So wurde die katalytische Aktivität von Allyl-Aziridin-Komplexen von Palladium bereits nachgewiesen. Aus dieser Arbeit würden sich Aziridin-Komplexe von Rh(I) und Ir(I) am ehesten als Katalysatoren anbieten. Etliche Aziridinderivate sind auch biologisch aktiv und werden als Pharmaka gegen Krebszellen (Mitomycine!) eingesetzt. Derzeit werden einige der eigenen Palladium- und Kupfer-Aziridin-Komplexe auf ihre biologische Aktivität getestet; die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen. Es gibt noch viel zu tun!

5 Röntgenstrukturanalysen – Tabellarische Zusammenfassung

Kristallographischen Daten der Verbindungen **46a, c, 48a, 49c, 51a/55, 51b, 52c, 53d, 54e, 56, 56-2, 59c, 63c, 64e, 67, 69a, d, 70c, 73a, b, 74a-c, e, 78a, c, e, 79a, c, d, 80a, 81a, 82a, 83a, 86a, c, e, 87a, c, 89a**

Tabelle 5.1 Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **46a** und **46c**

Verbindung	46a	46c
Summenformel	C ₄ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ Pd	C ₈ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ Pd
M [g/mol]	263.46	319.57
Kristallgröße [mm ³]	0.18 x 0.12 x 0.10	0.25 x 0.09 x 0.06
Farbe, Habitus	Gelbes Plättchen	Gelbes Stäbchen
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	4.9474(10)	17.957(4)
<i>b</i> [Å]	6.3903(13)	15.710(3)
<i>c</i> [Å]	6.7743(14)	9.0863(18)
α [°]	82.09(3)	90
β [°]	82.48(3)	90
γ [°]	73.81(3)	90
Index Bereich	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 5 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 -8 ≤ <i>l</i> ≤ 8	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
V [Å ³]	202.76(8)	2563.3(9)
Z	1	8
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.158	1.656
μ [mm ⁻¹]	2.864	1.828
F(000)	128	1280
θ -Bereich [°]	3.34 - 27.48	3.19 - 26.00
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Reflexe gemessen	1692	4689
Unabh. Reflexe	925	2514
R _{int}	0.0313	0.0137
R ₁ (>2 σ (I)) / wR ₂ (alle)	0.0182 / 0.0434	0.0392 / 0.1156
Restraints / Parameters	0 / 47	0 / 126
GooF	1.120	1.061
min. / max. ρ_c [e/Å ³]	-0.910 / 0.420	-0.944 / 1.877
Diffraktometer	‘KappaCCD’	‘KappaCCD’
Strahlung	MoK α	MoK α
Messtechnik	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97

Tabelle 5.2 Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **48a** und **49c**

Verbindung	48a	49c
Summenformel	C ₁₀ H ₂₀ F ₆ N ₄ O ₆ PdS ₂	C ₁₈ H ₃₆ F ₆ N ₄ O ₆ PdS ₂
M [g/mol]	576.83	689.04
Kristallgröße [mm ³]	0.14 x 0.10 x 0.04	0.20 x 0.17 x 0.12
Farbe, Habitus	Farbloses Plättchen	Farbloser Block
Kristallsystem	Monoklin	Tetragonal
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P4₁2₁2</i>
<i>a</i> [Å]	11.626(2)	13.2508(19)
<i>b</i> [Å]	9.832(2)	13.2508(19)
<i>c</i> [Å]	9.868(2)	21.033(4)
α [°]	90	90
β [°]	111.658	90
γ [°]	90	90
Index Bereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
V [Å ³]	1048.4(4)	3693.0(11)
Z	2	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.827	1.239
μ [mm ⁻¹]	1.170	0.675
F(000)	576	1408
θ -Bereich [°]	3.77 - 27.52	3.22 - 21.94
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Reflexe gemessen	4644	4418
Unabh. Reflexe	2403	2214
R _{int}	0.0142	0.0168
R ₁ (>2 σ (I)) / wR ₂ (alle)	0.0256 / 0.0641	0.0905 / 0.2547
Restraints / Parameters	0 / 141	0 / 169
GooF	1.091	1.176
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.573 / 0.607	-0.714 / 0.898
Diffraktometer	‘KappaCCD’	‘KappaCCD’
Strahlung	MoK α	MoK α
Messtechnik	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97

Tabelle 5.3 Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **51a/55** und **56**

Verbindung	51a/55	56
Summenformel	C ₁₆ H ₄₂ Cl ₈ Cu ₅ N ₈ O ₂	C ₁₀ H ₂₈ Cl ₂ CuN ₄ O ₂
M [g/mol]	979.91	370.81
Kristallgröße [mm ³]	0.15 x 0.08 x 0.06	0.14 x 0.12 x 0.10
Farbe, Habitus	Grüner Block	Blauer Block
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	C ₂ 1 ₂ 2 ₁	P ₂ ₁ /c
a [Å]	18.702(4)	8.3894(17)
b [Å]	19.036(4)	12.092(2)
c [Å]	10.268(2)	10.668(4)
α [°]	90	90
β [°]	90	128.561(19)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-22 ≤ h ≤ 23 -23 ≤ k ≤ 23 -12 ≤ l ≤ 12	-10 ≤ h ≤ 10 -14 ≤ k ≤ 15 -13 ≤ l ≤ 13
V [Å ³]	3655.4(13)	846.2(4)
Z	4	2
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.781	1.455
μ [mm ⁻¹]	3.475	1.610
F(000)	1964	390
θ-Bereich [°]	3.39 - 25.98	3.37 - 27.55
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Reflexe gemessen	3585	3650
Unabh. Reflexe	3585	1932
R _{int}	0.000	0.0150
R ₁ (>2σ(I)) / wR ₂ (alle)	0.0367 / 0.0852	0.0238 / 0.0563
Restraints / Parameters	0 / 219	0 / 89
GooF	1.157	1.079
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-0.696 / 0.596	-0.302 / 0.493
Diffraktometer	‘KappaCCD’	‘KappaCCD’
Strahlung	MoKα	MoKα
Messtechnik	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97

Tabelle 5.4 Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **51b** und **52c**

Verbindung	51b	52c
Summenformel	C ₁₂ H ₂₈ Cl ₂ CuN ₄	C ₁₆ H ₃₆ Cl ₄ Cu ₂ N ₄
M [g/mol]	362.83	553.39
Kristallgröße [mm ³]	0.45 x 0.26 x 0.19	0.25 x 0.11 x 0.04
Farbe, Habitus	Blaues Plättchen	Blaues Plättchen
Kristallsystem	Tetragonal	Triklin
Raumgruppe	<i>I</i> ₄ / <i>a</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	9.8135(9)	8.1238(16)
<i>b</i> [Å]	9.8129(9)	8.6257(17)
<i>c</i> [Å]	18.7394(16)	9.2164(18)
α [°]	90	100.53(3)
β [°]	90	102.37(3)
γ [°]	90	101.01(3)
Index Bereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
V [Å ³]	1804.6(3)	602.1(2)
Z	4	1
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.336	1.526
μ [mm ⁻¹]	1.501	2.218
F(000)	764	286
θ -Bereich [°]	4.68 - 26.01	3.16 - 27.50
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Reflexe gemessen	4706	4969
Unabh. Reflexe	892	2696
R _{int}	0.0380	0.0303
R ₁ (>2 σ (I)) / wR ₂ (alle)	0.0246 / 0.0623	0.0400 / 0.1114
Restraints / Parameters	0 / 73	0 / 118
GooF	1.077	1.049
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.302 / 0.299	-0.727 / 0.552
Diffraktometer	‘Oxford Sapphire’	‘KappaCCD’
Strahlung	MoK α	MoK α
Messtechnik	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97

Tabelle 5.5 Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **53d** und **54e**

Verbindung	53d	54e
Summenformel	C ₁₆ H ₃₆ Cl ₃ Cu ₂ N ₄	C ₂₄ H ₂₆ Cl ₂ CuN ₃
M [g/mol]	517.94	490.94
Kristallgröße [mm ³]	0.25 x 0.21 x 0.16	0.13 x 0.05 x 0.03
Farbe, Habitus	Blauer Block	Grünes Stäbchen
Kristallsystem	Tetragonal	Monoklin
Raumgruppe	<i>I</i> ₄ / <i>a</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	21.260(3)	18.967(4)
<i>b</i> [Å]	21.260(3)	11.035(2)
<i>c</i> [Å]	10.913(2)	11.458(2)
α [°]	90	90
β [°]	90	101.02(3)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
V [Å ³]	4932.8(14)	2353.9(8)
Z	8	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.394	1.385
μ [mm ⁻¹]	2.056	1.170
F(000)	2151	1016
θ -Bereich [°]	3.43 - 27.09	3.16 - 24.11
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Reflexe gemessen	5268	13736
Unabh. Reflexe	2706	3737
R _{int.}	0.0179	0.0600
R ₁ (>2 σ (I)) / wR ₂ (alle)	0.0495 / 0.1184	0.0629 / 0.1649
Restraints / Parameters	0 / 116	0 / 271
GooF	1.286	1.033
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.352 / 1.120	-1.090 / 1.802
Diffraktometer	‘KappaCCD’	‘KappaCCD’
Strahlung	MoK α	MoK α
Messtechnik	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97

Tabelle 5.6 Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **56-2** und **59c**

Verbindung	56-2	59c
Summenformel	C ₁₀ H ₂₈ Cl ₂ CuN ₄ O ₂	C ₁₆ H ₃₆ Cl ₂ CuN ₄
M [g/mol]	370.81	418.94
Kristallgröße [mm ³]	0.17 x 0.07 x 0.03	0.16 x 0.04 x 0.03
Farbe, Habitus	Blaue Nadel	Türkise Nadel
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>Pna2₁</i>
<i>a</i> [Å]	8.3982(3)	24.999(5)
<i>b</i> [Å]	12.0998(5)	9.0537(18)
<i>c</i> [Å]	8.5250(2)	18.815(4)
α [°]	90	90
β [°]	101.752(2)	90
γ [°]	90	90
Index Bereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 32 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
V [Å ³]	848.12(5)	4258.4(15)
Z	2	8
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.452	1.307
μ [mm ⁻¹]	1.606	1.281
F(000)	390	1784
θ -Bereich [°]	3.4 - 27.5	3.2 - 27.5
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Reflexe gemessen	3584	9323
Unabh. Reflexe	1931	6367
R _{int}	0.027	0.000
R ₁ (>2 σ (I)) / wR ₂ (alle)	0.0282 / 0.0655	0.0480 / 0.1383
Restraints / Parameters	0 / 144	1 / 416
GooF	1.06	1.030
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.38 / 0.27	-0.379 / 0.967
Diffraktometer	‘KappaCCD’	‘KappaCCD’
Strahlung	MoK α	MoK α
Messtechnik	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97

