

Anorganische Chemie

**Darstellung und Reaktionen
homoleptischer
Isocyanidkomplexe**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Marco Münder
aus Regensburg

- 2002 -

Dekan: Prof. Dr. V. Leute

Erster Gutachter: Prof. Dr. F. E. Hahn

Zweiter Gutachter: HD. Dr. M. Tamm

Tage der mündlichen Prüfungen:

Tag der Promotion:

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 1998 bis Mai 2002 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster unter der Anleitung von Prof. Dr. F. Ekkehardt Hahn angefertigt.

Mein aufrichtiger Dank gilt meinem Doktorvater und verehrtem Lehrer Herrn Prof. Dr. F. Ekkehardt Hahn, der es mir ermöglichte, unter idealen Voraussetzungen diese wissenschaftliche Arbeit erfolgreich durchzuführen. Sein stetiges motivierendes Interesse an meinem Vorankommen hat wesentlich zum Gelingen der hier vorliegenden Dissertationsschrift beigetragen.

Herrn Dr. Thomas Lügger, der mir stets für Fragen zur Verfügung gestanden hat, danke ich herzlichst für seine vielen Anregungen und die Durchsicht des Manuskripts.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Volker Langenhahn für die zahlreichen anregenden Diskussionen und Frau Dipl. Chem. Michaela Kühn für die Hilfestellung in der Korrekturphase der Dissertationsschrift.

Besondere Dankbarkeit empfinde ich gegenüber allen Kolleginnen und Kollegen des AK Hahn für ihre ständige Hilfsbereitschaft und die sehr gute Arbeitsatmosphäre.

Ferner danke ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Serviceabteilungen und Werkstätten des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie und des Organisch-Chemischen Instituts der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster für ihre kompetente und vor allem freundliche Unterstützung.

Für Nicola, Nina und Nick

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Allgemeine Überlegungen zu den Liganden	6
3. Versuch der Darstellung von 2-Amino-<i>N,N</i>-bis(trimethylsilyl)-phenylisocyanid	8
4. Untersuchungen von 2-Azidophenylisocyanidkomplexen	12
4.1. Synthese von 2-Azidophenylisocyanid	12
4.2. Optimierungsversuche für die Synthese von 2-Azidophenylisocyanid	14
4.3. Komplexe mit Palladium	17
4.3.1. Synthese durch direkte Koordination	17
4.3.2. Synthese von Precursorkomplexen	19
4.3.3. Koordination von Isocyaniden an die Precursorkomplexe	23
5. Untersuchung von 2-Nitrophenylisocyanidkomplexen	29
5.1. Synthese von 2-Nitrophenylisocyanid	29
5.2. 2-Nitrophenylisocyanidkomplexe mit Metallen der VI-Nebengruppe	30
5.2.1. Monoisocyanid- und Monocarbenkomplexe	30
5.2.2. Polyisocyanid- und Polycarbenkomplexe	34
5.3. Komplexe mit Palladium	37
6. Komplexe mit Nickel	39
6.1. Allgemeines über Nickelkomplexe	39
6.2. Versuche mit Nickel(II)	40
6.3. Darstellung und Reaktionen homoleptischer Isocyanidnickel(0)komplexe	41
6.3.1. Darstellung von Nickel(0)isocyanidkomplexen	41
6.3.2. Oxidationsversuche von Nickel(0)isocyanidkomplexen	46
6.3.3. Versuche zur Carbenbildung in Nickel(0)isocyanidkomplexen	52
7. Komplexe mit Ruthenium	55
7.1. Allgemeines über Rutheniumkomplexe	55
7.2. Direkte Synthese aus dem DMSO-Ruthenium(II)chloridkomplex	56
7.3. Synthese über Phosphanprecursorkomplexe	60
7.3.1. Darstellung und Reaktionen des Triphenylphosphankomplexes	61

7.3.2. Darstellung und Reaktionen des Trimethylphosphankomplexes	63
7.3.3. Darstellung und Reaktionen des Dimethylphenylphosphankomplexes	66
7.3.4. Darstellung und Reaktionen des Methylphenylphosphankomplexes	69
8. Zusammenfassung	75
9. Experimenteller Teil	81
9.1. Allgemeine Arbeitstechniken	81
9.2. Abkürzungen	82
9.3. Synthesevorschriften	83
10. Kristallographische Daten	129
11. Literaturverzeichnis	148

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Viele bioanorganische Verbindungen, wie zum Beispiel das Chlorophyll (Mg^{2+}), die Cobalamine des Vitamin B12 (Co^{2+}) und die Häm-Gruppe des Hämoglobins ($Fe^{2+/3+}$) tragen im aktiven Zentrum ein Metallatom, das von einem Tetrapyrrolmakrozyclus chelatisierend koordiniert wird. Diese Komplexe erfüllen jeweils äußerst spezifische Aufgaben bei biologischen Redoxvorgängen, wie zum Beispiel der Photosynthese, der Ribonukleotid-Reduktion und dem Sauerstofftransport im Blut.^[1] Werden in den Fünfringen derartiger Tetrapyrrolmakrocyclen (Abbildung 1.1 **A**) die Atome **1** und **3** durch Stickstoff- und **2** durch Kohlenstoffatome ersetzt, gelangt man zu einem Tetraimidazol-2-ylidenmakrocyclus (Abbildung 1.1 **B**). Dieser wird in Anlehnung an Kronenether im Rahmen der vorliegenden Arbeit als 'Carbakrone' bezeichnet. Es handelt sich hierbei um einen Liganden der ausschließlich Kohlenstoffdonoratomen besitzt, genauer um ein chelatisierendes Tetracarben. Derartige Komplexe lassen sich auch als metallorganische Porphyrinanaloga bezeichnen, über deren Eigenschaften bislang nur spekuliert werden kann. Von Komplexen mit chelatisierend gebundenen Tetracarbenliganden werden eine Vielzahl von Strukturmotiven erwartet, wodurch die Möglichkeiten und Einsatzbereiche dieser Komplexverbindungen äußerst vielseitig sein sollten. Auch ein Vergleich mit den verschiedenen bekannten biologischen Tetrapyrrolsystemen wäre interessant.

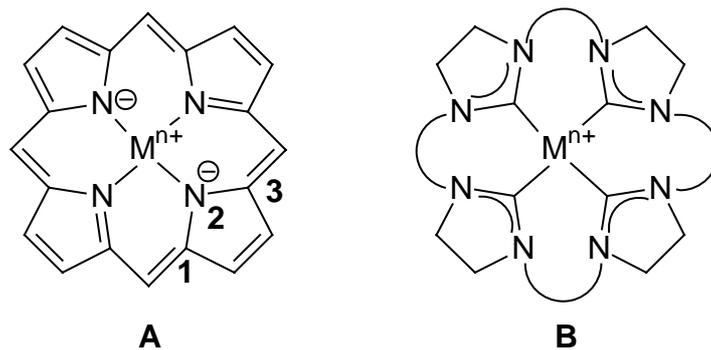


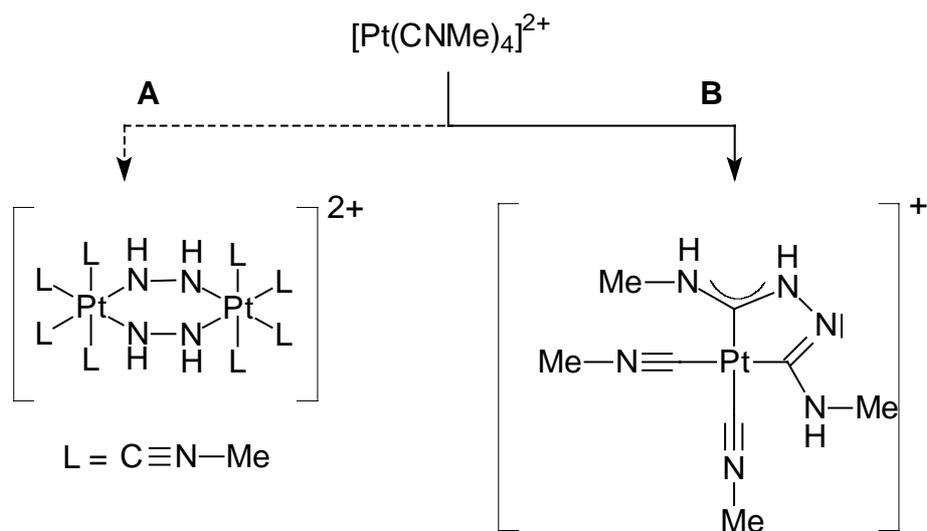
Abbildung 1.1. Metalloporphyrinkomplex **A**, 'Carbakrone' **B**.

Da freie Carbene sehr eine reaktive Spezies sind, erscheint eine Templatsynthese am erfolgversprechendsten bei der Darstellung einer 'Carbakrone'. Hierzu müssen vier koordinierte Carbenliganden über die Stickstoffatome verknüpft werden.

Es gibt mehrere Möglichkeiten den dazu notwendigen Tetracarbenkomplex darzustellen. Er kann durch Koordination von vier freien Carbenen an ein Metallzentrum

erzeugt werden. Das dabei auftretende Problem ist die Verbrückung, da alle bisher darstellbaren freien N,N-heterocyclischen Carbene an den Stickstoffatomen bereits substituiert sind und somit nicht mehr in einem nachfolgenden Reaktionsschritt darüber verbrückt werden können.

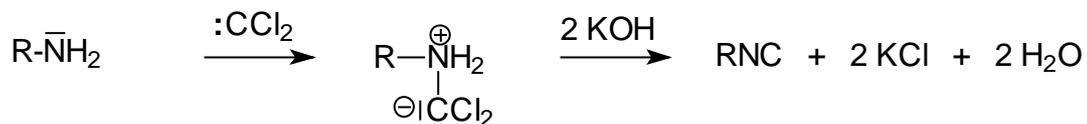
Ein anderer Zugang zu Komplexen mit N,N-heterocyclischen Carbenliganden, bei denen die Stickstoffatome noch nicht substituiert sind, ist der nucleophile Angriff einesamins an ein koordiniertes Isocyanid, wodurch es zur Carbenbildung am Metallzentrum kommt. Diese Reaktion wurde bereits 1915 unwissentlich von Tschugajeff und Skanawy^[2] durchgeführt, als sie Tetra(methylisocyanid)platin(II) mit Hydrazin behandelten. Fälschlicherweise wurde damals der daraus resultierenden Verbindung eine zweikernige Molekülstruktur mit sechsfach koordiniertem Platin zugeschrieben. Tatsächlich wurde das durch Koordination aktivierte Methylisocyanid jedoch nucleophil angegriffen und so der erste Carbenkomplex dargestellt (Schema 1.1).



Schema 1.1. Schematische Darstellung der Reaktion von Tetra(methylisocyanid)platin(II)chlorid mit Hydrazin: **A)** nach Tschugajeff et al.^[2] 1915, **B)** aufgeklärte Reaktion^[3].

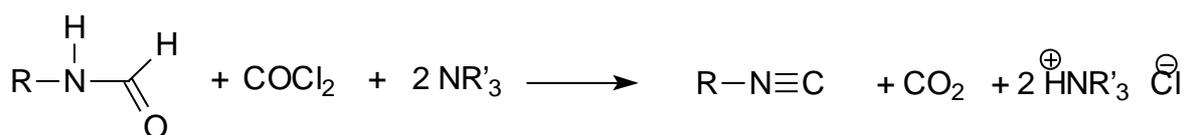
Auf diese Weise ist es möglich N,N-heterocyclische Carbenliganden zu synthetisieren, die an den Stickstoffatomen jeweils ein Proton tragen (NH,NH-Carbenliganden). Derartige am Metall darstellbare Liganden können durch Deprotonierung und Alkylierung an den Stickstoffatomen substituiert werden. Bei Komplexen, die durch Koordination freier Carbenen dargestellt wurden, ist das nicht möglich. Es muss also gelingen, einen homoleptischen Isocyanidkomplex darzustellen. Durch einen nachfolgenden nucleophilen Angriff einesamins gelangt man zu NH,NH-Carbenkomplexen, die anschließend zu einem Makrocyclus verbrückt werden können.

Obwohl die ersten Synthesen von Isocyaniden bereits vor über 100 Jahren durchgeführt wurden, fanden Isocyanide lange Zeit fast keine Beachtung. 1867 synthetisierte A. Gautier^[4] aus Silbercyanid und Ethyljodid das erste Isocyanid (Schema 1.2). Durch Bindung des freien Elektronenpaares des Kohlenstoffatoms an das Silberion ist ein nucleophiler Angriff am Stickstoffatom möglich. Die Ausbeuten dieser Reaktion waren stark vom Metall und den verwendeten Alkylhalogeniden abhängig und es stellte ein großes Problem dar, das Produkt cyanidfrei zu erhalten. Fast zur gleichen Zeit entwickelte A. W. Hoffmann eine weitere Methode^[5], bei der in situ gebildetes Dichlormethylen sich aufgrund seiner Oktettlücke an das Stickstoffatom primärer Amine anlagert (Schema 1.2). Auch dieses Verfahren eignete sich nicht, um größere Mengen an Isocyaniden zu erzeugen, so dass die Chemie der Isocyanide und ihrer Komplexe vorerst wenig Beachtung fand.



Schema 1.2. Erste Isocyanidsynthesen nach A. Gautier und nach A. W. Hoffmann.

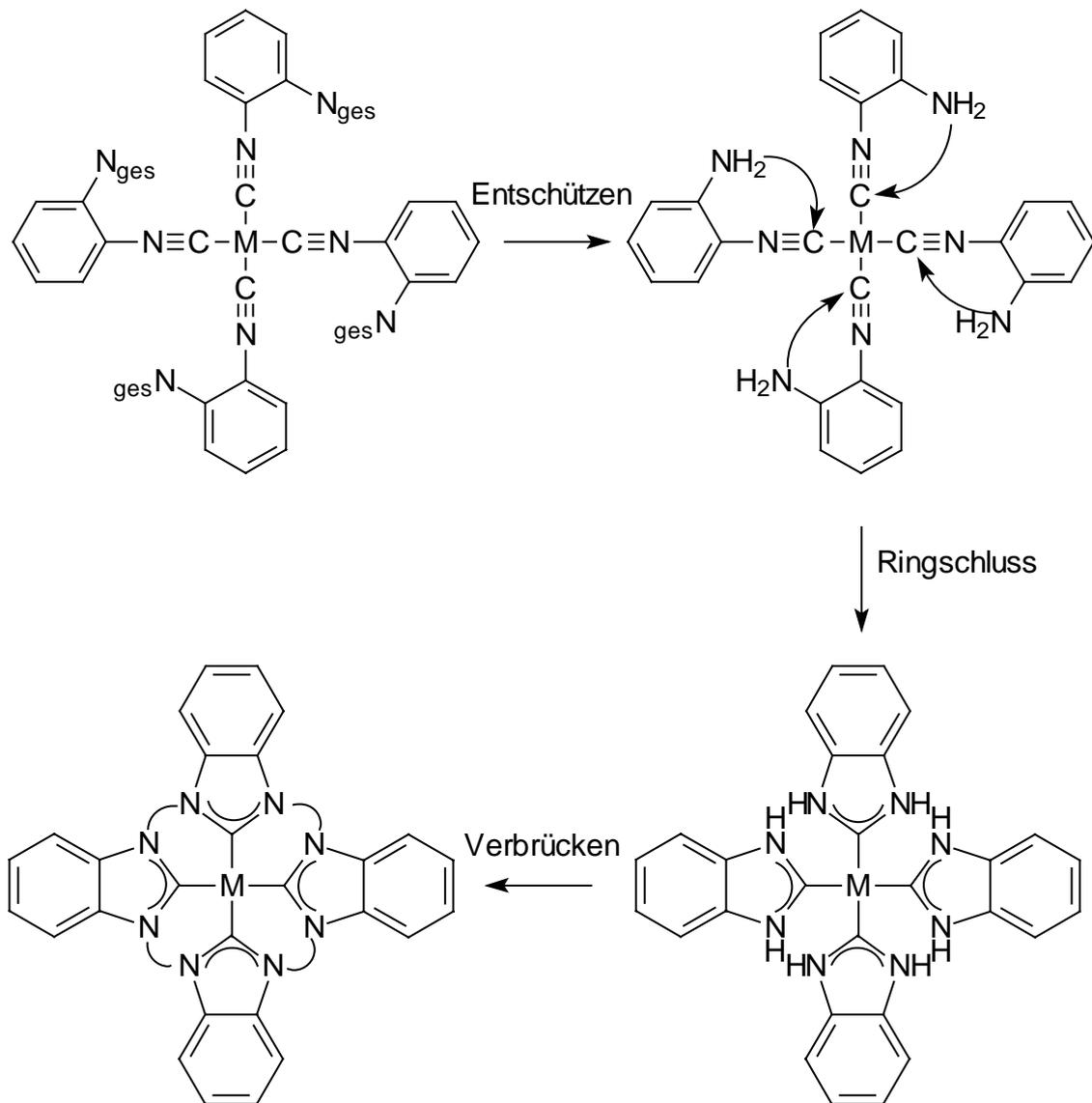
Erst die Isocyanidsynthese nach I. Ugi^[6] ermöglichte der Isocyanidchemie 1965 den Durchbruch. Bei dieser Synthesemethode werden Formamidfunktionen mit Phosgen, später auch mit Di- oder Triphosgen dehydratisiert (Schema 1.3). Damit waren Isocyanide zum ersten mal auf einfachem Wege und in guten Ausbeuten darstellbar. Seitdem stieg dementsprechend auch die Zahl der untersuchten organischen und metallorganischen Verbindungen auf eine heute kaum noch zu überschauende Vielfalt an.^[7]



Schema 1.3. Isocyanidsynthese nach I. Ugi.

Um über eine Templatsynthese zur 'Carbakrone' zu gelangen, müssen die nach Ugi dargestellten Isocyanide an ein Metall koordiniert werden, das eine quadratisch-

planare Anordnung von vier Isocyanidliganden erlaubt. Nach der Koordination der Isocyanide werden diese durch nucleophilen Angriff zu unsubstituierten, N,N-heterocyclischen Carbenen umgesetzt (Schema 1.4). Findet dieser Angriff intramolekular statt und kommt es beim Ringschluss zur Ausbildung eines delokalisierten π -Systems im heterocyclischen Fünfring, so tritt eine verstärkte Ringbildungstendenz auf. *Ortho*-funktionalisierte, aromatische Isocyanide sind somit besonders gut zur Carbenbildung durch intramolekularen Ringschluss geeignet.

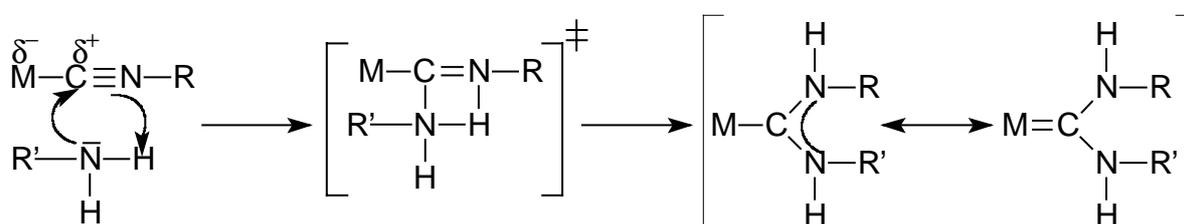


Schema 1.4. Darstellung der 'Carbakrone' mittels Templatsynthese.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung von ebenen homoleptischen Übergangsmetallkomplexen mit aromatischen Isocyanidliganden, die in *ortho*-Position über eine geschützte Aminofunktion verfügen. Anschließend sollen, durch Entschützung der Aminofunktion, die aromatischen Isocyanidliganden intramolekular zu 2,3-Dihydro-1*H*-benzimidazol-2-ylidenen cyclisiert und dadurch einen homoleptischen Carbenkomplex erzeugt werden. Durch verbrückende Alkylierung der Fünfringe über die Stickstoffatome sollte es möglich sein, daraus die 'Carbakrone' darzustellen (Schema 1.4). Der große Forschungsbedarf auf dem Gebiet der Übergangsmetallkomplexe mit aromatischen Isocyanid- und N,N-heterocyclischen Carbenliganden wird durch die relativ geringe Zahl von veröffentlichten Kristallstrukturen dokumentiert. Homoleptische Komplexe mit aromatischen Isocyanidliganden sind bisher 28 mal, mit Carbenliganden sogar erst zweimal strukturell charakterisiert worden. Komplexe mit benzanellierten, unsubstituierten, N,N-heterocyclischen Carbenliganden sind bislang noch völlig unbekannt (Datenbank der International Union of Crystallography der Cambridge Structural Database, Stand 05/2002^[8]).

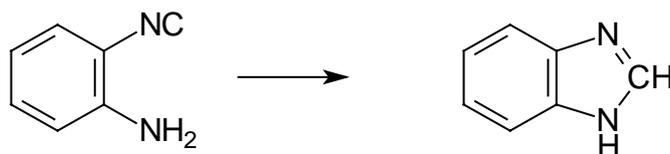
2. Allgemeine Überlegungen zu den Liganden

Der erfolgversprechendste Weg zur Darstellung eines am Stickstoffatom unsubstituierten, N,N-heterocyclischen Carbenliganden am Metallzentrum ist der nucleophile Angriff einer Stickstoffbase an einen koordinierten Isocyanidliganden. Hierbei wird das Isocyanidkohlenstoffatom zunächst durch Koordination an ein Metall aktiviert. Anschließend erfolgt der Angriff durch die Stickstoffbase mit formalem 1,3-H-Shift von der Base zum Isocyanidstickstoffatom (Schema 2.1). Diese Reaktion führten bereits Tschugajeff et al. 1915 durch.^[2]



Schema 2.1. Angriff einer Stickstoffbase auf den Isocyanidkohlenstoff mit formalem 1,3-H-Shift.

Um durch nucleophile Addition einen Carbenliganden zu generieren, aus dem durch Verbrückung ein Tetraimidazol-2-ylidenkomplex (Abbildung 1.1 B) gebildet werden kann, muss sich das Nucleophil an einem zu der Isocyanidfunktion β -ständigen Kohlenstoffatom befinden. Weiterhin ist eine Ausrichtung der Aminofunktion auf die Isocyanidfunktion vorteilhaft. Somit ergeben sich zwei mögliche Zielmoleküle: das aliphatische 2-Aminoethylisocyanid oder das aromatische 2-Aminophenylisocyanid. Im 2-Aminoethylisocyanid sind die Isocyanid- und die Aminofunktion zwar benachbart, es liegt jedoch keine Ausrichtung der beiden Gruppen aufeinander vor. Es muss, wie auch das 2-Hydroxyethylisocyanid, zuerst durch Koordination an ein Metall für den Ringschluss aktiviert werden.^[9] Beim 2-Aminophenylisocyanid sind die beiden funktionellen Gruppen zwar auch nicht aufeinander ausgerichtet, aber das sich durch den Ringschluss bildende aromatische System im Fünfring erhöht die Bereitschaft zum Ringschluss. Damit ist 2-Aminophenylisocyanid der ideale Ligand für die Darstellung der benzanellierten 'Carbakrone'. Die Tendenz zum intramolekularen Ringschluss im 2-Aminophenylisocyanid ist jedoch so groß, dass er bereits ohne Aktivierung durch ein Metall stattfindet. Daher kann nur das Produkt des Ringschlusses, das thermodynamisch günstigere 1H-Benzimidazol, isoliert werden (Schema 2.2).