Tabelle 5.7 Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **63c** und **64e**

Verbindung	63c	64e
Summenformel	C ₂₄ H ₅₄ Br ₆ Cu ₆ N ₆	C ₃₂ H ₃₆ Br ₂ Cu ₂ N ₄
M [g/mol]	1287.43	763.56
Kristallgröße [mm ³]	0.10 x 0.075 x 0.04	0.25 x 0.16 x 0.08
Farbe, Habitus	Farbloses Plättchen	Farbloser Block
Kristallsystem	Kubisch	Triklin
Raumgruppe	<i>P6₃/m</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> [Å]	10.3534(15)	9.6189(19)
<i>b</i> [Å]	10.3534(15)	10.365(2)
<i>c</i> [Å]	21.751(4)	16.482(3)
α [°]	90	79.42(3)
β [°]	90	73.37 (3)
γ [°]	120	89.22(3)
Index Bereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 20
V [Å ³]	2019.2(6)	1546.4(6)
Z	12	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.118	1.640
μ [mm ⁻¹]	9.064	3.987
F(000)	1248	768
θ -Bereich [°]	3.61 - 27.47	3.13 - 26.05
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Reflexe gemessen	6177	10875
Unabh. Reflexe	1596	6019
R _{int}	0.0255	0.0218
R ₁ (>2 σ (I)) / wR ₂ (alle)	0.0274 / 0.0680	0.0384 / 0.0949
Restraints / Parameters	0 / 66	0 / 369
GooF	1.115	1.056
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.603 / 0.526	-0.536 / 1.040
Diffraktometer	‘KappaCCD’	‘KappaCCD’
Strahlung	MoK α	MoK α
Messtechnik	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97

Tabelle 5.8 Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **67** und **69a**

Verbindung	67	69a
Summenformel	C ₃₈ H ₃₀ F ₃ O ₄ P ₂ RhS	C ₄₀ H ₃₅ F ₃ NO ₄ P ₂ RhS
M [g/mol]	804.56	847.63
Kristallgröße [mm ³]	0.35 x 0.21 x 0.17	0.26 x 0.12 x 0.06
Farbe, Habitus	Gelber Block	Gelber Block
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	19.669(4)	8.8468
<i>b</i> [Å]	10.906(2)	13.7325(12)
<i>c</i> [Å]	32.081(6)	18.0252(10)
α [°]	90	106.125(10)
β [°]	90	100.597(9)
γ [°]	90	103.783(9)
Index Bereich	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -36 ≤ <i>l</i> ≤ 36	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
V [Å ³]	6882(2)	1968.4(2)
Z	8	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.553	1.510
μ [mm ⁻¹]	0.707	0.693
F(000)	3264	910
θ -Bereich [°]	1.64 - 24.02	2.34 - 25.92
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Reflexe gemessen	31762	14746
Unabh. Reflexe	5411	7139
R _{int}	0.0840	0.0583
R ₁ (>2 σ (I)) / wR ₂ (alle)	0.0318 / 0.0768	0.0369 / 0.0694
Restraints / Parameters	0 / 442	0 / 491
GooF	0.922	0.789
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.611 / 0.368	-0.627 / 0.381
Diffraktometer	‘Stoe IPDS’	‘KappaCCD’
Strahlung	MoK α	MoK α
Messtechnik	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97

Tabelle 5.9 Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **69d** und **70c**

Verbindung	69d	70c
Summenformel	C ₄₂ H ₃₉ F ₃ NO ₄ P ₂ RhS	C ₄₂ H ₃₉ F ₃ IrNO ₄ P ₂ S
M [g/mol]	875.68	964.99
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.07 x 0.04	0.18 x 0.06 x 0.04
Farbe, Habitus	Gelbes Stäbchen	Gelbes Stäbchen
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	8.8912(18)	8.9791(18)
<i>b</i> [Å]	13.638(3)	13.706(3)
<i>c</i> [Å]	19.879(4)	18.996(4)
α [°]	74.97(3)	105.27(3)
β [°]	89.51(3)	93.42(3)
γ [°]	76.06(3)	103.38(3)
Index Bereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
V [Å ³]	2255.7(8)	2175.8(8)
Z	1	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.333	1.592
μ [mm ⁻¹]	0.548	3.278
F(000)	926	1037
θ -Bereich [°]	1.60 - 23.94	3.16 - 27.51
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Reflexe gemessen	13764	38546
Unabh. Reflexe	6639	9834
R _{int}	0.0601	0.0635
R ₁ (>2 σ (I)) / wR ₂ (alle)	0.0545 / 0.1435	0.0334 / 0.0851
Restraints / Parameters	0 / 513	0 / 569
GooF	0.806	1.050
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.534 / 2.247	-1.659 / 1.312
Diffraktometer	‘Stoe IPDS’	‘KappaCCD’
Strahlung	MoK α	MoK α
Messtechnik	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97

Tabelle 5.10 Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **73a** und **73b**

Verbindung	73a	73b
Summenformel	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₂ NRh	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₂ NRh
M [g/mol]	352.11	366.13
Kristallgröße [mm ³]	0.16 x 0.10 x 0.06	0.20 x 0.15 x 0.11
Farbe, Habitus	Oranger Block	Dunkeloraner Block
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	8.4912(17)	8.4918(17)
<i>b</i> [Å]	11.765(2)	11.734(2)
<i>c</i> [Å]	14.066(3)	15.726(3)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Index Bereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
V [Å ³]	1405.1(5)	1566.9(5)
Z	4	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.665	1.552
μ [mm ⁻¹]	1.570	1.411
F(000)	712	744
θ -Bereich [°]	3.29 - 27.51	3.23 - 27.48
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Reflexe gemessen	15636	14148
Unabh. Reflexe	3204	3544
R _{int}	0.0557	0.0755
R ₁ (>2 σ (I)) / wR ₂ (alle)	0.0268 / 0.0634	0.0338 / 0.0783
Restraints / Parameters	0 / 149	0 / 182
GooF	1.062	1.069
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.815 / 0.586	-0.653 / 0.362
Diffraktometer	‘KappaCCD’	‘KappaCCD’
Strahlung	MoK α	MoK α
Messtechnik	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97

Tabelle 5.11 Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **74a** und **74b**

Verbindung	74a	74b
Summenformel	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₂ IrN	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₂ IrN
M [g/mol]	441.39	455.44
Kristallgröße [mm ³]	0.12 x 0.10 x 0.07	0.32 x 0.11 x 0.07
Farbe, Habitus	Gelber Block	Oranges Stäbchen
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	8.5290(17)	15.7176(2)
<i>b</i> [Å]	11.745(2)	8.5865(5)
<i>c</i> [Å]	14.142(3)	11.6753(1)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Index Bereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 15
V [Å ³]	1416.7(5)	1575.7(2)
Z	4	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.070	1.912
μ [mm ⁻¹]	9.777	8.793
F(000)	840	872
θ -Bereich [°]	3.13 - 27.49	2.17 - 27.98
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Reflexe gemessen	12475	13620
Unabh. Reflexe	3235	3766
R _{int}	0.0485	0.0811
R ₁ (>2 σ (I)) / wR ₂ (alle)	0.0281 / 0.0641	0.0297 / 0.0684
Restraints / Parameters	0 / 151	0 / 152
GooF	1.082	1.024
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-2.245 / 1.898	-1.272 / 1.158
Diffraktometer	‘KappaCCD’	‘Stoe IPDS’
Strahlung	MoK α	MoK α
Messtechnik	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97

Tabelle 5.12 Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **74c** und **74e**

Verbindung	74c	74e
Summenformel	C ₁₄ H ₂₄ Cl ₂ IrN	C ₁₈ H ₂₄ Cl ₂ IrN
M [g/mol]	469.44	517.48
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.22 x 0.20	0.18 x 0.15 x 0.07
Farbe, Habitus	Gelber Block	Oranges Stäbchen
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	13.502(3)	7.6823(2)
<i>b</i> [Å]	8.1135(2)	12.193(2)
<i>c</i> [Å]	14.712(3)	19.736(4)
α [°]	90	90
β [°]	93.34	98.59(3)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
V [Å ³]	1609.0(6)	1827.9(6)
Z	4	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.938	1.880
μ [mm ⁻¹]	8.614	7.593
F(000)	904	1000
θ -Bereich [°]	2.11 - 27.91	1.97 - 25.88
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Reflexe gemessen	13401	12659
Unabh. Reflexe	3838	3507
R _{int}	0.0794	0.0587
R ₁ (>2 σ (I)) / wR ₂ (alle)	0.0361 / 0.0894	0.0585 / 0.1532
Restraints / Parameters	0 / 171	0 / 205
GooF	0.990	1.034
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-3.408 / 3.923	-3.038 / 10.399
Diffraktometer	‘Stoe IPDS’	‘Stoe IPDS’
Strahlung	MoK α	MoK α
Messtechnik	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97

Tabelle 5.13 Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **78a** und **78c**

Verbindung	78a	78c
Summenformel	C ₁₄ H ₂₅ Cl ₂ N ₂ Rh	C ₁₈ H ₃₃ Cl ₂ N ₂ Rh
M [g/mol]	395.17	451.27
Kristallgröße [mm ³]	0.45 x 0.38 x 0.30	0.20 x 0.14 x 0.08
Farbe, Habitus	Oranger Block	Oranger Block
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>C2/m</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	14.652(3)	14.948(3)
<i>b</i> [Å]	12.260(3)	13.185(3)
<i>c</i> [Å]	11.516(2)	21.506(4)
α [°]	90	90
β [°]	100.64(3)	90
γ [°]	90	90
Index Bereich	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
V [Å ³]	2032.9(7)	4238.5(2)
Z	4	8
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.569	1.415
μ [mm ⁻¹]	1.364	1.059
F(000)	976	1872
θ -Bereich [°]	2.18 - 27.87	3.27 - 27.48
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Reflexe gemessen	8729	9158
Unabh. Reflexe	2522	4841
R _{int}	0.1022	0.0230
R ₁ (>2 σ (I)) / wR ₂ (alle)	0.0439 / 0.1142	0.0349 / 0.0944
Restraints / Parameters	0 / 111	0 / 208
GooF	1.063	1.052
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-1.937 / 1.299	-0.806 / 0.947
Diffraktometer	‘Stoe IPDS’	‘KappaCCD’
Strahlung	MoK α	MoK α
Messtechnik	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97

Tabelle 5.14 Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **78e** und **79a**

Verbindung	78e	79a
Summenformel	C ₂₆ H ₃₃ Cl ₂ N ₂ Rh	C ₁₄ H ₂₅ Cl ₂ IrN ₂
M [g/mol]	547.37	484.48
Kristallgröße [mm ³]	0.14 x 0.13 x 0.03	0.17 x 0.12 x 0.04
Farbe, Habitus	Oranges Plättchen	Gelbes Plättchen
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>Pna2₁</i>
<i>a</i> [Å]	18.062(4)	19.2782(6)
<i>b</i> [Å]	15.146(3)	13.7418(5)
<i>c</i> [Å]	9.1475(2)	13.2466(3)
α [°]	90	90
β [°]	92.96(3)	90
γ [°]	90	90
Index Bereich	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 16
V [Å ³]	2499.2(9)	3509.25(2)
Z	4	8
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.455	1.834
μ [mm ⁻¹]	0.913	7.904
F(000)	1128	1872
θ -Bereich [°]	3.37 - 27.52	3.13 - 27.49
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Reflexe gemessen	11092	32268
Unabh. Reflexe	5714	7505
R _{int.}	0.0371	0.089
R ₁ (>2 σ (I)) / wR ₂ (alle)	0.0342 / 0.0837	0.0418 / 0.0792
Restraints / Parameters	0 / 280	0 / 343
GooF	1.026	1.00
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.680 / 0.561	-1.49 / 0.95
Diffraktometer	‘KappaCCD’	‘KappaCCD’
Strahlung	MoK α	MoK α
Messtechnik	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97

Tabelle 5.15 Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **79c** und **79d**

Verbindung	79c	79d
Summenformel	C ₁₈ H ₃₃ Cl ₂ IrN ₂	C ₁₈ H ₃₃ Cl ₂ IrN ₂
M [g/mol]	540.59	540.59
Kristallgröße [mm ³]	0.11 x 0.08 x 0.05	0.12 x 0.06 x 0.03
Farbe, Habitus	Gelber Block	Gelbe Nadel
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	15.002(3)	11.814(2)
<i>b</i> [Å]	13.161(3)	10.483(2)
<i>c</i> [Å]	12.523(4)	18.184(4)
α [°]	90	90
β [°]	90	108.24(3)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
V [Å ³]	4249.6(2)	2138.9(7)
Z	8	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.690	1.679
μ [mm ⁻¹]	6.537	6.494
F(000)	2128	1064
θ -Bereich [°]	3.24 - 27.46	3.13 - 27.46
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Reflexe gemessen	9187	9149
Unabh. Reflexe	4846	4843
R _{int}	0.0218	0.0360
R ₁ (>2 σ (I)) / wR ₂ (alle)	0.0265 / 0.0609	0.0414 / 0.1086
Restraints / Parameters	0 / 212	0 / 216
GooF	1.067	1.026
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-1.381 / 1.168	-1.737 / 1.616
Diffraktometer	‘KappaCCD’	‘KappaCCD’
Strahlung	MoK α	MoK α
Messtechnik	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97

Tabelle 5.16 Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **80a** und **81a**

Verbindung	80a	81a
Summenformel	C ₂₁ H ₃₆ F ₆ N ₃ O ₇ RhS ₂	C ₂₁ H ₃₆ F ₆ IrN ₃ O ₇ S ₂
M [g/mol]	723.56	812.89
Kristallgröße [mm ³]	0.22 x 0.19 x 0.16	0.16 x 0.12 x 0.08
Farbe, Habitus	Gelber Block	Gelber Block
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	9.901(2)	9.894(2)
<i>b</i> [Å]	22.932(5)	23.006(5)
<i>c</i> [Å]	13.322(3)	16.453(5)
α [°]	90	90
β [°]	91.90(3)	125.59(2)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
V [Å ³]	3023.0(11)	3045.5(13)
Z	4	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.590	1.773
μ [mm ⁻¹]	0.782	4.600
F(000)	1480	1608
θ -Bereich [°]	3.15 - 26.00	3.14 26.02
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Reflexe gemessen	11449	11756
Unabh. Reflexe	5933	5997
R _{int}	0.0191	0.0195
R ₁ (>2 σ (I)) / wR ₂ (alle)	0.0504 / 0.1434	0.0327 / 0.0858
Restraints / Parameters	0 / 361	0 / 361
GooF	1.046	1.046
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.916 / 1.560	-1.205 / 1.286
Diffraktometer	‘KappaCCD’	‘KappaCCD’
Strahlung	MoK α	MoK α
Messtechnik	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97

Tabelle 5.17 Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **82a** und **83a**

Verbindung	82a	83a
Summenformel	C ₁₈ H ₃₀ F ₆ N ₃ O ₆ RhS ₂	C ₁₈ H ₃₀ F ₆ IrN ₃ O ₆ S ₂
M [g/mol]	665.48	754.79
Kristallgröße [mm ³]	0.14 x 0.10 x 0.07	0.15 x 0.09 x 0.07
Farbe, Habitus	Gelbes Plättchen	Farbloses Plättchen
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	9.29300(20)	9.3329(19)
<i>b</i> [Å]	16.26700(29)	16.2548(3)
<i>c</i> [Å]	17.38730(29)	17.361(4)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Index Bereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
V [Å ³]	2628.425(87)	2633.7(9)
Z	4	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.682	1.904
μ [mm ⁻¹]	0.889	5.308
F(000)	1352	1480
θ -Bereich [°]	3.21 - 27.48	3.32 - 27.48
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Reflexe gemessen	38771	29248
Unabh. Reflexe	6018	5946
R _{int.}	0.0659	0.0636
R ₁ (>2 σ (I)) / wR ₂ (alle)	0.0508 / 0.1347	0.0379 / 0.0924
Restraints / Parameters	0 / 326	0 / 326
GooF	1.076	1.119
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.792 / 2.004	-1.775 / 3.828
Diffraktometer	‘KappaCCD’	‘KappaCCD’
Strahlung	MoK α	MoK α
Messtechnik	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97

Tabelle 5.18 Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **86a** und **86c**

Verbindung	86a	86c
Summenformel	C ₁₀ H ₁₇ CINRh	C ₁₂ H ₂₁ CINRh
M [g/mol]	289.61	317.66
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.15 x 0.11	0.20 x 0.06 x 0.05
Farbe, Habitus	Gelber Block	Gelbes Stäbchen
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	10.913(2)	12.001(2)
<i>b</i> [Å]	9.1423(18)	11.971(2)
<i>c</i> [Å]	11.585(2)	18.344(4)
α [°]	90	90
β [°]	112.50(3)	94.99(3)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
V [Å ³]	1067.8(4)	2625.4(9)
Z	4	8
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.802	1.607
μ [mm ⁻¹]	1.803	1.474
F(000)	584	1296
θ -Bereich [°]	3.01 - 27.90	3.18 - 27.52
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Reflexe gemessen	8838	11677
Unabh. Reflexe	2536	6019
R _{int.}	0.0869	0.0373
R ₁ (>2 σ (I)) / wR ₂ (alle)	0.0329 / 0.0821	0.0389 / 0.0996
Restraints / Parameters	0 / 138	0 / 327
GooF	0.978	1.032
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-1.529 / 1.093	-0.625 / 2.051
Diffraktometer	‘Stoe IPDS’	‘KappaCCD’
Strahlung	MoK α	MoK α
Messtechnik	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97

Tabelle 5.19 Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **86e** und **87a**

Verbindung	86e	87a
Summenformel	C ₁₆ H ₂₁ ClNRh	C ₁₀ H ₁₇ ClIrN
M [g/mol]	365.70	378.92
Kristallgröße [mm ³]	0.33 x 0.23 x 0.08	0.15 x 0.10 x 0.04
Farbe, Habitus	Gelbes Plättchen	Gelbes Plättchen
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	10.092(2)	11.038(2)
<i>b</i> [Å]	12.108(2)	9.1496(18)
<i>c</i> [Å]	12.736(3)	11.629(2)
α [°]	105.15(3)	90
β [°]	97.79(3)	112.82(3)
γ [°]	91.22(3)	90
Index Bereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
V [Å ³]	1485.7(6)	1082.6(4)
Z	4	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.635	2.325
μ [mm ⁻¹]	1.315	12.535
F(000)	744	712
θ -Bereich [°]	4.17 - 27.56	3.54 - 27.49
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Reflexe gemessen	8797	4606
Unabh. Reflexe	6762	2478
R _{int}	0.0254	0.0262
R ₁ (>2 σ (I)) / wR ₂ (alle)	0.0350 / 0.0782	0.0180 / 0.0444
Restraints / Parameters	0 / 375	0 / 154
GooF	1.069	1.086
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-0.373 / 1.006	-1.346 / 0.590
Diffraktometer	‘Oxford Sapphire’	‘KappaCCD’
Strahlung	MoK α	MoK α
Messtechnik	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97

Tabelle 5.20 Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **87c** und **89a**

Verbindung	87c	89a
Summenformel	C ₁₂ H ₂₁ ClIrN	C ₁₀ H ₂₀ ClN ₂ Rh
M [g/mol]	406.95	306.64
Kristallgröße [mm ³]	0.19 x 0.17 x 0.14	0.11 x 0.08 x 0.07
Farbe, Habitus	Gelber Block	Gelber Block
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.7319(19)	7.0971(14)
<i>b</i> [Å]	9.6267(19)	15.642(3)
<i>c</i> [Å]	14.136(3)	12.294(3)
α [°]	90	90
β [°]	101.30(3)	1.06.07(3)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
V [Å ³]	1298.6(4)	1311.5(5)
Z	4	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.082	1.553
μ [mm ⁻¹]	10.457	1.475
F(000)	776	624
θ -Bereich [°]	3.16 - 27.47	3.12 - 27.31
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Reflexe gemessen	5468	10617
Unabh. Reflexe	2916	2932
R _{int}	0.0309	0.0769
R ₁ (>2 σ (I)) / wR ₂ (alle)	0.0369 / 0.0829	0.0370 / 0.0894
Restraints / Parameters	0 / 136	0 / 127
GooF	1.073	1.042
min. / max. ρ_e [e/Å ³]	-3.487 / 3.443	-0.595 / 0.741
Diffraktometer	‘KappaCCD’	‘KappaCCD’
Strahlung	MoK α	MoK α
Messtechnik	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97

6 Verzeichnisse

6.1 Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
aeaz	<i>N</i> -(2-Aminoethyl)aziridin
apaz	<i>N</i> -(2-Amino-2-methylpropyl)-2,2-dimethylaziridin
Ar	Aryl
asym.	asymmetrisch
az	Azirirdin
Ber.	berechnet
bnp	1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl-hydrogenphosphat
bzw.	beziehungsweise
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp*	η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl
DAP	Diaminopimelat
DNA	Desoxyribosenukleinsäure
eq	Äquivalent(e)
Et	Ethyl
Gef.	gefunden
Me	Methyl
MPV	Membranpumpenvakuum
NBA	<i>m</i> -Nitrobenzylalkohol
o. g.	oben genannt
OAc	Acetat
ÖPV	Ölpumpenvakuum
OTf	Triflat
Ph	Phenyl
Por.	Porengröße
RT	Raumtemperatur
sym.	symmetrisch
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
Ts	Tosyl

u. a.	unter anderem
Vbdg.	Verbindung
vgl.	vergleiche
z. B.	zum Beispiel

Zur Beschreibung von NMR-, IR-, UV/Vis-, Massenspektren und Kristallstrukturanalysen wurden allgemein übliche Abkürzungen und Symbole verwendet.