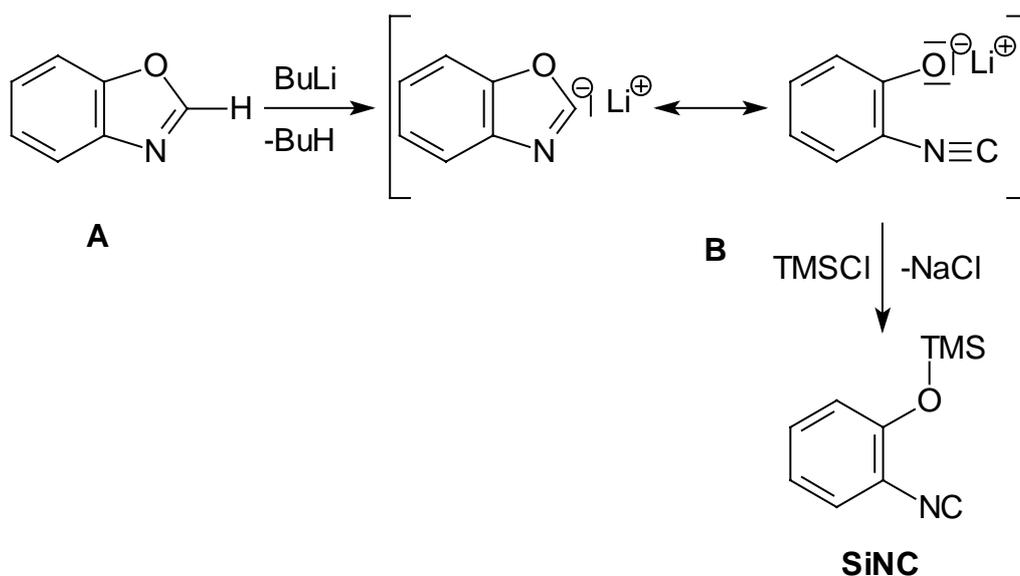


Schema 2.2. Spontane Reaktion von 2-Aminophenylisocyanid zum 1*H*-Benzimidazol bei Normalbedingungen.

Dieses experimentelle Ergebnis wird auch durch semiempirische Berechnungen bestätigt. Die Berechnungen wurden mit dem MOPAC Programm (Version 6)^[10] unter Benutzung der AM1 Methode^[11] durchgeführt (Reaktionsenthalpie der Reaktion in Schema 2.2: -93.51 kJ/mol).^[12] Die Aminofunktion darf also erst nach der Koordination des Isocyanids an ein Metall generiert werden. Hierfür kommen verschiedene Schutzgruppen in Frage, deren Vor- und Nachteile in den folgenden Kapiteln erörtert werden. Durch Experimente mit einfachen unfunktionalisierten, aromatischen Isocyaniden als Modellverbindungen für die schwer darstellbaren geschützten 2-Aminophenylisocyanide, soll die Fähigkeit bestimmter Metalle als Zentralatome für homoleptische, quadratisch-planare Isocyanidkomplexe zu agieren, untersucht werden.

3. Versuch der Darstellung von 2-Amino-*N,N*-bis(trimethylsilyl)phenylisocyanid

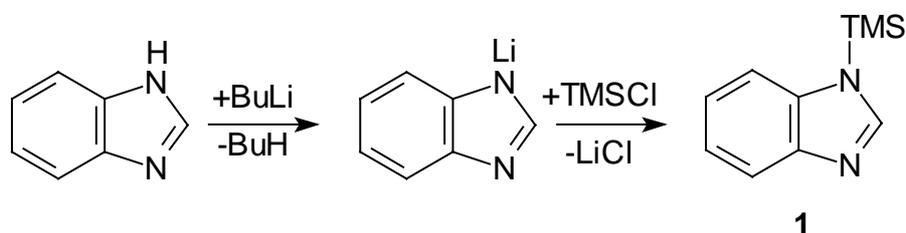
Aus der Literatur sind bereits Carbenkomplexe bekannt, die durch nucleophilen Angriff an eine Isocyanidfunktion dargestellt wurden.^[13] Durch nucleophilen Angriff einer Hydroxyfunktion an eine durch Metallkoordination aktivierte Isocyanidfunktion und anschließenden intramolekularen Ringschluss entstehen Benzoxazol-2-ylidenkomplexe (N,O-Carbenkomplexe). Die entsprechenden hydroxyfunktionalisierten, geschützten Isocyanide werden dabei durch Ringöffnung von Benzoxazol erhalten. Dabei wird Benzoxazol **A** mit Butyllithium deprotoniert, wobei sich ein Gleichgewicht **B** zwischen dem Carbanion und dem Phenolat einstellt (Schema 3.1). Das entstehende Carbanion wird *in situ* mit Trimethylsilylchlorid umgesetzt, wobei 2-Trimethylsilyloxyphenylisocyanid **SiNC** entsteht.^[13,14]



Schema 3.1. Darstellung von **SiNC**.

Daraus dargestellte N,O-Carbenkomplexe sind bereits bekannt und gut untersucht.^[13,15] Die Synthese dieses Liganden **SiNC** gelingt einfach und schnell und die Schutzgruppe erweist sich als ausreichend stabil, um bei Komplexierungsversuchen in den gängigen Lösungsmitteln nicht abgespalten zu werden. Mit methanolischer Kaliumfluorid Lösung gelingt die quantitative Abspaltung der Schutzgruppe, und der Ringschluss zum N,O-Carbenkomplex findet statt.

Die Darstellung von NH,NH-Carbenkomplexen wird dementsprechend aus dem 1*H*-Benzimidazol versucht. Diese Verbindung muss doppelt deprotoniert werden, da sie im Gegensatz zu Benzoxazol ein weiteres Proton am Stickstoff trägt. Das 1*H*-Benzimidazol wird dazu zuerst mit einer äquimolaren Menge Butyllithium und Trimethylchlorsilan umgesetzt. Es erfolgt eine destillative Reinigung unter Vakuum und erhöhter Temperatur, bei der man 1-Trimethylsilyl-1*H*-benzimidazol **1** als unter Normalbedingungen farbloses, luftempfindliches Pulver erhält (Schema 3.2). Auf diese Weise gereinigtes **1** wird anschließend in der ringöffnenden Isocyanidsynthese eingesetzt. In Analogie zur Synthese von **SiNC** aus Benzoxazol^[16] sollte sich hierbei das doppelt Trimethylsilyl geschützte 2-Aminophenylisocyanid darstellen lassen.



Schema 3.2. Darstellung von 1-Trimethylsilyl-1*H*-benzimidazol **1**.

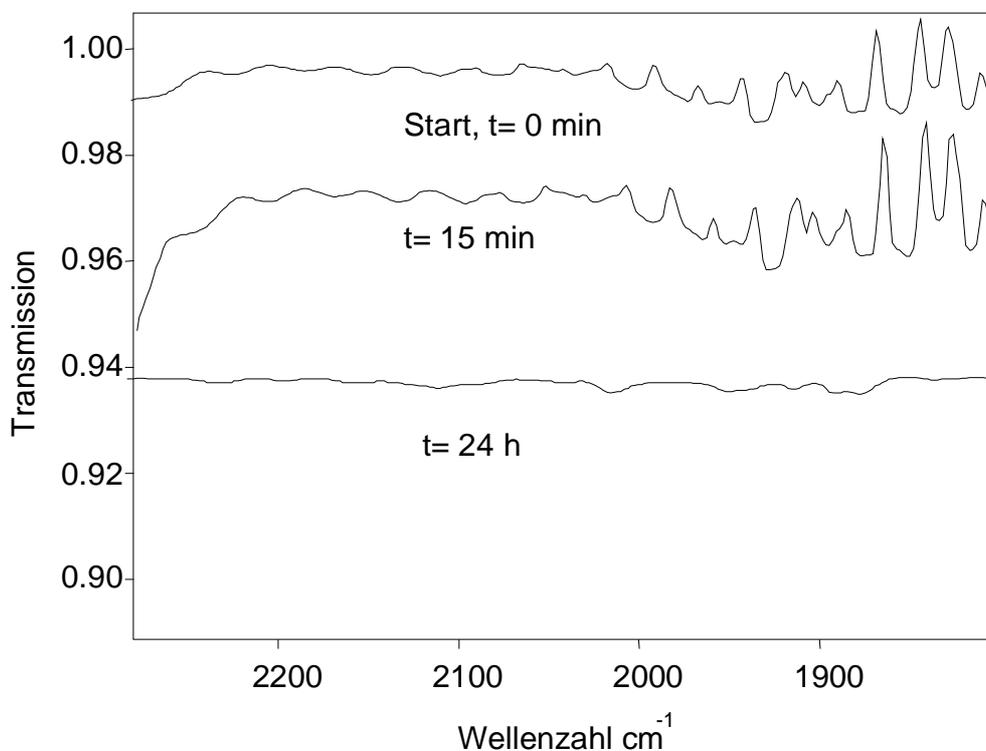


Abbildung 3.1. IR-Spektren der Umsetzung von **1** mit Butyllithium und Trimethylchlorsilan in Hexan.

Bei der Reaktion von Benzoxazol mit Butyllithium und Trimethylchlorsilan kommt es, wie oben beschrieben zur Bildung von **SiNC**. Diese Reaktion kann gut verfolgt werden, da die CN-Streckschwingung der Isocyanidfunktion im IR-Spektrum ein sehr intensives, scharfes Signal liefert. Bei **1** kann nach Behandlung mit Butyllithium und Trimethylsilylchlorid im IR-Spektrum, auch bei längeren Reaktionszeiten, keine CN-Resonanz (bei etwa 2100 cm^{-1} [17]) beobachtet werden (Abbildung 3.1), woraus folgt, dass keine Ringöffnung stattgefunden hat. Es gelingt Einkristalle des Reaktionsproduktes zu erhalten (Abbildung 3.2).

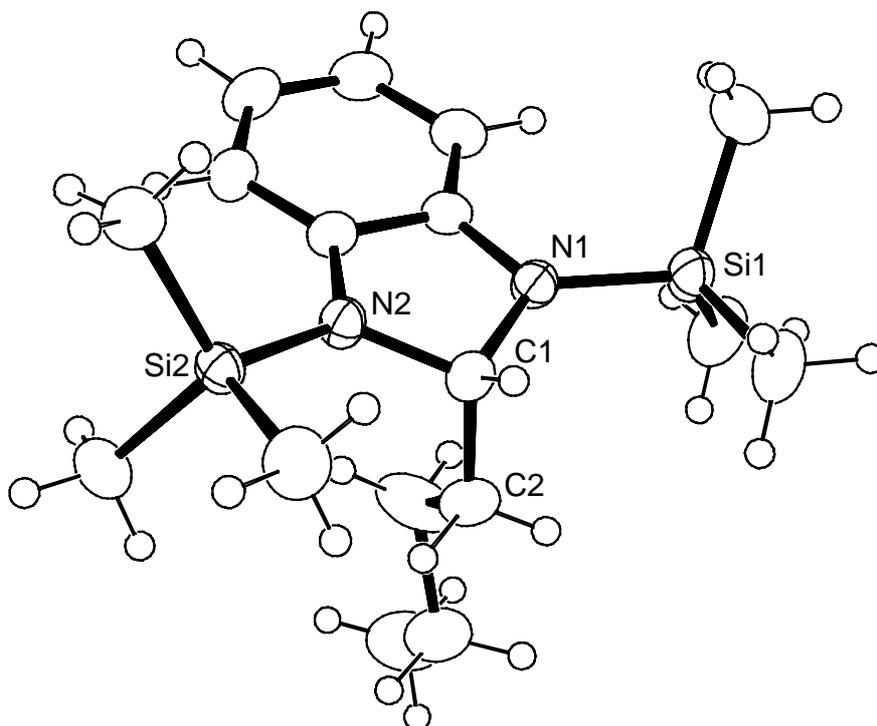
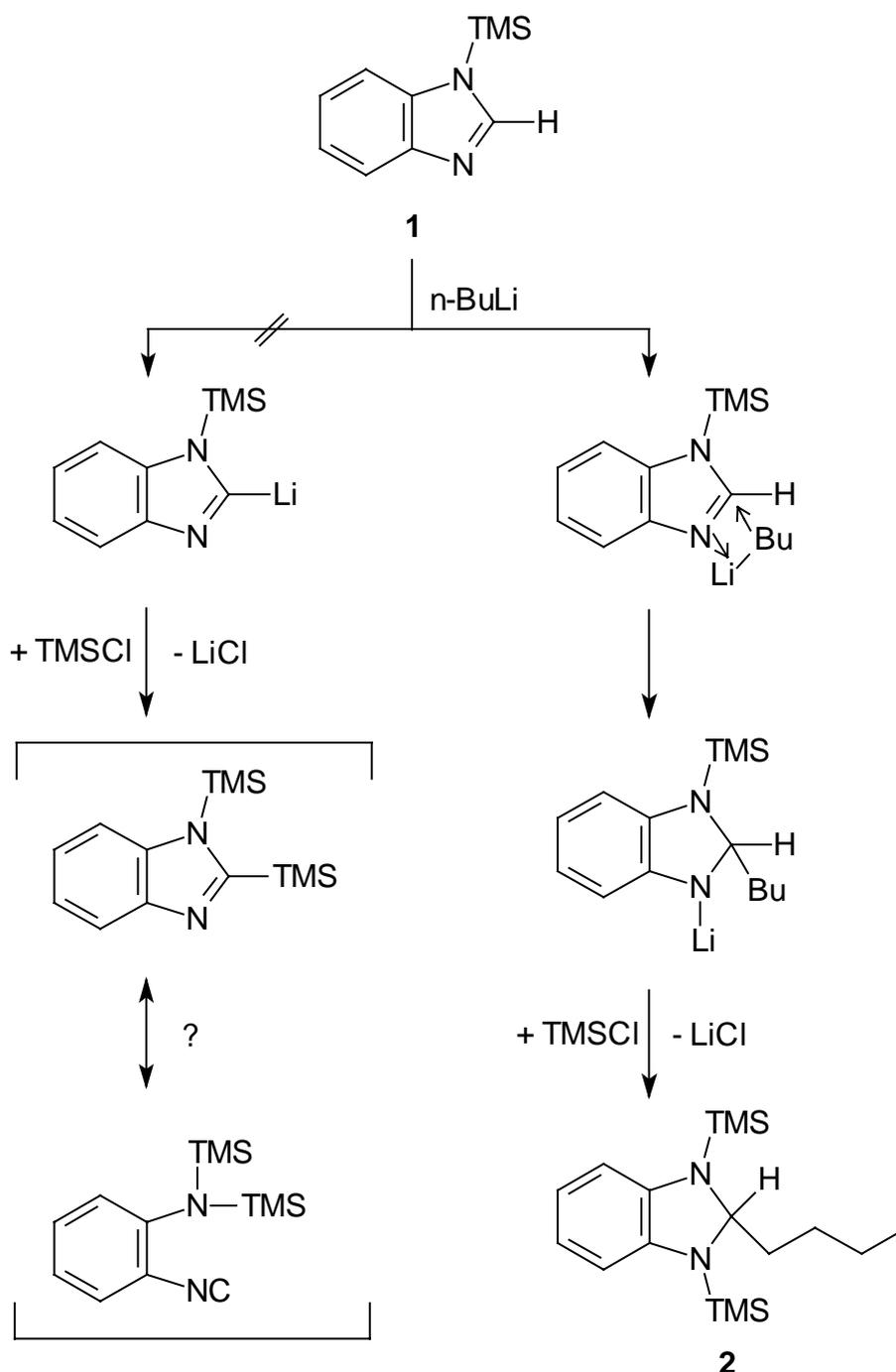


Abbildung 3.2. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von 2-Butyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-2,3-dihydro-1*H*-benzimidazol **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si1-N1 1.7431(13), Si2-N2 1.7457(13), N1-C1 1.487(2), N2-C1 1.480(2), C1-C2 1.515(3), Si1-N1-C1 126.36(12), Si2-N2-C1 125.94(12), N1-C1-N2 102.89(15), N1-C1-C2 112.7(2), N2-C1-C2 112.6(2).

Bei der Reaktion entsteht 2-Butyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-2,3-dihydro-1*H*-benzimidazol **2**. Die Reaktion von **1** mit Butyllithium und Trimethylsilylchlorid unterscheidet sich somit klar von der des Benzoxazols. Es findet keine Deprotonierung des Kohlenstoffatoms statt, sondern es kommt zu einer elektrophilen Addition des Butyllithiums an die Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Bei der Zugabe von Trimethylsilylchlorid wird die Trimethylsilylfunktion an das Stickstoffatom addiert und Lithiumchlorid fällt aus (Schema 3.3).



Schema 3.3. Erwarteter und beobachteter Reaktionsweg der Umsetzung von **1** mit *n*-Buthyllithium und Trimethylsilylchlorid.

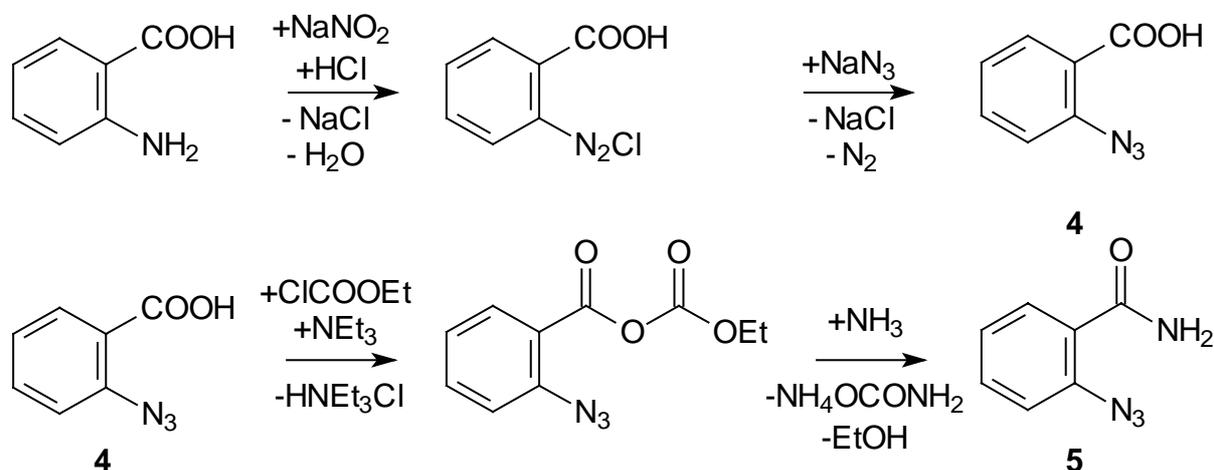
Es muss festgestellt werden, dass der Zugang zu geschützten 2-Aminophenylisocyanidverbindungen nicht auf dieselbe Weise möglich ist, wie dies bei den geschützten 2-Hydroxyphenylisocyaniden der Fall ist. Offensichtlich spielt eine Vielzahl von Faktoren bei der Ringöffnung eine Rolle. Weitere Versuche auf diese Weise zu geschützten 2-Aminophenylisocyaniden zu gelangen, sind Gegenstand der aktuellen Forschung.

4. Untersuchungen von 2-Azidophenylisocyanidkomplexen

4.1. Synthese von 2-Azidophenylisocyanid

Die Darstellung eines doppelt Trimethylsilyl geschützten 2-Aminophenylisocyanids gelingt nicht durch Silylierung und Ringöffnung des 1-Trimethylsilyl-1*H*-benzimidazols **1**. Als alternative Schutzgruppe für die Aminofunktion wurde daher anstelle der Silylgruppen die Azidofunktion gewählt, da sie sich unter sehr milden Bedingungen (Phosphan / H^+ / H_2O) wieder in die Aminofunktion überführen lässt. Nachteile von 2-Azidophenylisocyanid **3** sind jedoch seine Lichtempfindlichkeit und die geringe Ausbeute bei der aufwändigen Synthese.

Die Darstellung erfolgt ausgehend von der Anthranilsäure, wobei zuerst deren Aminofunktion diazotiert^[18,19] und anschließend die eingeführte Diazoniumgruppe gegen eine Azidofunktion ausgetauscht wird.^[20,21,22] Die Säurefunktion der daraus resultierenden 2-Azidobenzoessäure **4** wird zuerst mit Chlorameisensäureethylester aktiviert, so dass das intermediär entstehende 2-Azidobenzoessäure(ameisensäureethylester)anhydrid anschließend fast quantitativ mit Ammoniak zum korrespondierenden Amid **5** umgesetzt werden kann (Schema 4.1).

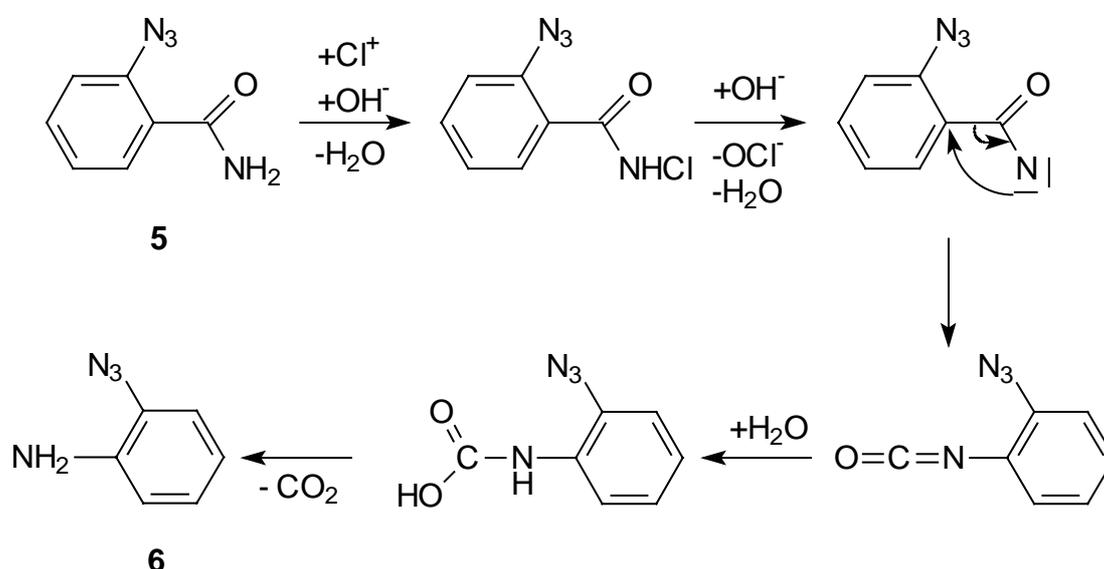


Schema 4.1. Reaktion von Anthranilsäure zu 2-Azidobenzoessäureamid **5**.

Der sich anschließende Hofmannsche Säureamidabbau^[23] ist der Schritt mit der geringsten Ausbeute in der gesamten Synthese (Schema 4.2). Die Ausbeuten bei dieser Reaktion schwanken zwischen 10 % und 50 %. Dabei hat sich gezeigt, dass es äußerst wichtig ist, die Hypochloridlösung frisch zuzubereiten. Versuche mit kommerziell erhältlichen Lösungen ergeben Ausbeuten von weniger als 5 %, mit frisch

zubereiteter Calciumhypochloridlösung von nur knapp 10 %. Auch mit der in der Literatur angegebenen Natriumhypobromidlösung^[24] können keine nennenswerten Verbesserungen erreicht werden. Die Ausbeute kann durch das Verhältnis von Edukt zu Hypochloridlösung sowie Reaktionsdauer und -temperatur beeinflusst werden. Die besten Ergebnisse werden bei folgender Vorgehensweise erreicht:

Unter Eiskühlung wird eine frisch bereitete 2.2 M Natriumhypochloridlösung im Überschuss zu der Suspension von **5** gegeben. Nach Reaktion bei Raumtemperatur für 12 Stunden wird die Mischung für 30 Minuten auf 60°C erwärmt. Beim Versetzen der Reaktionsmischung mit Ammoniumchlorid erhält man 2-Azidoanilin **6** in Form eines hellbraunen Feststoffs (Schema 4.2).