6.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1	Chloramin-T-Derivat (1) und <i>N</i> -Tosylimidophenyljodinan (2).....	2
Abbildung 1.2	[Rh ₂ (bnp) ₄] (5) und Jacobsen-Ligand (6)	3
Abbildung 1.3	Biologisch aktive, natürlich vorkommende Aziridinderivate	5
Abbildung 1.4	Synthetische Aziridinderivate mit biologischer Aktivität.....	6
Abbildung 1.5	Beispiele für Aziridin-Chelat-Liganden	8
Abbildung 1.6	[Dinitro- <i>bis</i> ((<i>R,R</i>)- <i>N</i> -(2-Amino-2-methylethyl)-2-methylaziridin)cobalt(III)]- perchlorat (43)	9
Abbildung 1.7	Molekülstruktur von Aziridin-trimethylaluminium(III) (44)	10
Abbildung 1.8	eingesetzte Aziridinderivate	11
Abbildung 2.1	Molekülstruktur von Verbindung 46a	14
Abbildung 2.2	Molekülstruktur von Verbindung 46c	14
Abbildung 2.3	Molekülstruktur von 48a	19
Abbildung 2.4	Molekülstruktur von 49c	20
Abbildung 2.5	Mischkristallstruktur von 51a und 55	25
Abbildung 2.6	Molekülstruktur des <i>Bis-N</i> -(2-Aminoethylaziridin)-Komplexes 56	27
Abbildung 2.7	Molekülstruktur von 51b	28
Abbildung 2.8	Molekülstruktur von 52c	30
Abbildung 2.9	Ausschnitt aus der Polymerstruktur von 53d in zwei verschiedenen Ansichten	31
Abbildung 2.10	Zwei verschiedene Ansichten der Elementarzelle von 53d	32
Abbildung 2.11	Molekülstruktur von 54e	33
Abbildung 2.12	Kurven $\chi_M T$ gegen T und $1/\chi_M$ gegen T der magnetischen Messungen von 51b (A) und 52c (B)	36
Abbildung 2.13	Molekülstruktur von 56-2	39
Abbildung 2.14	Molekülstruktur von 59c	40
Abbildung 2.15	¹ H-NMR-Spektrum von <i>N</i> -(2-Aminoethyl)aziridin (60) in CD ₃ OD	44
Abbildung 2.16	¹³ C-NMR-Spektrum von <i>N</i> -(2-Aminoethyl)aziridin (60) in CD ₃ OD	45
Abbildung 2.17	¹ H-NMR-Spektrum von <i>N</i> -(2-Amino-2-methylpropyl)-2,2-dimethylaziridin (61) in CD ₃ OD.....	46
Abbildung 2.18	¹³ C-NMR-Spektrum von <i>N</i> -(2-Amino-2-methylpropyl)-2,2-dimethylaziridin (61) in CD ₃ OD.....	46
Abbildung 2.19	Molekülstruktur von 63c	49
Abbildung 2.20	Molekülstruktur von 64e	51
Abbildung 2.21	Molekülstruktur von 67	55
Abbildung 2.22	Molekülstruktur von 69a	56
Abbildung 2.23	Molekülstruktur von 69d	56

Abbildung 2.24	Molekülstruktur von 70c	57
Abbildung 2.25	Molekülstrukturen von 73a und 73b	62
Abbildung 2.26	Molekülstrukturen von 74a-c, e	63
Abbildung 2.27	Molekülstrukturen von 78a, c, e	68
Abbildung 2.28	Molekülstrukturen von 79a, c, d	69
Abbildung 2.29	Molekülstrukturen von 80a und 81a	74
Abbildung 2.30	Molekülstrukturen von 82a und 83a	78
Abbildung 2.31	¹³ C-NMR-Spektrum von 81a in CD ₂ Cl ₂	81
Abbildung 2.32	¹³ C-NMR-Spektrum von 83a in (CD ₃) ₂ CO	82
Abbildung 2.32	Molekülstrukturen von 86a, c, e	86
Abbildung 2.33	Molekülstrukturen von 87a, c	87
Abbildung 2.34	Molekülstruktur von 89a	92
Abbildung 2.35	Carbonylbereich des Schwingungsspektrums von 92a in CH ₂ Cl ₂	98
Abbildung 4.1	eingesetzte Aziridinderivate a-f	162
Abbildung 4.2	Darstellung der <i>Bis</i> -Aziridin-Komplexe 46a-d, f ; Molekülstrukturen von 46a, c	163
Abbildung 4.3	Darstellung der Komplexe 48a und 49c ; Molekülstrukturen von 48a und 49c	163
Abbildung 4.4	Darstellung der Komplexe 51b, 52c, 53d und 54e ; Molekülstrukturen von 51b, 52c, 53d und 54e	164
Abbildung 4.5	Darstellung von 51a/55 ; Molekülstrukturen von 51a/55	165
Abbildung 4.6	Darstellung der Komplexe 57a und 59c ; Molekülstrukturen von 56-2 und 59c	166
Abbildung 4.7	Darstellung und Molekülstrukturen der Komplexe 63c und 64e	167
Abbildung 4.8	Darstellung und Molekülstrukturen der Komplexe 67, 69a, d und 70c	168
Abbildung 4.9	Molekülstrukturen der Aziridin-Komplexe von Rh(III) 73a, b, 78a, c, e, 80a, 82a und Ir(III) 74a-c, d, 79a, c, d, 81a, 83a mit Cp*M-Grundgerüst.....	170
Abbildung 4.10	Darstellung der Komplexe 86a-e und 87a-c ; Molekülstrukturen von 86a, c, e und 87a, e	171
Abbildung 4.11	Darstellung und Molekülstruktur des <i>Bis</i> -(η ³ -Allyl-Aziridin)-Komplexes 89a	172

6.3 Schemataverzeichnis

Schema 1.1	Stereoselektive Aziridinsynthesen	1
Schema 1.2	Mn(III) katalysierte Aziridinierung von Olefinen	2
Schema 1.3	Stickstoffübertragung auf Ethylen (8) durch den Nickelimidokomplex (7)	3
Schema 1.4	Elektrochemische Aziridinierung von Olefinen (12)	4
Schema 1.5	Stereoselektive Aziridindarstellung aus Oxiranen (16)	4
Schema 1.6	Asymmetrische Katalyse einer allylischen Substitution	7
Schema 1.7	Darstellung von Methylenaziridin-Komplexen (42) durch Abspaltung von Trialkylzinnbromid	8
Schema 1.8	Übergangsmetallvermittelte Reaktionen von Aziridinen	9
Schema 2.1	Darstellung der <i>Bis</i> -Aziridin-Palladium(II)-Komplexe 46a-d und 46f	13
Schema 2.2	Zweiter Syntheseweg zur Darstellung von 46c	13
Schema 2.3	Darstellung des <i>Bis</i> (<i>N</i> -(2-aminoethylaziridin)-Komplexes 48a	17
Schema 2.4	Darstellung des <i>Tetrakis</i> (2,2-Dimethylaziridin)-Komplexes 49c	18
Schema 2.5	Darstellung der Aziridin-Kupfer-Komplexe 51a, b, 52c, 53d und 54e	24
Schema 2.6	Darstellung der Aziridin-Kupfer-Komplexe 57a / 58a und 59c	37
Schema 2.7	Darstellung der dimerisierten Aziridine 60 und 61	43
Schema 2.8	Darstellung der oligomeren Cu(I)-Komplexe 63c und 64e	48
Schema 2.9	Darstellung der Triflatzwischenstufe 67 und der kationischen <i>Mono</i> -Aziridin- Komplexe 69a, d , und 70c	55
Schema 2.10	Darstellung der neutralen <i>Mono</i> -Aziridin Komplexe 73a, b und 74a-e	61
Schema 2.11	Darstellung der kationischen <i>Bis</i> -Aziridin-Ir(III)-Komplexe 75a, e, 76 und 77	67
Schema 2.12	Darstellung der kationischen <i>Bis</i> -Aziridin-Komplexe 78a-c, e und 79a-d	67
Schema 2.13	Darstellung der <i>Tris</i> -Aziridin-Komplexe 80a und 81a	74
Schema 2.14	Darstellung der <i>N</i> -(2-Aminoethyl)aziridin-Aziridin-Komplexe 82a und 83a	77
Schema 2.15	Intermolekularer (I) bzw. intramolekularer (II) Mechanismus der übergangs- metallvermittelten Aziridindimerisierung nach <i>Fritz</i> und <i>Hierl</i>	83
Schema 2.16	Von <i>Beck et al.</i> postulierter intermolekularer Mechanismus	83
Schema 2.17	Von <i>Krinninger</i> postulierter intramolekularer Mechanismus über ein Hydrido- Amido-Intermediat	83
Schema 2.18	Darstellung der neutralen <i>Mono</i> -Aziridin-Komplexe 86a-e und 87a-c	85
Schema 2.19	Darstellung des kationischen <i>Bis</i> -Allyl- <i>Bis</i> -Aziridin-Komplexes 89a	91
Schema 2.20	Darstellung der neutralen <i>Bis</i> -Aziridin-Komplexe 91a-c	95
Schema 2.21	Darstellung der kationischen <i>Tris</i> -Aziridin- <i>Tris</i> -Carbonyl-Komplexe 92a-c	96
Schema 4.1	Darstellung der <i>N</i> -(2-Aminoalkyl)aziridine 60 und 61	167

Schema 4.2	Darstellung der Aziridin-Cp*-Komplexe 73a, b, 74a- e, 75, e, 76, 77, 78a-c, e, 79a-d, 80a, 81a, 82a und 83a 169
Schema 4.3	Darstellung der <i>Tris</i> -Aziridin-Tricarbonyl-Komplexe 92a-c 172