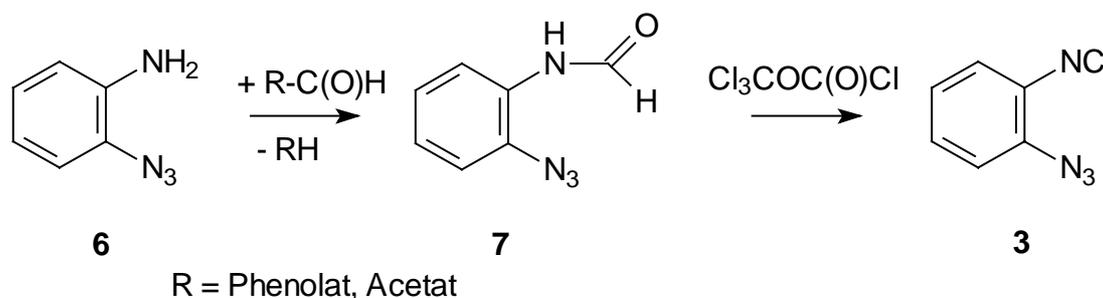


Schema 4.2. Hofmannscher Säureamidabbau zum 2-Azidoanilin **6**.

Für die sich anschließende Amidbildung gibt es verschiedene Verfahren. Mit dem leicht darstellbaren Ameisensäure-Essigsäureanhydrid^[24,25] erreicht man gute Ausbeuten von etwa 80 %. Arbeitet man mit Phenylformiat liegt die Ausbeuten über 90 %, allerdings ist Phenylformiat deutlich schwieriger zu synthetisieren und teurer.

Der letzte Schritt, die formale Entwässerung des N-Formamido-2-azidoanilin **7**, kann auf verschiedene Weisen erfolgen.^[6,26] Besonders bewährt hat sich der Einsatz von Phosgen als Dehydratisierungsmittel in Gegenwart tertiärer Amine.^[6,27,28] In der Regel erhält man mit Phosgen höhere Ausbeuten als mit anderen Dehydratisierungsmitteln, wie zum Beispiel PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 oder Kochen in Octan.^[6] Wegen der Geruchslosigkeit für viele Menschen, seiner extremen Giftigkeit und dem gasförmigen

Aggregatzustand unter Normalbedingungen wird Phosgen im Labor fast nicht mehr benutzt. Man setzt heute das wesentlich besser zu handhabende Diphosgen (Chlorameisensäuretrichlormethylester) ein (Schema 4.3). Es konnte zudem gezeigt werden, dass mit Diphosgen sogar noch höhere Ausbeuten erhalten werden können als mit Phosgen.^[29]



Schema 4.3. Darstellung von 2-Azidophenylisocyanid **3**.

4.2. Optimierungsversuche für die Synthese von 2-Azidophenylisocyanid

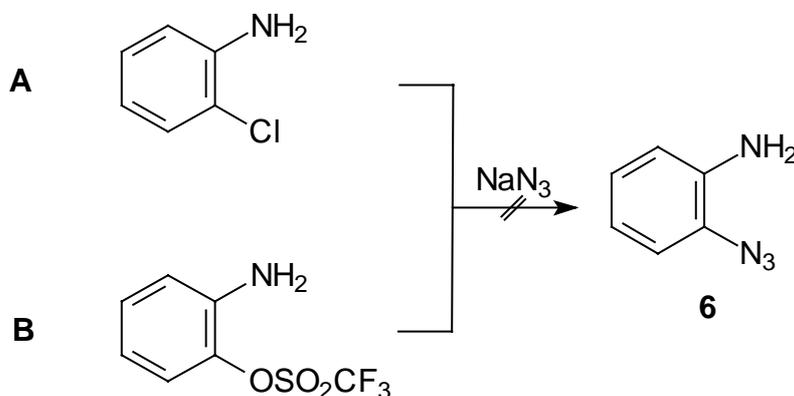
Der Reaktionsschritt mit der geringsten Ausbeute bei der Synthese von **3** ist der Säureamidabbau nach Hofmann. Die Ausbeuten bei diesem Syntheseschritt liegen zwischen 10 % und 50 %, während bei allen anderen Syntheseschritten die Ausbeuten bei 80% bis 90% liegen. Somit ergeben sich Gesamtausbeuten zwischen 8 % und 38 %. Deshalb wurde versucht eine alternative Synthese mit einer höheren Gesamtausbeute zu **3** zu finden. Es gibt zwei mögliche Verbindungen, in der oben beschriebenen Reaktionssequenz, die zwischen dem Hofmannschen Säureamidabbau an **5** und **3** liegen und zu denen ein direkter Zugang gesucht wird. Es wäre wünschenswert, **6** oder **7** direkt auf einem anderen Weg zu synthetisieren.

Bekannt ist eine Synthese von **3** aus 2-Nitroanilin deren Gesamtausbeute aber nur bei 16 % liegt.^[30] Als erfolglos wird auch die Ringöffnung von Benzotriazolderivaten beschrieben.^[24]

Es wurden daher Versuche zur Darstellung von **6** durch Halogen-Azid-Substitution an Chlor- und Bromanilin durchgeführt. Zuerst die direkte Substitution mit Natriumazid an 2-Chloranilin, auch im Überschuss, durchgeführt.^[31] Sie verlief erfolglos (Schema 4.4 A).

Dies entspricht dem allgemeinen Trend, dass Substitutionen an Aromaten äußerst selten in guten Ausbeuten durchführbar sind. Sie verlaufen über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus. Die Tatsache, dass dabei eine negative Ladung auf

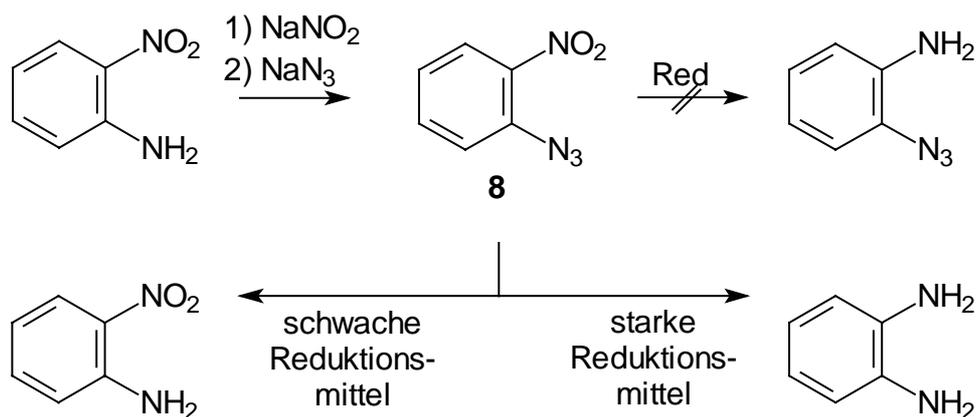
dem Benzolring stabilisiert werden muss, übt einen negativen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Diese wird durch Elektronen ziehende Substituenten (z. B. $-\text{NO}_2$) erhöht, durch Elektronen schiebende Substituenten (z. B. $-\text{NH}_2$) erniedrigt.



Schema 4.4. Syntheseversuche von 2-Azidoanilin **6** durch Substitution.

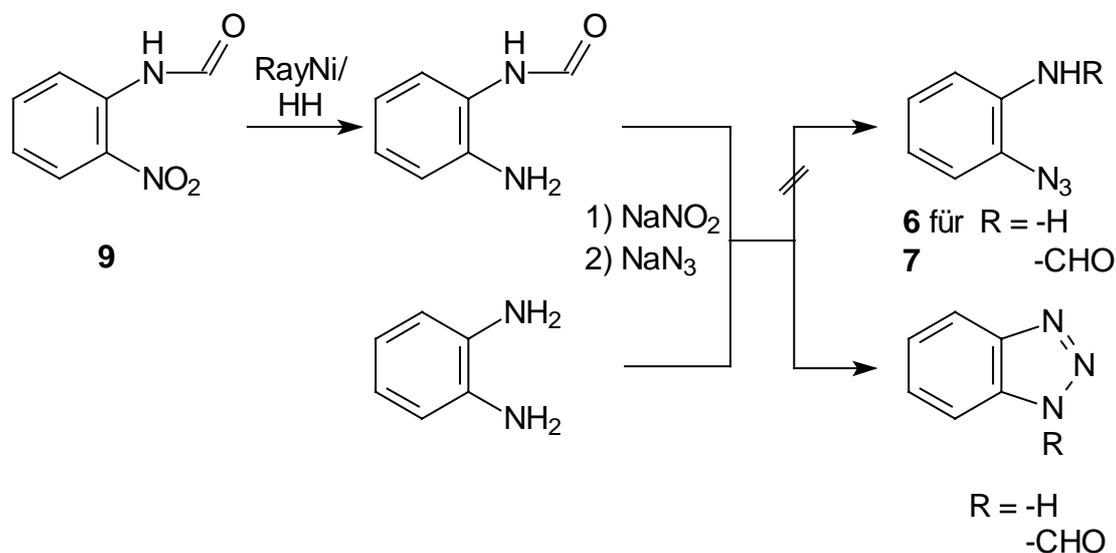
Ein die Ausbeute bestimmender Faktor bei Substitutionen am Aromaten ist die Fähigkeit des Substituenten als Abgangsgruppe zu fungieren, daher wurde zur Verbesserung der Reaktivität eine Sulfonylgruppe eingeführt (Schema 4.4 **B**). Durch die bessere Abgangsgruppe und den stärker Elektronen ziehenden Substituenten sollte eine Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung des gewünschten Produktes **6** stattfinden.^[31] Die Reaktionen wurden mit und ohne Katalysatoren (CuBr_2 , PTC) durchgeführt, wobei jedoch in keinem der Fälle ein Produkt isoliert werden konnte. Offensichtlich wirkt die Aminofunktion so stark deaktivierend für die nucleophile *ipso*-Substitution, dass **6**, auch durch Einführung der deutlich besseren Abgangsgruppe, auf diese Weise nicht darstellbar ist.

Vom 2-Nitroanilin ausgehend kann durch Diazotierung und Azidaustausch die Azidofunktion eingeführt werden. Man erhält 1-Nitro-2-azidobenzol **8** (Schema 4.5). Es gelingt nicht, in Anwesenheit einer Azidogruppe ausschließlich die Nitrogruppe zu reduzieren. Schon beim Einsatz von milden Reduktionsmitteln, wie zum Beispiel Hydrazinhydrat oder Aktivkohle / Hydrazinhydrat, erhält man das Nitroanilin, bei stärkeren Reduktionsmitteln wie Raney Nickel / Hydrazinhydrat oder Zink / Salzsäure das *ortho*-Phenylendiamin (Schema 4.5).



Schema 4.5. Darstellung von **8** und Umsetzung mit Reduktionsmitteln verschiedener Stärke.

Bei dem Versuch, direkt eine Azidofunktion in das *ortho*-Phenylendiamin mit einem halben Äquivalent Natriumnitrit und Natriumazid einzuführen, erhält man quantitativ Benzotriazol (Schema 4.6). Um **7** auf einem alternativen Weg zu erhalten, sind ebenfalls verschiedene Möglichkeiten denkbar. Die direkte Substitution von 1-Formylbenzotriazol unter Ringöffnung sowie von N-(2-Halogenphenyl)formamid mit Natriumazid wurde bereits in der Literatur mit geringen Ausbeuten beschrieben und somit nicht weiter untersucht.^[Fehler! Textmarke nicht definiert.] Ausgehend von 2-Nitroanilin kann, nach der Umsetzung der Aminofunktion zum Formamid **9**, die Nitrogruppe mit Raney Nickel und Hydrazinhydrat zum Amin reduziert werden. Bei der anschließenden Diazotierung und dem Azidaustausch erhält man allerdings nicht **7**, sondern wiederum quantitativ das Benzotriazol (Schema 4.6). Es gelingt nicht, die Synthese von **3** auf effektive Art und Weise zu verbessern. Es gelingt weder die Ausbeute zu steigern, noch ist es möglich, die Synthese zu vereinfachen.



Schema 4.6. Neue Syntheseveruche von **6** und **7**.