6.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1	Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 46a, c	14
Tabelle 2.2	¹ H-NMR-Daten [ppm] von 46a-d in CD ₂ Cl ₂ , von 46f in CD ₃ OD und von a-f in CDCl ₃	15
Tabelle 2.3	¹³ C-NMR-Daten [ppm] von 46a-d in CD ₂ Cl ₂ , von 46f in CD ₃ OD und von a-f in CDCl ₃	16
Tabelle 2.4	Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 48a und 49c	19
Tabelle 2.5	¹ H-NMR-Daten [ppm] von 48a, 49c und 60 in CD ₃ OD sowie von a und c in CDCl ₃	21
Tabelle 2.6	¹³ C-NMR-Daten [ppm] von 48a, 49c und 60 in CD ₃ OD sowie von a und c in CDCl ₃	21
Tabelle 2.7	Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 51a, b	29
Tabelle 2.8	¹ H-NMR-Daten [ppm] von 63c und 64e in CD ₂ Cl ₂ sowie von c und e in CDCl ₃	52
Tabelle 2.9	¹³ C-NMR-Daten [ppm] von 63c und 64e in CD ₂ Cl ₂ sowie von c und e in CDCl ₃	52
Tabelle 2.10	Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 67, 69a, d und 70c	57
Tabelle 2.11	¹ H-NMR-Daten [ppm] von 67, 69d , und 70c in CD ₂ Cl ₂ und von 65, 66, c und d in CDCl ₃	58
Tabelle 2.12	¹³ C-NMR-Daten [ppm] von 67, 69d und 70c in CD ₂ Cl ₂ und von 65, 66, c und d in CDCl ₃	59
Tabelle 2.13	³¹ P-NMR-Daten [ppm] von 67, 69d und 70c in CD ₂ Cl ₂ und von 65 und 66 in CDCl ₃	59
Tabelle 2.14	Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 73a, b und 74a-c, e	63
Tabelle 2.15	¹ H-NMR-Daten [ppm] von 73a, b, 74a-e in CD ₂ Cl ₂ und von a-e in CDCl ₃	64
Tabelle 2.16	¹³ C-NMR-Daten [ppm] von 73a, b, 74a-e in CD ₂ Cl ₂ und von a-e in CDCl ₃	65
Tabelle 2.17	Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 78a, c, e und 79a, c, d	69
Tabelle 2.18	¹ H-NMR-Daten [ppm] von 75a, e, 76, 77, 78a-c, e, 79a-d in CD ₂ Cl ₂ und von a-e in CDCl ₃	71
Tabelle 2.19	¹³ C-NMR-Daten [ppm] von 75a, e, 76, 77, 78a-c, e, 79a-d in CD ₂ Cl ₂ und von a-e in CDCl ₃	72
Tabelle 2.20	¹ H- und ¹³ C-NMR-Daten [ppm] von 80a, 81a in CD ₂ Cl ₂ und von a in CDCl ₃	75
Tabelle 2.21	IR-Daten [cm ⁻¹] der Streck- und Deformationsschwingungen der Triflatanionen von 80a und 81a	76
Tabelle 2.22	¹ H-NMR-Daten [ppm] von 82a, 83a in CD ₂ Cl ₂ , von a in CDCl ₃ und von 59 in CD ₃ OD.....	79
Tabelle 2.23	¹³ C-NMR-Daten [ppm] von 82a, 83a in CD ₂ Cl ₂ , von a in CDCl ₃ und von 59 in CD ₃ OD.....	79

Tabelle 2.24	IR-Daten [cm^{-1}] der Streck- und Deformationsschwingungen der Triflatanionen von 82a und 83a80
Tabelle 2.25	Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^{\circ}$] von 86a, c, e und 87a, c87
Tabelle 2.26	^1H -NMR-Daten [ppm] von 86a-e, 87a-c in CD_2Cl_2 und von a-e in CDCl_388
Tabelle 2.27	^{13}C -NMR-Daten [ppm] von 86a-e, 87a-c in CD_2Cl_2 und von a-e in CDCl_389
Tabelle 2.28	^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Allyliliganden von 88 und 89a in CD_2Cl_294
Tabelle 2.29	^1H -NMR-Daten [ppm] von 92a-c in CD_2Cl_2 und von a-c in CDCl_396
Tabelle 2.30	^{13}C -NMR-Daten [ppm] von 92a-c in CD_2Cl_2 und von a-c in CDCl_397
Tabelle 2.31	CO-Valenzschwingungen [cm^{-1}] von 90, 91a-c und 92a-c in CH_2Cl_298
Tabelle 2.32	IR-Daten [cm^{-1}] der Streck- und Deformationsschwingungen von CF_3SO_3^- in 92a-c99
Tabelle 5.1	Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 46a und 46c174
Tabelle 5.2	Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 48a und 49c175
Tabelle 5.3	Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 51a/55 und 56176
Tabelle 5.4	Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 51b und 52c177
Tabelle 5.5	Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 53d und 54e178
Tabelle 5.6	Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 56-2 und 59c179
Tabelle 5.7	Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 63c und 64e180
Tabelle 5.8	Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 67 und 69a181
Tabelle 5.9	Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 69d und 70c182
Tabelle 5.10	Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 73a und 73b183
Tabelle 5.11	Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 74a und 74b184
Tabelle 5.12	Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 74c und 74e185
Tabelle 5.13	Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 78a und 78c186
Tabelle 5.14	Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 78e und 79a187
Tabelle 5.15	Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 79c und 79d188
Tabelle 5.16	Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 80a und 81a189
Tabelle 5.17	Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 82a und 83a190
Tabelle 5.18	Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 86a und 86c191
Tabelle 5.19	Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 86e und 87a192
Tabelle 5.20	Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 87c und 89a193

6.5 Literaturverzeichnis

- [1] S. Gabriel, *Chem. Ber.* **1888**, *21*, 2664–2669.
- [2] S. Gabriel, C. Freiherr v. Hirsch, *Chem. Ber.* **1896**, *29*, 2747–2751.
- [3] M. Markwald, O. Frobenius, *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 3544–3558.
- [4] G. D. Jones, *J. Org. Chem.* **1944**, *9*, 484–499.
- [5] W. W. Schmitt, J. M. Maris, *Die Makromolekulare Chemie* **1971**, *148*, 315–319.
- [6] W. J. Potts, *Spectrochim. Acta* **1965**, *21*, 511–527.
- [7] H. L. Spell, *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 185–193.
- [8] J. A. Boatz, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3025–3029.
- [9] N. W. Mitzel, J. Riede, Ch. Kiener, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2299–2300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2215–2216.
- [10] H. Wenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *63*, 2328–2329.
- [11] R. Appel, R. Kleinstück, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 5–12.
- [12] R. Appel, M. Halstenberg, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 814–818.
- [13] J. B. Sweeney, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 247–258.
- [14] I. D. G. Watson, L. Yu, A. K. Yudin, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 194–206.
- [15] G. S. Singh, M. D’hoooghe, N. De Kimpe, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2080–2135.
- [16] G.-Y. Gao, J. D. Harden, X. P. Zhang, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3191–3193.
- [17] R. Vyas, G.-Y. Gao, J. D. Harden, X. P. Zhang, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1907–1910.
- [18] P. Müller, C. Fruit, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 29005,--2919.
- [19] T.-S. Lai, H.-L. Kwong, C.-M. Che, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **1997**, 2373–2374.
- [20] J.-L. Liang, J.-S. Huang, X.-Q. Yu, N. Zhu, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1563–1572.
- [21] K. Guthikonda, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13672–13673.
- [22] Z. Li, K. R. Conser, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5326–5327.
- [23] K. B. Hansen, N. S. Finney, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 750–752; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 676–678.
- [24] T. B. Gunnoe, M. Sorgan, P. S. White, J. L. Templeton, L. Casarrubios, *Organometallics* **1997**, *16*, 4865–4874.
- [25] R. Waterman, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13350–13351.
- [26] W.-L. Man, W. W. Y. Lam, S.-M. Yiu, T.-C. Lau, S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15336–15337.
- [27] T. Siu, A. K. Yudin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 530–531.
- [28] H. M. I. Osborn, J. Sweeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 1693–1715.

- [29] J. Legters, L. Thijs, B. Zwanenburg, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4881–4884.
- [30] D. Tanner, C. Birgesson, H. K. Dhaliwal, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1903–1906.
- [31] J. Legters, L. Thijs, B. Zwanenburg, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 5287–5294.
- [32] S. Fürmeier, J. O. Metzger, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 649–659.
- [33] A. V. Eremeev, I. B. Solodin, F. D. Polyak, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1980**, 1350.
- [34] T. Fukuyama, F. Nakatsubo, A. J. Cocuzza, Y. Kishi, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *49*, 4295–4298.
- [35] K. M. Goodenough, W. J. Moran, P. Raubo, J. P. A. Harrity, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 207–213.
- [36] B. M. Trost, D. R. Fandrick, *Org Lett.* **2005**, *7*, 823–826.
- [37] O. Ihata, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6429–6434.
- [38] J. A. Katzenellenbogen, K. E. Carlson, D. F. Heimann, D. W. Robertson, L. L. Wie, B. S. Katzenellenbogen, *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 3487–3495.
- [39] 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.
- [40] G. Sosnovsky, M. Konieczny, *Synthesis* **1978**, 583–585.
- [41] D. F. V. Lewis, *Xenobiotika* **1989**, *19*, 341–356.
- [42] H. Auterhoff, J. Knabe, H.-D. Hölftje, *Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie*; 14. Auflage, *Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbG Stuttgart* **1999**, 779.
- [43] R. Kho, J. A. Hodges, M. R. Hansen, H. O. Villar, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 6671–6678.
- [44] L. R. Glass, C. E. Easterly, T. D. Jones, P. J. Walsh, *Arch. Environ. Contam. Toxicol* **1991**, *21*, 169–176.
- [45] K. Hiller, U. Lindequist, M. F. Melzig, *Lexikon der Biochemie*, Vol. 2, *Spektrum Verlag Heidelberg* **2000**, 109.
- [46] R. M. Phillips, A. M. Burger, P. M. Loadman, C. M. Jarrett, D. J. Swaine, H.-H. Fiebig, *Cancer Res.* **2000**, *60*, 6384–6390.
- [47] A. E. Lee, W. R. Wilson, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2000**, *163*, 50–59.
- [48] M. M. L. Fiallo, H. Kozlowski, A. Garnier-Suillerot, *Europ. J. Pharm. Sci.* **2001**, *12*, 487–494.
- [49] D. V. Lefemine, M. Dann, F. Barbatschi, W. K. Hausmann, V. Zbinovsky, P. Monnikendam, J. Adam, N. Bohnos, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3184–3185.
- [50] K. Yokoi, K. Nagaoka, T. Nakashima, *Chem. Pharm. Bull.* **1986**, *34*, 4554–4561.
- [51] P. A. Andrew, S. S. Pan, N. R. J. Bachur, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4158–4166.

- [52] S. J. Danishefsky, M. Egbertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4648–4650.
- [53] V. S. Li, D. Choi, M. S. Tang, H. Kohn, *Biochemistry* **1995**, *34*, 7120–7126.
- [54] M. Tomasz, R. Lipman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *101*, 6063–6067.
- [55] M. M. Paz, G. S. Kumar, M. Glover, M. J. Waring, M. Tomasz, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 3308–3319.
- [56] D. M. Noll, T. M. Mason, P. S. Miller, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 277–301.
- [57] Y. Palom, M. F. Belcourt, S. M. Musser, A. C. Sartorelli, S. Rockwell, M. Tomasz, *Chem. Res. Toxicol.* **2000**, *13*, 479–488.
- [58] Y.-C. Peng, H.-S. Kuo, H.-D. Tsai, Y.-P. Yang, Y.-L. Lin, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 263–272.
- [59] F. Gerhart, W. Higgins, C. Tardif, J.-B. Ducep, *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 2157–2162.
- [60] M. E. Tanner, S. Miao, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4073–4076.
- [61] J. V. Skelly, M. R. Sanderson, D. A. Suter, U. Baumann, M. A. Read, D. S. J. Gregory, M. Bennett, S. M. Hobbs, S. Neidle, *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 4325–4330.
- [62] A. Hassner, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 42, *John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore* **1983**, 5–8.
- [63] M. J. van Maanen, C. J. M. Smeets, J. H. Beijnen, *Cancer Treatment Reviews* **2000**, *26*, 257–268.
- [64] R. G. Jones, E. Bindschadler, D. Blume, G. Karmas, G. A. Martin Jr., J. R. Thirtle, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 6027–6029.
- [65] W. Hieber, R. Wiesboeck, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1146–1155.
- [66] T. B. Jackson, J. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 355–360.
- [67] T. B. Jackson, J. O. Edwards, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 398–401.
- [68] J. Scherzer, P. K. Phillips, L. B. Clapp, J. O. Edwards, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 847–851.
- [69] M. R. Hoffmann, J. O. Edwards, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1974**, *10*, 837–843.
- [70] R. W. Kiser, T. W. Lapp, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 401–404.
- [71] H. P. Fritz, G. Hierl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *371*, 229–236.
- [72] R. Lussier, J. O. Edwards, R. Eisenberg, *Inorg. Chim. Acta* **1969**, *33*, 468–470.
- [73] C. A. Root, J. Williams Allison, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2791–2792.
- [74] J. C. Barnes, J. Iball, T. J. R. Weakley, *Acta Cryst., Sect. B: Struct. Sci.* **1975**, *31*, 1435–1438.
- [75] F. Porta, M. Pizzotti, G. La Monica, L. A. Finessi, S. Cenini, P. L. Bellon, F. Demartin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2409–2414.

- [76] V. B. Ukraintsev, S. V. Yakovlev, Yu. N. Kukushkin, *Zh. Obshch. Khim.* **1987**, *57*, 1906–1907; engl. Übersetzung 1704–1705.
- [77] D. C. Ware, B. G. Siim, K. G. Robinson, W. A. Denny, P. J. Brothers, G. R. Clark, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3750–3757.
- [78] D. C. Ware, D. S. Mackie, P. J. Brothers, W. A. Denny, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1371–1376.
- [79] D. C. Ware, D. S. Mackie, P. J. Brothers, W. A. Denny, *Polyhedron* **1995**, *14*, 1641–1646.
- [80] W. R. Cantrell Jr., G. B. Richter-Addo, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 195–204.
- [81] S. von Beckerath, I.-P. Lorenz, R. Fawzi, M. Steimann, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1996**, *51*, 959–962.
- [82] R. Ben Cheikh, R. Chaabouni, M. C. Bonnet, F. Dahan, *Polyhedron* **1998**, *17*, 185–192.
- [83] R. Wilberger, H. Piotrowski, M. Warchhold, I.-P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2485–2492.
- [84] R. Wilberger, C. Krinninger, H. Piotrowski, P. Mayer, M. Ossberger, I.-P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1495–1500.
- [85] I.-P. Lorenz, C. Krinninger, R. Wilberger, R. Bobka, H. Piotrowski, M. Warchhold, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1986–1993.
- [86] R. Höfer, W. Beck, A. Engelmann, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2590–2600.
- [87] R. Bobb, G. Alhakimi, L. Sudnicki, A. Lough, J. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4544–4545.
- [88] P. G. Andersson, A. Harden, D. Tanner, P.-O. Norrby, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 12–16.
- [89] D. Tanner, A. Harden, F. Johansson, P. Wyatt, P. G. Andersson, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 361–368.
- [90] K. Fiore, G. Martelli, M. Monari, D. Savoia, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 4803–4810.
- [91] F. Ferioli, C. Fiorelli, G. Martelli, M. Monari, D. Savoia, P. Tobaldin, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1416–1426.
- [92] H. Kurosaki, S.-I. Matsuda, A. Kawamura, N. Tsuruda, M. Goto, *J. Coord. Chem.* **1999**, *47*, 523–530.
- [93] M. Goto, H. Tsutsui, S. Matsuda, Y. Tanaka, N. Tsuruda, H. Kurosaki, *Chem. Pharm. Bull.* **2004**, *52*, 47–50.
- [94] R. Ben Cheikh, M. C. Bonnet, R. Chaabouni, F. Dahan, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *438*, 217–228.

- [95] R. Aumann, G. Henkel, B. Krebs, *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 506–512.
- [96] R. Faure, K. Gebicki, R. Bartnik, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1993**, 23, 795–798.
- [97] T. Hauck, K. Sünkel, W. Beck, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 235, 391–396.
- [98] C. A. Root, B. A. Rising, M. C. VanDerveer, C. F. Hellmuth, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1489–1493.
- [99] K. R. Levan, C. A. Root, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3566–3569.
- [100] R. Bartnik, A. Laurent, S. Lesniak, *J. Chem. Res. (S)* **1982**, 287.
- [101] R. Bartnik, S. Lesniak, A. Laurent, R. Faure, H. Loiseleur, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1983**, 39, 1034–1036.
- [102] K. R. Levan, C. E. Strouse, C. A. Root, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 853–855.
- [103] R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke, O. Schweikert, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 2427–2430.
- [104] R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 318–319.
- [105] W. D. Federer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3861–3870.
- [106] M. D. Timken, C. E. Strouse, S. M. Soltis, S. A. Daverio, D. N. Hendrickson, A. M. Abdel-Mawgoud, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 395–402.
- [107] A. J. Conti, R. K. Chadha, K. M. Sena, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2670–2680.
- [108] E. W. Abel, R. J. Rowley, R. Mason, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1974**, 72–73.
- [109] E. W. Abel, R. J. Rowley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1096–1099.
- [110] V. N. Perchenko, G. A. Sytov, I. S. Kalashnikova, L. E. Ledina, I. M. Shanazarova, N. S. Nametkin, G. L. Kamneva, *Koord. Khim.* **1985**, 11, 161–170; engl. Übersetzung 86–95.
- [111] V. B. Ukrainsev, K. A. Esikov, B. A. Krasnov, V. V. Potekhin, *Zh. Obshch. Khim.* **1997**, 67, 1944–1947; engl. Übersetzung 1832–1834.
- [112] Yu. N. Kukushkin, I. G. Kurskii, V. B. Ukrainsev, V. V. Strukov, *Zh. Neorg. Khim.* **1980**, 25, 1270–1273, engl. Übersetzung 707–709.
- [113] C. Krinninger, *Dissertation* **2005**, LMU München.
- [114] M. Kojima, A. Sakurai, M. Murata, K. Nakajima, S. Kashino, Y. Yoshikawa, *J. Coord. Chem.* **1997**, 42, 95–106.
- [115] H. P. Fritz, G. Hierl, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1971**, 26, 476–478.

- [116] L. M. Atagi, D. E. Over, D. R. McAlister, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 870–874.
- [117] W. Beck, W. Danzer, R. Höfer, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 87–88; *Angew. Chem.* **1973**, *12*, 77–78.
- [118] W. Beck, W. Danzer, A. T. Liu, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 511–512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 495–496.
- [119] A. T. Liu, W. Beck, G. Huttner, H. Lorenz, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 91–96.
- [120] W. Danzer, R. Höfer, H. Menzel, B. Olgemöller, W. Beck, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1984**, *39*, 167–179.
- [121] I.-P. Lorenz, S. von Beckerath, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 645–650.
- [122] M. M. Singh, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2691–2698.
- [123] M. M. Singh, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2699–2705.
- [124] R. Wilberger, *Dissertation 2002*, LMU München.
- [125] R. Bertani, M. Mozzon, R. A. Michelin, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2809–2815.
- [126] R. Waterman, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13350–13351.
- [127] J. L. Atwood, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 285–288.
- [128] W. Harrison, A. Storr, J. Trotter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1554–1555.
- [129] M. E. Bishop, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *19*, L1–L2.
- [130] E. Vedejs, A. S. Bhanu Prasad, J. T. Kendall, J. S. Russel, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 9849–9856.
- [131] Y. Zhang, P. H. M. Budzelaar, J. M. M. Smits, R. de Gelder, P. R. Hageman, A. W. Gal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 656–665.
- [132] S. von Beckerath, *Dissertation 1997*, LMU München.
- [133] R. Wilberger, *Diplomarbeit 1999*, LMU München.
- [134] C. Krinninger, *Diplomarbeit 2003*, LMU München.
- [135] J. N. Rödel, *Diplomarbeit 2006*, LMU München.
- [136] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101., verbesserte und stark erweiterte Auflage, *Walter de Gruyter Berlin, New York* **1995**, 1328.
- [137] T. A. Connors, M. Jones, W. C. J. Ross, P. D. Braddock, A. R. Khokhar, M. L. Tobe, *Chem. Biol. Interact.* **1972**, *5*, 415–424.
- [138] V. B. Ukraintsev, T. M. Zaitseva, S. V. Yakovlev, Yu. N. Kukushkin, *Zh. Obshch. Khim.* **1991**, *61*, 2654–2657; engl. Übersetzung 2459–2461.