4.3. Komplexe mit Palladium

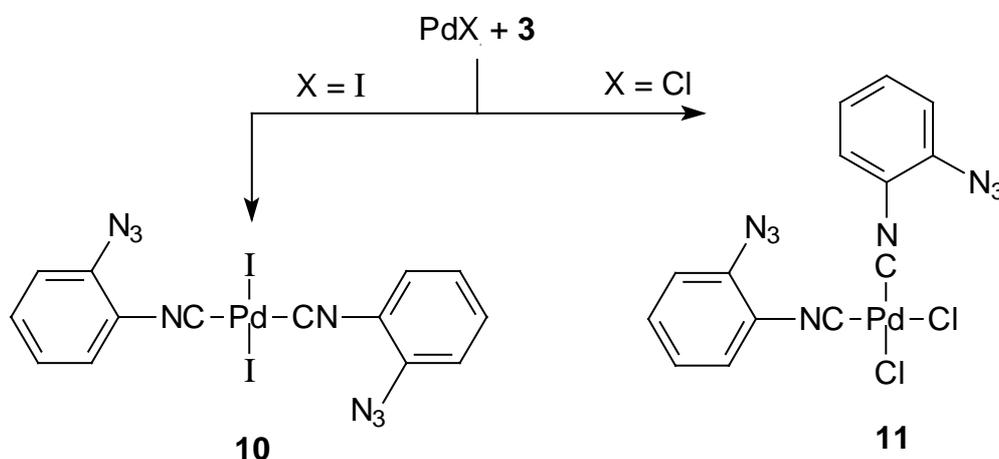
4.3.1. Synthese durch direkte Koordination

In der Literatur ist bereits eine größere Anzahl von Diisocyanid- und Dicarbenpalladiumkomplexen mit aromatischen Liganden beschrieben.^[15] Es gibt auch einige Beispiele für Tetraisocyanidkomplexe^[32] des Palladiums mit aliphatischen Liganden und Tetracarbenkomplexe^[33] mit gesättigten, N-heterocyclischen Carbenliganden. Es sollte folglich auch gelingen, vier aromatische Isocyanidliganden an Palladium(II) zu koordinieren.

Bei den bekannten Palladium(II)komplexen mit benzenellierten Carbenliganden handelt es sich bis auf zwei Ausnahmen^[34] um Komplexe mit N,O- bzw. N,S-heterocyclischen Carbenliganden. Bei diesen Verbindungen konnte bereits gezeigt werden, dass es möglich ist, die Carbenliganden im Komplex am Stickstoffatom zu alkylieren oder allylieren.^[13,15] Komplexe mit benzenellierten, NH,NH-heterocyclische Carbenliganden von Palladium sind, bis auf die erwähnten Ausnahmen, unbekannt.

Palladium(II) scheint gut als Zentralatom für die Darstellung der 'Carbakrone' geeignet zu sein, da die Alkylierung von N-heterocyclischen Carbenliganden bereits erfolgreich durchgeführt werden konnte.^[15] Außerdem sind bereits Tetraisocyanidkomplexe von Palladium(II)^[32] bekannt.

Beim ersten Versuch, einen Tetraisocyanidkomplex zu erhalten, wurde Palladium(II)-iodid in Acetonitril suspendiert und vier Moläquivalente **3** zugegeben. Man erhält lediglich das Di(2-azidophenylisocyanid)diiodopalladium(II) **10**. Setzt man Palladium(II)chlorid ein, so erhält man den Diisocyanidkomplex **11**. Auch beim Einsatz des Isocyanids in großem Überschuss (sechs bis zehn Moläquivalente) ergibt sich keine andere Zusammensetzung der Komplexe (Schema 4.7).



Schema 4.7. Darstellung von **10** und **11** aus Palladium(II)halogenid.

Einen wichtigen Unterschied zwischen den beiden beschriebenen Komplexen **10** und **11** erkennt man im IR-Spektrum. Die CN-Streckschwingung des Iodidkomplexes **10** wird bei 2204 cm^{-1} , die des Chloridkomplexes **11** bei 2223 cm^{-1} beobachtet. Es ist aus den Daten der Röntgenstrukturanalyse bekannt, dass in **10** die Isocyanid-Liganden *trans*-ständig angeordnet sind.^[35] Die Verschiebung der Streckschwingung von **11** zu höheren Wellenzahlen entspricht einer Verschiebung zu höheren Energien und damit einer Stärkung der CN-Bindung. Die Erklärung liefert die Anordnung der Isocyanidliganden. Wenn diese Liganden *trans*-ständig angeordnet sind, erfolgen sowohl die σ -Hin- als auch die π -Rückbindungen beider Liganden in dasselben p- bzw. d-Orbital des Zentralatoms. Isocyanide sind gute σ -Donoren, aber nur mäßige π -Akzeptoren. Es wird das $5\sigma^*$ -MO des Liganden depopuliert (σ -Hinbindung) und das $2\pi^*$ -MO (π -Rückbindung) besetzt. Daraus ergibt sich insgesamt eine Verstärkung der CN-Bindung ($\tilde{\nu}(\text{CN}): 2141\text{ cm}^{-1} \rightarrow 2204\text{ cm}^{-1}$) (Abbildung 4.1).

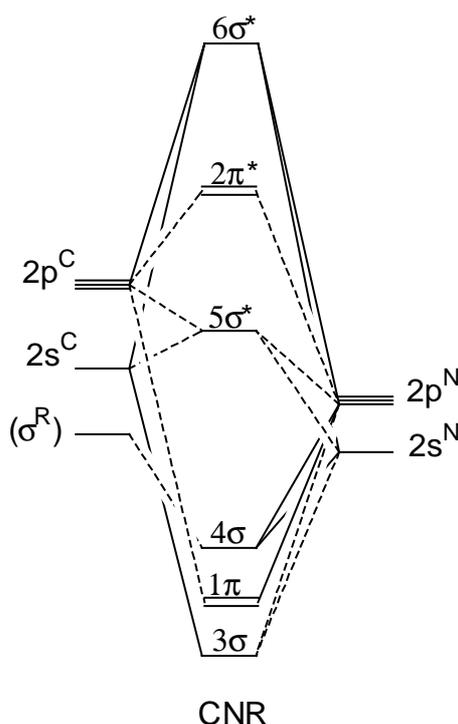


Abbildung 4.1. MO-Beschreibung von CNR zur Verdeutlichung der Bindungssituation nach Caulton und Fenske.^[36]

Bei *cis*-ständigen Isocyanidliganden wird die Rückbindung in das freie $2\pi^*$ -MO der Isocyanidliganden geschwächt, da die Elektronendichte des Metall-d-Orbitals nicht so gut wie im Fall der *trans*-Anordnung zwischen den Liganden verteilt werden kann. Das liegt daran, dass sich die beiden Isocyanide im Gegensatz zum *trans*-Komplex

nicht nur dasselbe d-Donororbital des Metalls, sondern sogar den selben Orbitallappen teilen (Abbildung 4.2).

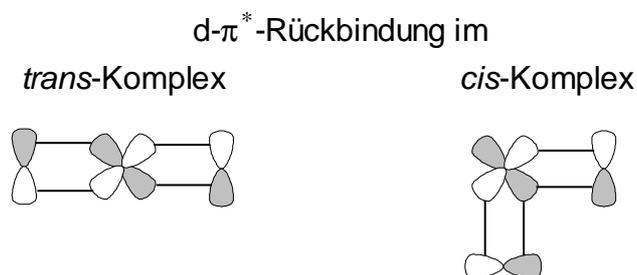
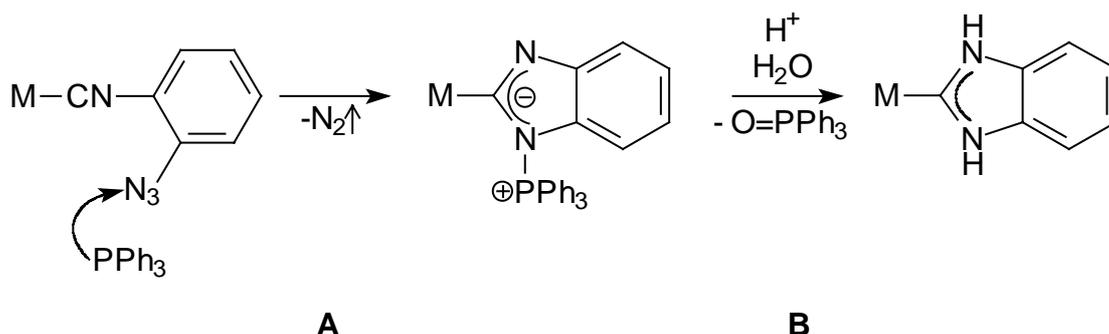


Abbildung 4.2. Rückbindungssituation bei **10** (*trans*) und **11** (*cis*).

Im Falle einer *cis*-ständigen Anordnung der Isocyanidliganden kann Elektronendichte aus dem $5\sigma^*$ -MO des Isocyanidligandens doniert (entspricht einer Erhöhung der Bindungsordnung), aber weniger Elektronendichte als bei *trans*-Anordnung von dem $2\pi^*$ -MO akzeptiert werden (entspricht einer geringen Erniedrigung der Bindungsordnung). Insgesamt kommt es zu einer Erhöhung der formalen CN-Bindungsordnung und einer Verstärkung der CN-Bindung. Dies erklärt die Verschiebung der Resonanz der CN-Streckschwingung vom *trans*-Komplex **10** zum *cis*-Komplex **11** zu höheren Energien ($\tilde{\nu}$ (CN) **10**: 2201 cm^{-1} ; **11**: 2223 cm^{-1}). Unterstrichen wird dies noch durch die schlechtere Löslichkeit des Chloridkomplexes in organischen Lösungsmitteln, was auf eine größere Polarität des Komplexes **11** schließen lässt, wie sie bei *cis*-ständiger Anordnung der Halogenide erwartet wird. Dass ein Einfluß der Halogene ausgeschlossen werden kann, wird im Kapitel 4.3.2 diskutiert.

4.3.2. Synthese von Precursorkomplexen

Der erste Tetracarbenkomplex mit benzanellierten Carbenliganden, der bisher synthetisiert wurde, entstand bei der Reaktion von Tetraphosphanplatin(II) mit **3**.^[37] Dabei kommt es zum Austausch der Phosphanliganden gegen Isocyanidliganden. Phosphane und Isocyanide sind sehr stark bindende Liganden, daher ist der Ligandenaustausch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die verdrängten Phosphane reagieren sofort mit der Azidofunktion unter Stickstoffabspaltung zum Iminophosphoran (Schema 4.8 **A**), so dass es nicht zu einer in der Literatur beschriebenen Rückreaktion kommen kann.^[38]

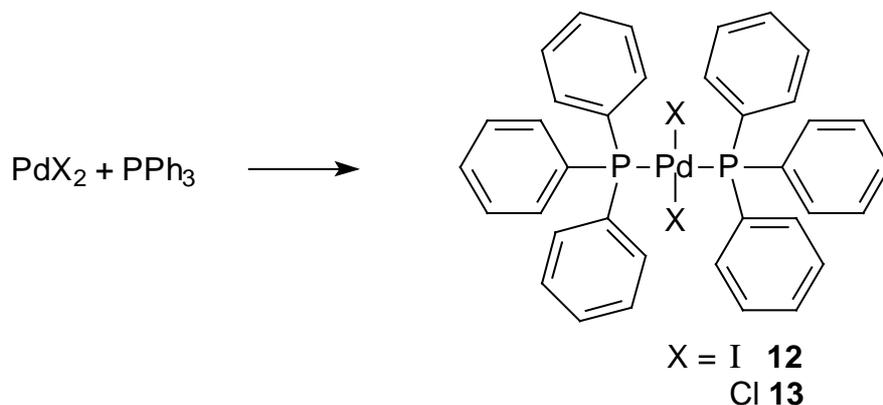


Schema 4.8. Intramolekularer Ringschluss zum NH,NH-Carbenkomplex (**B**) des 2-Azidophenylisocyanids via Iminophosphoran (**A**).

Die Reaktion des Phosphans mit dem Azid ist bekannt und gut untersucht.^[39] Die PN-Bindung kann durch Zugabe von Säure gespalten werden und man erhält den NH,NH-Carbenkomplex (Schema 4.8 **B**). Es ist auf Grund des Reaktionsverlaufes nicht möglich, den Tetrakisocyanidkomplex zu isolieren. Es gelingt auf diese Weise jedoch, einen Tetracarbenkomplex zu erzeugen. Es wurden daher von dem zum Platin homologen Palladium ebenfalls Precursorkomplexe mit Phosphanen dargestellt. Setzt man Palladiumiodid und -chlorid mit Triphenylphosphan unter verschiedenen Bedingungen um (Tabelle 4.1), so erhält man immer quantitativ das Bis(triphenylphosphan)palladium(II)halogenid (Iodid: **12**, Chlorid: **13**) (Schema 4.9).