- [139] V. B. Ukraintsev, O. M. Nozdrina, S. V. Yakovlev, *Zh. Obshch. Khim.* **1992**, *62*, 1713–1718; engl. Übersetzung 1408–1412.
- [140] U. Casellato, B. Corani, M. zecca, R. A. Michelin, M. Mozzon, R. Graziani, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *156*, 165–167.
- [141] R. A. Michelin, M. Mozzon, M. Zecca, B. Corain, O. Piazzzi, G. Canotti, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *174*, 3–7.
- [142] R. A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, F. Benetello, G. Bombieri, R. J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 327–337.
- [143] N. Komine, S. Tanaka, S. Tsutsuminai, Y. Akahane, M. Hirano, S. Komiya, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 858–859.
- [144] S. Tanaka, H. Hoh, Y. Akahane, S. Tsutsuminai, N. Nomine, M. Hirano, S. Komiya, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 26–35.
- [145] G. Bombieri, G. Bruno, G. Cum, R. Gallo, A. Spadaro, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *86*, 121–125.
- [146] D. Freiesleben, K. Polborn, C. Robl, K. Sünkel, W. Beck, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 1164–1174.
- [147] J. W. Kelly, N. L. Ekew, S. A. Evans, Jr., *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 95–97.
- [148] R. Bobka, *Diplomarbeit* **2004**, LMU München.
- [149] S. J. Brois, G. P. Beardsley, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *42*, 5113–5119.
- [150] F. P. Fanizzi, L. Maresca, G. Atile, M. Lanfranchi, A. M. Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2422–2431.
- [151] M. Hesse, H. Maier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5., überarbeitete Auflage, *Thieme Stuttgart, New York* **1995**, 46.
- [152] M. D. Jones, F. A. Almeida Paz, J. E. Davies, B. F. G. Johnson, J. Klinowski, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2003**, *59*, m1031–m1034.
- [153] J. J. MacDougall, J. H. Nelson, W. C. Fultz, J. L. Burmeister, E. M. Holt, N. W. Alcock, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *63*, 75–83.
- [154] X. Liang, J. A. Parkinson, M. Weishäupl, R. O. Gould, S. J. Paisey, H. Park, T. M. Hunter, C. A. Blindauer, S. Parsons, P. J. Sadler, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9105–9112.
- [155] T. M. Hunter, S. J. Paisey, H. Park, L. Cleghorn, A. Parkin, S. Parsons, P. J. Sadler, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 713–719.
- [156] K. Toriumi, M. Yamashita, H. Ito, T. Ito, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *42*, 963–968.

- [157] E. L. Varetti, E. L. Fernández, A. Ben Altabef, *Spectrochim. Acta, Part A* **1991**, *47*, 1767–1774.
- [158] A. S. Ahmed Khair, R. Puteh, A. K. Arof, *Phys. Status Solidi A* **2006**, *203*, 534–543.
- [159] C. P. Rhodes, R. Frech, *Solid States Ionics* **2000**, *136–137*, 1131–1137.
- [160] J. M. Motes, US 4170591, 4pp., *United States Patent* **1979** [*Chem. Abstr.* **1980**, *92*, 146581].
- [161] I. S. Kalashnikova, T. L. Lebedeva, V. N. Perchenko, *Koord Khim.* **1993**, *19*, 559–563; engl. Übersetzung 645–651.
- [162] V. B. Ukrainsev, N. G. Antonov, D. V. Afonin, B. A. Krasnov, V. V. Potekhin, *Zh. Obshch. Khim.* **1998**, *68*, 936–939; engl. Übersetzung 987–990.
- [163] V. B. Ukrainsev, B. A. Krasnov, V. V. Potekhin, *Zh. Obshch. Khim.* **1998**, *68*, 1129–1131; engl. Übersetzung 1183–1185.
- [164] V. B. Ukrainsev, B. A. Krasnov, *Zh. Obshch. Khim.* **2000**, *70*, 1130–1134; engl. Übersetzung 1205–1209.
- [165] V. Pavlenko, V. Kokozyay, O. Babich, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1993**, *48*, 1321–1323.
- [166] K. Skorda, T. C. Stamatou, A. P. Vafiadis, A. T. Lithoxoidou, A. Terzis, S. P. Perlepes, J. Mrozinski, C. P. Raptopoulou, J. C. Plakatouras, E. G. Bakalbassis, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 565–582.
- [167] G. Bergerhof, R. Weber, M. Cieslik, M. Fingerhuth, J. Lindner, H. J. Padberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1592–1598.
- [168] K. Prout, V. S. B. Mtetwa, F. J. C. Rossotti, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1993**, *49*, 73–79.
- [169] R. Sillanpää, J. Jokela, M. R. Sundberg, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *258*, 221–226.
- [170] M. R. Sundberg, R. Kivekas, P. Huovilainen, R. Uggla, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *324*, 212–217.
- [171] P. Comba, T. W. Hambley, M. A. Hitchman, H. Stratemeier, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3903–3911.
- [172] P. Comba, S. M. Luther, O. Maas, H. Pritzkow, A. Vielfort, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2335–2345.
- [173] M. Shmilovits, Y. Diskin-Posner, M. Vinodu, I. Goldberg, *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 855–863.
- [174] B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1172–1176.

- [175] T.-H. Ahn, S.-G. Lee, J. Kim, S.-J. Kim, I.-H. Suh, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1997**, *53*, 1020–1022.
- [176] J. Kaiser, G. Brauer, F. A. Schröder, I. F. Taylor, S. E. Rasmussen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1490–1493.
- [177] K. Al Sarraj, J. Gouteron, S. Jeannin, Y. Jeannin, *New J. Chem.* **1988**, *12*, 107.
- [178] B. F. Hoskins, F. D. Williams, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *9*, 365–388.
- [179] A. El-Toukhy, G. Z. Cai, G. Davies, T. R. Gilbert, K. D. Onan, M. Veidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4596–4605.
- [180] S. Tyagi, B. Hathaway, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2087–2091.
- [181] H. Adams, N. A. Bailey, W. D. Carlisle, D. E. Fenton, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1990**, *46*, 1439–1441.
- [182] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd edition, Elsevier, Amsterdam **1984**.
- [183] G. A. McLachlan, G. D. Fallon, L. Martin, L. Spiccia, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 254–261.
- [184] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, New York **1993**.
- [185] S. Koner, S. Saha, T. Mallah, K.-I. Okamoto, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 840.
- [186] M. Julve, M. Verdaguer, A. Gleizes, M. Philoche-Levisalles, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3808.
- [187] M. Duggan, N. Ray, B. Hathaway, G. Tomlinson, P. Brint, K. Pelin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1342–1348.
- [188] M. Di Vaira, P. L. Orioli, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1968**, *24*, 595–599.
- [189] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd edition, Elsevier, Amsterdam **1984**.
- [190] G. A. McLachlan, G. D. Fallon, L. Martin, L. Spiccia, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 254–261.
- [191] N. Rödel, unveröffentlichte Ergebnisse, *Dissertation*, LMU München.
- [192] A. Hauss, unveröffentlichte Ergebnisse, *Diplomarbeit*, LMU München.
- [193] Y. Agnus, J. P. Gisselbrecht, R. Louis, B. Metz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1494–1496.
- [194] J. T. Maeyer, T. J. Johnson, A. K. Smith, B. D. Borne, R. D. Pike, W. T. Pennington, M. Krawiec, A. L. Rheingold, *Polyhedron* **2003**, *22*, 419–431.
- [195] G. A. Bowmaker, J. V. Hanna, R. D. Hart, P. C. Healy, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2621–2629.
- [196] X. He, C.-Z. Lu, C.-D. Wu, L.-J. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2491–2503.
- [197] M. Wehlan, DE 19736152, A1, 6pp., *Ger. Offen.* **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, *130*, 153800].
- [198] S.-M. Lu, H. Alper, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3558–3561.
- [199] D. Ardura, R. López, T. L. Sordo, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7315–7321.

- [200] L. Vaska, J. W. Di Luzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2784–2785.
- [201] L. Vallarino, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2287–2292.
- [202] M. R. Churchill, J. C. Fettinger, L. A. Buttrey, M. D. Barkan, J. S. Thompson, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 257–266.
- [203] A. Del Pra, G. Canotti, P. Segala, *Cryst. Struct. Commun.* **1979**, *8*, 959.
- [204] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101., verbesserte und stark erweiterte Auflage, *Walter de Gruyter Berlin, New York* **1995**, 1291–1292.
- [205] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101., verbesserte und stark erweiterte Auflage, *Walter de Gruyter Berlin, New York* **1995**, 1568.
- [206] J. Kovács, T. D. Todd, J. H. Reibenspies, F. Joó, D. J. Darensbourg, *Organometallics* **2000**, *19*, 3963–3969.
- [207] T. Shibata, K. Yamashita, H. Ishida, K. Takagi, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1217–1219.
- [208] T. Shibata, K. Yamashita, E. Katayama, K. Takagi, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8661–8667.
- [209] K. Yunlu, F. Basolo, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 221–236.
- [210] F. Neve, M. Ghedini, A. Crispini, *Organometallics* **1992**, *11*, 3324–3327.
- [211] C. J. Davies, I. M. Dodd, M. M. Harding, B. T. Heaton, C. Jacob, J. Ratnam, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 787–792.
- [212] S. F. Hossain, K. M. Nicholas, C. L. Teas, R. E. Davis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 268–269.
- [213] F. Neve, M. Ghedini, G. De Munno, A. Crespini, *Organometallics* **1991**, *10*, 1143–1148.
- [214] F. Neve, M. Ghedini, A. Crispini, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 259–263.
- [215] A. Ceriotti, L. Resconi, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *247*, 345.
- [216] C. Löfberg, R. Grigg, M. A. Whittaker, A. Kepp, A. Derrick, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8023–8027.
- [217] C. T. Eary, D. Clausen, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6899–6902.
- [218] K.-I. Fujita, C. Asai, T. Yamaguchi, F. Hanasaki, R. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4017–4019.
- [219] K.-I. Fujita, T. Fujii, R. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3525–3528.
- [220] K.-I. Fujita, Z. Li, N. Ozeki, R. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2687–2690.
- [221] D. S. Matharu, D. J. Morris, A. M. Kawamoto, G. J. Clarkson, M. Wills, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5489–5491.
- [222] K. Murata, T. Ikariya, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2186–2187.