Verhältnis Metall / Phosphan	Lösungsmittel	Temperatur	Zeit
1 / 2	Acetonitril	RT	1 h
		60°C	1 h
1 / 10		60°C	1 h
			24 h
1 / 10	THF	60°C	24 h
1 / 10	CH ₂ Cl ₂	40°C	24 h

Tabelle 4.1. Versuche zur Erzeugung des Tetrakis(triphenylphosphan)palladiumkomplexes.



Schema 4.9. Darstellung von **12** und **13** aus Palladium(II)halogenid.

Es gelingt sowohl von dem Iodid- als auch von dem Chloridkomplex zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten (Abbildung 4.3). Die Molekülgeometrie der Palladiumkomplexe ist in beiden Fällen bekannt. Die Bindungslängen und -winkel stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen mit denen in der vorliegenden Arbeit ermittelten überein. Die Translationssymmetrie weicht in beiden Fällen von den bereits bekannten Daten^[40] ab.

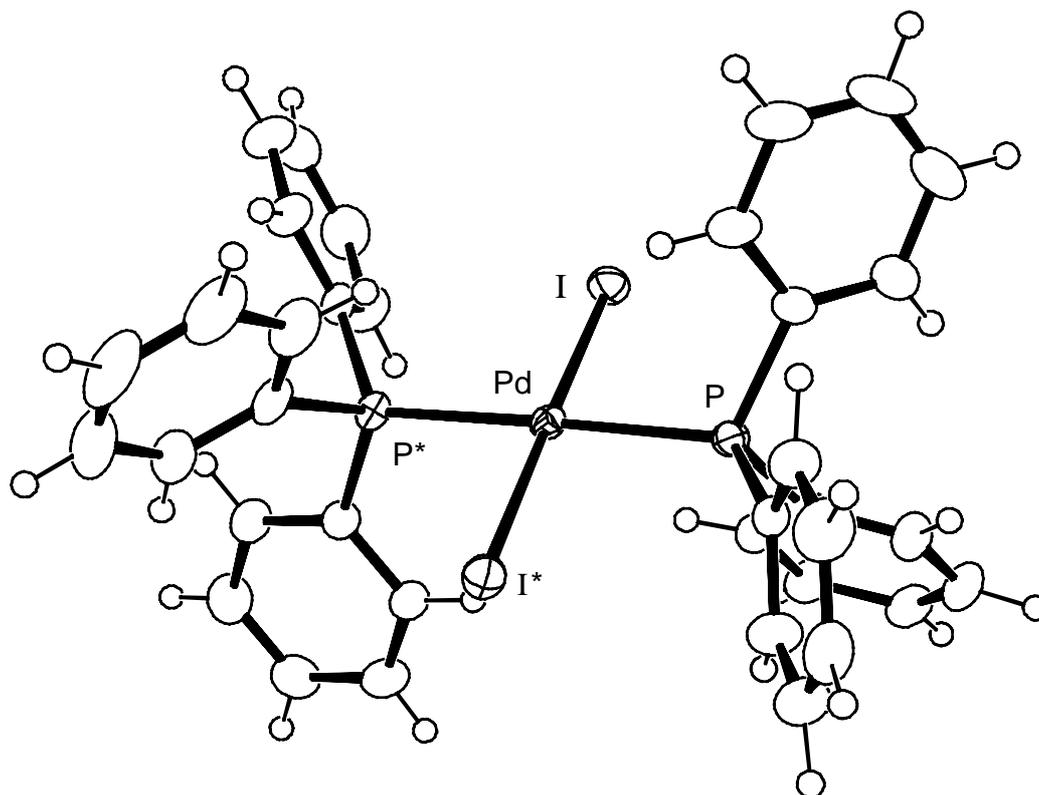


Abbildung 4.3. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur des Bis(triphenylphosphan)-diiodopalladium(II) Komplexes **12**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd-I 2.5980(3), Pd-P 2.3433(6), I-Pd-I* 177.555(11), I-Pd-P 87.704(17), I-Pd-P* 92.252(17), P-Pd-P* 177.93(3) (mit * markierte Atome repräsentieren symmetrietransformierte Koordinaten des Typs : -X+2, Y, -Z+1/2); isostrukturell dazu ist der Chloridkomplex **13**: Pd-Cl 2.2891(5), Pd-P 2.3348(5), Cl-Pd-Cl* 180.0, Cl-Pd-P 91.64(2), Cl-Pd-P* 88.36(2), P-Pd-P* 180.0 (mit * markierte Atome repräsentieren symmetrietransformierte Koordinaten des Typs : -X+1, -Y, -Z+2).

Im Falle des Iodidkomplexes lagert sich ein Molekül THF im Kristall ein, wodurch sich andere Zellkonstanten ergeben. **12**·THF kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit den Gitterkonstanten $a = 12.2805(12)$, $b = 15.0811(15)$, $c = 20.0709(19)$, $\beta = 91.3230(10)$.

Von dem Chloridkomplex **13** kann neben der bereits bekannten Phase, die als Hauptprodukt anfällt und in der Raumgruppe P-1 lösungsmittelfrei kristallisiert, eine

bisher unbekannte, ebenfalls lösungsmittelfreie Phase kristallisiert werden. Unter identischen Bedingungen erhält man diese in einem etwa fünfprozentigen Anteil in Form sehr kleiner Kristalle der Raumgruppe $P2(1)/n$ mit den Gitterkonstanten $a = 9.1188(5)$, $b = 19.3724(10)$, $c = 9.6724(5)$, $\beta = 112.3310(10)$.

Man kann klar erkennen, dass sowohl der Iodid- als auch der Chloridkomplex eine *trans*-ständige Anordnung der Liganden aufweist. Hier kann die Argumentation aus Kapitel 4.3.1 unterstützt werden. Mit den Phosphankomplexen **12** und **13** liegen zwei Verbindungen vor, die isostrukturell sind. Sie unterscheiden sich lediglich durch die Halogenide. Vergleicht man hier die Resonanz der PC-Streckschwingung im IR-Spektrum, so erscheint sie in beiden Molekülen bei derselben Wellenzahl von 1437 cm^{-1} . Die Vektoren der CN- und der PC-Schwingung weisen bei den Komplexen **10/11** bzw. **12/13** nicht in die gleiche Richtung (Abbildung 4.4).

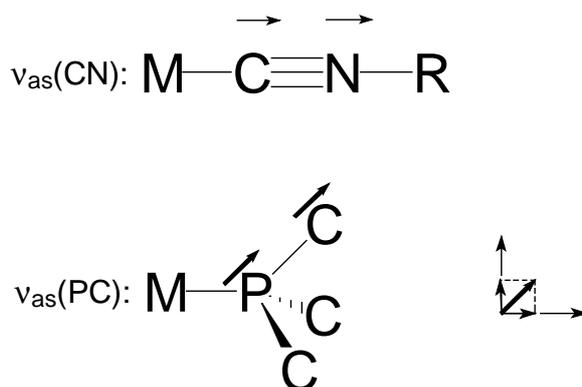


Abbildung 4.4. Vektoren der asymmetrischen CN-Streckschwingung und Vektorisierung der asymmetrischen PC-Streckschwingung.

Da der Vektor der PC-Schwingung sich aber durch Addition des CN-Schwingungsvektors und zweier weiterer Komponenten (im dreidimensionalen Fall) erzeugen lässt, müsste es bei einer Beeinflussung der Schwingungsfrequenz durch das Halogenid zumindest zu einer kleinen Änderung der PC-Schwingungsfrequenz kommen. Da die Art des Halogenids keinerlei Verschiebung bei der PC-Resonanz bewirkt, kann auch die CN-Resonanz durch das Halogenid nicht so stark beeinflusst werden, dass es zu einer Verschiebung der Frequenz um 20 cm^{-1} kommt.

4.3.3. Koordination von Isocyaniden an die Precursorkomplexe

Die Reaktionen der Phosphankomplexe mit Isocyaniden erwiesen sich als äußerst vielseitig. Schon einfache Umsetzungen von **12** und **13** mit 2,6-Dimethylphenylisocyanid, die durchgeführt wurden, um die Eignung der Komplexe als Edukte für die Darstellung eines Tetraisocyanidkomplexes zu untersuchen, lieferten verschiedene Ergebnisse.

So führt die Umsetzung von 2,6-Dimethylphenylisocyanid mit dem Iodidkomplex **12** zu dem Komplex **14**. Man erhält dasselbe Ergebnis, wie bei der direkten Umsetzung von PdI_2 mit dem Isocyanid. Es konnte eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt werden (Abbildung 4.5).

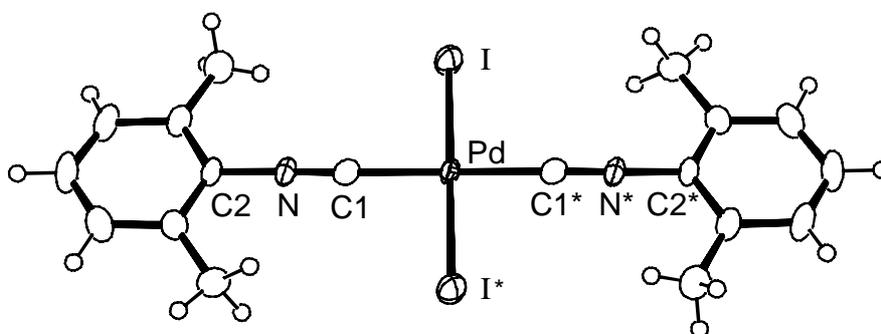


Abbildung 4.5. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur des *trans*-Bis(2,6-dimethylphenylisocyanid)diiodopalladium(II)komplexes **14**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Pd-I 2.5919(5), Pd-C1 1.956(4), N-C1 1.148(5), Pd-C1-N 179.3(3), I-Pd-C1 90.75(10), I*-Pd-C1 89.25(10), C1-N-C2 178.2(4) (mit * markierte Atome repräsentieren symmetrietransformierte Koordinaten des Typs : -X+2, -Y, -Z+2).

Bei Umsetzung des Chloridkomplexes **13** ergibt sich ein anderes Bild. Unter identischen Reaktionsbedingungen, die bei der Reaktion mit **12** zum *trans*-Diisocyanidkomplex **14** führen, wird bei der Reaktion von 2,6-Dimethylphenylisocyanid mit **13** nur ein Phosphanligand substituiert. Außerdem enthält die Verbindung zwei Halogenide, die *cis* zueinander stehen (Abbildung 4.6). Im IR-Spektrum ist die Resonanz für die CN-Streckschwingung bei dem *cis*-ständigen Komplex **15** (2205 cm^{-1}) gegenüber dem *trans*-ständigen Komplex **14** (2194 cm^{-1}) um etwa 10 cm^{-1} zu höheren Energien verschoben, was mit den vorangegangenen Überlegungen zur Erniedrigung der Schwingungsfrequenzen übereinstimmt.

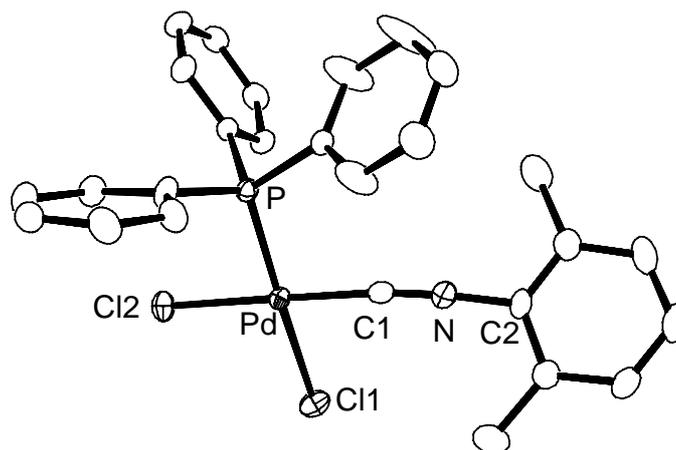


Abbildung 4.6. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur des *cis*-Dichloro(2,6-dimethylphenylisocyanid)(triphenylphosphan)palladium(II)komplexes **15**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd-Cl1 2.3074(11), Pd-Cl2 2.3508(8), Pd-P 2.2594(8), Pd-C1 1.917(3), N-C1 1.150(4), N-C2 1.401(4), Cl1-Pd-Cl2 93.51(4), Cl1-Pd-P 87.67(4), Cl1-Pd-C1 177.14(9), Cl2-Pd-P 178.28(3), Cl2-Pd-C1 84.59(9), P-Pd-C1 94.19(8), C1-N-C2 175.6(3).