- [223] K.-I. Fujita, N. Tanino, R. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 109–111.
- [224] S. Ogo, N. Makihara, Y. Kaneko, Y. Watanabe, *Organometallics* **2001**, *20*, 4903–4910.
- [225] T. Suzuki, K. Morita, M. Tsuchida, K. Hiroi, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2361–2363.
- [226] R. Corberán, M. Sanaú, E. Peris, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3974–3979.
- [227] S. Ogo, N. Makihara, Y. Watanabe, *Organometallics* **1999**, *18*, 5470–5474.
- [228] R. Lampeka, R. Bergs, F. de Bobadilla, K. Polborn, S. Mihan, W. Beck, *J. Org. Chem.* **1995**, *491*, 203–214.
- [229] L. Carter, D. L. Davies, J. Fawcett, D. R. Russell, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1123–1128.
- [230] D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, E. Sbrana, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *651*, 52–59.
- [231] A. L. Gott, P. C. McGowan, C. N. Temple, *Dalton Trans.* **2004**, 1841–1845.
- [232] W. Hofmüller, K. Polborn, J. Knizek, H. Nöth, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1903–1911.
- [233] M. Aitali, L. El Firdoussi, A. Karim, A. F. Barrero, M. Quirós, *Acta crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2000**, *56*, 1088–1089.
- [234] D. G. I. Petra, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, A. M. van Loon, J. G. de Vries, H. E. Schoemaker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2335–2341.
- [235] R. Krämer, H. Wanjek, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2421–2427.
- [236] R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 767–778.
- [237] H. Matsuzaka, T. Kamura, K. Ariga, Y. Watanabe, T. Okubo, T. Ishii, M. Yamashita, M. Kondo, S. Kitagawa, *Organometallics* **2000**, *19*, 216–218.
- [238] R. J. Geue, M. B. McDonnell, A. W. H. Mau, A. M. Sargeson, A. C. Willis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 667–669.
- [239] H. Matsuzaka, K. Ariga, H. Kase, T. Kamura, M. Kondo, S. Kitagawa, M. Yamasaki, *Organometallics* **1997**, *16*, 4514–4516.
- [240] H. Amouri, M. N. Rager, F. Cagnol, J. Vaissermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3636–3638; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3748–3750.
- [241] D. P. Smith, E. Baralt, B. Morales, M. M. Olmstead, M. F. Maestre, R. H. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10647–10649.
- [242] R. Krämer, M. Maurus, K. Polborn, K. Sünkel, C. Robl, W. Beck, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1518–1526.
- [243] G. J. Grant, J. P. Lee, M. L. Helm, D. G. VanDerveer, W. T. Pennington, J. L. Harris, L. F. Mehne, D. W. Klinger, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 629–639.

- [244] T. Suzuki, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 2431–2438.
- [245] M. Theron, E. Grobbelaar, W. Purcell, S. S. Basson, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 1457–2463.
- [246] R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 1485–1495.
- [247] S. Oi, S. Fukita, Y. Inoue, *Chem. Commun.* **1998**, 2439–2440.
- [248] T. Nishimura, Y. Yasuhura, T. Hayashi, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5288–5290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5164–5166.
- [249] F. Y. Kwong, H. W. Lee, W. H. Lam, L. Qiu, A. S. C. Chan, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, 17, 1238–1252.
- [250] A. Adepapo, S. A. Benyunes, P. A. Chaloner, C. Claver, P. B. Hitchcock, A. Ruiz, N. Ruiz, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 443, 241–247.
- [251] A. L. Gott, P. C. McGowan, C. N. Temple, *Dalton Trans.* **2004**, 1841–1845.
- [252] F. Läng, F. Breher, D. Stein, H. Grützmacher, *Organometallics* **2005**, 24, 2997–3007.
- [253] S. L. Schiavo, M. Grassi, G. De Munno, F. Nicolò, G. Tresoldi, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 216, 209–216.
- [254] H. B. Jonassen, R. I. Stearns, J. Kenttämaa, D. W. Moore, A. G. Whittaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2586–2587.
- [255] J. Smidt, W. Hafner, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 284.
- [256] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 750–751.
- [257] G. Wilke, B. Bogdanović, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 756.
- [258] J. Powell, B. L. Shaw, *Chem. Commun.* **1966**, 236–237.
- [259] J. Powell, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 583–596.
- [260] M. McPartlin, R. Mason, *Chem. Commun.* **1967**, 1, 16–17.
- [261] S. A. King, D. Van Engen, H. E. Fischer, J. Schwartz, *Organometallics* **1991**, 10, 1195–1197.
- [262] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 10–20; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, 2, 105–115.
- [263] C. A. Tolman, W. C. Seidel, J. D. Druliner, P. J. Domaille, *Organometallics* **1984**, 3, 33–38.
- [264] H. Cherkaoui, M. Soufiaoui, R. Grée, *Tetrahedron* **2001**, 57, 2379–2383.
- [265] W. Ponikvar, P. Mayer, W. Beck, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2002**, 57, 810–818.
- [266] L. A. Oro, M. T. Pinillos, C. Tejel, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2193–2200.

- [267] M. Green, G. J. Parker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 333–343.
- [268] W. Ponikwar, *Dissertation* **2002**, LMU München.
- [269] M. Herberhold, A. Pfeifer, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2919–2929.
- [270] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Dritter Band, 3.*, umgearbeitete Auflage, *Ferdinand Enke Verlag Stuttgart* **1981**, 1950.
- [271] G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 88–90.
- [272] S. A. Bezman, P. H. Bird, A. R. Fraser, J. A. Osborn, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3759–3763.
- [273] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Dritter Band, 3.*, umgearbeitete Auflage, *Ferdinand Enke Verlag Stuttgart* **1981**, 1977.
- [274] P. Serp, M. Hernandez, B. Richard, P. Kalck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2327–2336.
- [275] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.* **1992**, 29, 228.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Geboren: 18.03.1977 in Starnberg
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung, Zivildienst

09/1983 - 07/1987 Volksschule Raisting
09/1987 - 06/1996 Gymnasium Weilheim i. OB, Allgemeine Hochschulreife (Note: 2,0)
10/1996 - 10/1997 Zivildienst im Hans-Sieber-Haus in München, Patientenbetreuung auf der Pflegestation

Studium

11/1998 - 11/2004 Diplomstudiengang der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität, München; Nebenfach Patentrecht
05/2001 Diplom-Vorprüfung (Note: 2,6)
06/2004 - 11/2004 Diplomarbeit im Fachbereich Anorganische Chemie
Titel: „Umsetzungen von Aziridinen mit Halogeno-Komplexen der einwertigen Übergangsmetalle Mn, Re, Au und Rh“ (Note: 1,3)
11/2004 Diplom (Note: 2,2)
01/2005 - 09/2007 Promotion im Fachbereich Anorganische Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität, München
Titel: „Koordinations- und Kupplungs-Reaktionen von Aziridinen mit Übergangsmetallen“

Berufliche Tätigkeiten

06/1998 - 10/1998; 08/1999 Deutsche Post AG, Briefzentrum in Starnberg/Schorn, diverse Aushilfstätigkeiten
12/1999 - 09/2000 Oldenbourg Schulbuchverlag GmbH, München, Archivierung des Buchbestandes
10/2000 - 07/2007 Privater Nachhilfelehrer in den Fächern Chemie, Mathematik und Physik für Schüler und Studenten
08/2001 - 12/2001 Oldenbourg Schulbuchverlag GmbH, München, Logistik
06/2004 - 12/2004 Ludwig-Maximilians-Universität, München, Hilfskraft für das Chemische Grundpraktikum

01/2005 - 09/2007 Ludwig-Maximilians-Universität, München, wissenschaftlicher Mitarbeiter, Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Koordinationschemie, Einlernen von Diplomanden, Betreuung verschiedener Praktika sowie von Bachelor- und Zulassungsarbeiten, Klausurkorrekturen und Prüfungsbeisitz bei Vordiplom-, Bachelor- und Zwischenprüfungen.

Sonstiges

12/1997 - 05/1998 Auslandsaufenthalte in Italien, Brasilien und Tschechien
09/2005 Teilnahme an der GDCh-Tagung 2005 in Düsseldorf
08/2006 Teilnahme an der 1. EuChem 2006 in Budapest

Sprachen: sehr gute Englischkenntnisse in Wort und Schrift
Latinum

EDV: Anwendungsprogramme: MSWord, MSPowerPoint, CorelDraw, ChemDraw, Delta, ORTEP, ResView, Mercury, SciFinder
Betriebssysteme: MSWindows

Hobbies: Vereins-Fußball, Radsport, ausländische und traditionelle Küche, Musik, Lesen, Kino

Publikationen

Zeitschriften

- 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 [Ph₃PauAz]O₃SCF₃ (Az = C₂H₄NH, C₂H₂CHMeNH, C₂H₂CHEtNH, C₂H₂CHPhNH, C₂H₄NBz, C₂H₄NC₂H₄OH).
J. Organomet. Chem. **2005**, 690, 1986-1993.
- J. N. Roedel, R. Bobka, M. Pfister, M. Rieger, B. Neumann, I.-P. Lorenz
Synthesis and Structural Characterization of Bis(aziridine) Cobalt(II), Zinc(II) and Palladium(II) Complexes
Z. Naturforsch. **2007**, 62b, 1095-1101.
- J. N. Roedel, R. Bobka, B. Neumann, B. Weber, P. Mayer, I.-P. Lorenz
Synthesis, Characterization and Structure of Bis- and Tetrakis-Aziridine-Complexes of Nickel(II) and Copper(II)
Z. Anorg. Allg. Chem. **2007**, 633, 1171-1177.
- R. Bobka, J. N. Roedel, B. Neumann, C. Krinninger, P. Mayer, S. Wunderlich, A. Penger and I.-P. Lorenz
Neutral Mono- and Cationic Bis-Aziridine d⁶-Metal Complexes of the type (π-arene)M(Az)Cl₂ and [(π-arene)M(Az)₂Cl]Cl (π-arene/M = η⁶-C₆Me₆/Ru; η⁵-C₅Me₅/Rh, Ir)
Z. Anorg. Allg. Chem. **2007**, 633, 1985-1994.
- R. Bobka, J. N. Roedel, B. Neumann, T. Nigst, I.-P. Lorenz
Spectroscopic and Structural Characterisation of Cationic N-(2-Aminoethyl)aziridine-N,N' Chelate Complexes of Rh(III) and Ir(III)
Polyhedron **2007**, Manuskript eingereicht.

Poster

- **R. Bobka**, I.-P. Lorenz. Neue Aziridin-Komplexe der Übergangsmetalle Rhodium und Iridium. GDCh-Tagung in Düsseldorf 2005.
- **R. Bobka**, I.-P. Lorenz. New Aziridine Complexes of Rh(III), Ir(III), Cu(I) and (II). 1. EuChem in Budapest 2006.
- **R. Bobka**, J. N. Roedel, I.-P. Lorenz. The Coordination Chemistry of Aziridines. Industrietag an der LMU München 2006.