Die interessanteste Beobachtung ist sicherlich die *cis-trans*-Isomerie. Die *trans*-Konfiguration des Eduktes **13** ist kristallographisch nachgewiesen. In der Literatur ist für Komplexe des Typs [PdX₂L₂] ein in Lösung vorliegendes Gleichgewicht zwischen dem *cis*- und dem *trans*-Isomer beschrieben. So zeigt Newkome et al.^[41], dass sich aus *cis*-Dichlorobis(di-2-pyridylphosphan)palladium(II) in Gegenwart eines Phosphanüberschusses in der Wärme der *trans*-konfigurierte Komplex bildet. Es wird auch über die Beobachtung eines in Lösung vorliegenden Isomerengemisches bei [PdCl₂{PPh₂(CH₂C(O)CH)}₂] mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie berichtet.^[42]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang es erstmalig ein Gleichgewicht zwischen der *cis*- und der *trans*-Form direkt und ohne Phosphanüberschuss nachzuweisen. Im ³¹P-NMR-Spektrum kann man bei der Verbindung **13** neben dem Signal bei 22 ppm ein Signal bei 32 ppm beobachten. Beim Abkühlen der Probe im NMR-Spektrometer kommt es zu einer Aufspaltung des Signals 32 ppm und einer Verschiebung der Intensitäten zu Gunsten dieses Signals. Es kann sich hierbei nicht um ein Kopplungsphänomen handeln, da Kopplungskonstanten nicht von der Temperatur abhängig sind. Das beobachtete Signal spaltet auf, da die Energie, die für die Drehbarkeit der beiden *cis*-ständigen PPh₃-Gruppen gegeneinander notwendig ist, bei der erniedrigten Temperatur nicht mehr aufgebracht werden kann. Bei erneuter Erwärmung der Probe verschwindet dieses Signal und die Intensität des Signals bei höherem Feld nimmt wieder zu (Abbildung 4.7). Folglich liegt hier ein Gleichgewicht

vor. Bei entsprechenden Untersuchungen am Iodidkomplex **12** konnte kein Gleichgewicht beobachtet werden. ^[15b]

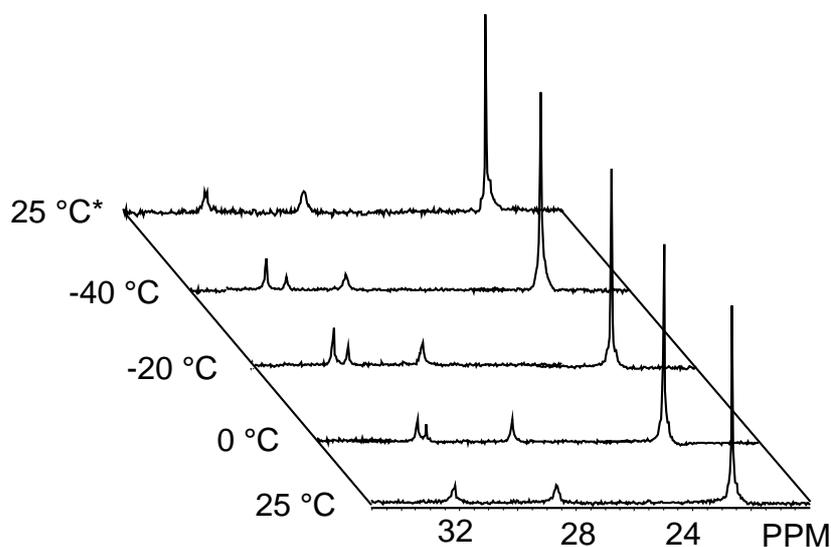


Abbildung 4.7. Temperaturabhängige ³¹P-NMR-Spektren von **13** (25 °C* zeigt eine Messung nach Durchlaufen des Temperaturprogramms).

Interessant sind diese Beobachtungen in Zusammenhang mit denen, die bereits für die Umsetzungen mit dem bereits erwähnten **SiNC** zu N,O-Carbenkomplexen gemacht wurden und die ebenfalls sowohl *cis*- als auch *trans*-Produkte lieferten (Tabelle 4.2).^[15b] Da es im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang, ein Gleichgewicht zwischen der *cis*- und der *trans*-Konfiguration des Chloridkomplexes **13** nachzuweisen, können die verschiedenen Konfigurationen der Produkte der Umsetzungen mit **13** erklärt werden. Im Fall des Iodidkomplexes **12** kann in Analogie dazu auch auf das Vorliegen eines Gleichgewichts geschlossen werden, das jedoch NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden kann (> 5%). Unter der Annahme eines Gleichgewichts bei **12** und **13** zwischen der *cis*- und der *trans*-Konfiguration, kann die Vielzahl der aus den Komplexen **12** und **13** bei scheinbar identischen Bedingungen darstellbaren Produkten, die der Tabelle 4.2 entnommen werden können, erklärt werden.

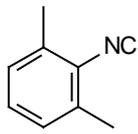
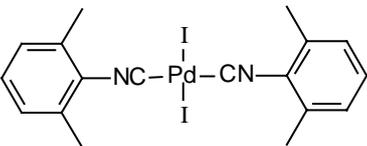
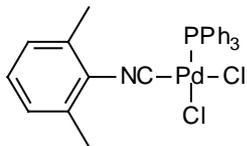
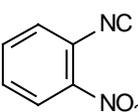
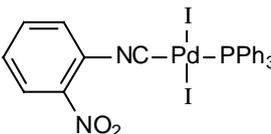
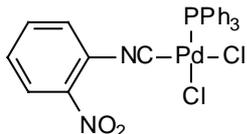
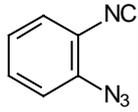
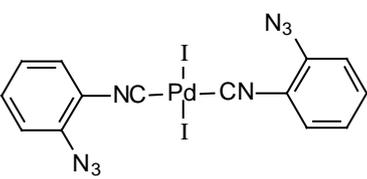
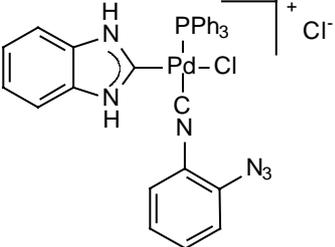
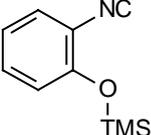
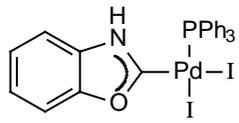
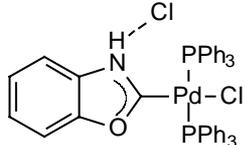
Reaktion von Isocyaniden mit Palladiumphosphan Komplexen	$[\text{PdI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 12	$[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 13
	 14	 15
 16	 17	 18
 3	 10	 19
	 *	 *

Tabelle 4.2. Reaktionen der Palladiumphosphankomplexe mit verschiedenen Isocyaniden (* nach Aufarbeitung mit MeOH / KF).

Die Edukte **12** und **13**, die Verbindungen, die aus den Umsetzungen mit **SiNC** entstehen sowie die Verbindungen **10**, **14** und **15** sind kristallographisch gesichert. Bei den anderen Verbindungen werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgestellten und unten aufgeführten Kriterien verwendet, um Aussagen über deren Strukturen zu treffen.

Es konnte nachgewiesen werden, dass in Chloroformlösung ohne Phosphanüberschuss ein Gleichgewicht zwischen *cis*- und *trans*-ständiger Anordnung der Phosphanliganden im Palladiumkomplex **13** vorliegt. Für die Lage des Gleichgewichts und das daraus resultierende Produkt spielen das Lösungsmittel, die Temperatur und der Ligand eine Rolle. Wie diese Faktoren den Reaktionsablauf und damit die Produktbildung genau beeinflussen ist Gegenstand der aktuellen Forschung.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang es Kriterien aufzustellen, anhand derer erkannt werden kann, ob die Isocyanid- und Carbenliganden in Palladium(II)komplexen *cis*- oder *trans*-ständig angeordnet sind. Steht das Isocyanid *trans* zu einem Halogenid, so erscheint die CN-Streckschwingung im IR-Spektrum bei höheren Wellenzahlen als bei dem entsprechenden *cis*-Komplex (vgl. Kapitel 4.3.1). Wenn der Komplex noch einen Phosphanliganden enthält, bei dem es sich um einen guten σ -Donor handelt, wird die CN-Resonanz etwas erniedrigt.

Die Reaktion des Palladiumchloridkomplexes **13** mit 2-Azidophenylisocyanid führt zu weiteren neuen Erkenntnissen. Da es nicht gelang Einkristalle zu erzeugen, müssen Aussagen über die Struktur ausschließlich aus den anderen analytischen Daten gewonnen werden (Abbildung 4.8).

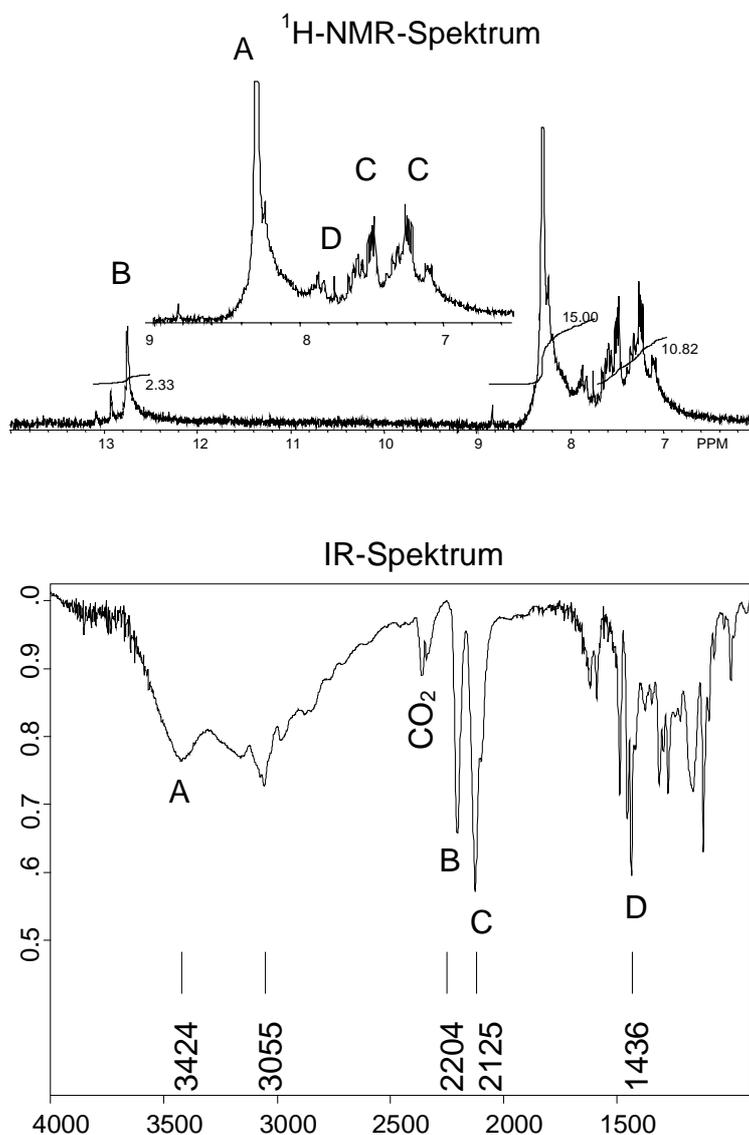


Abbildung 4.8. Spektren von **19**.

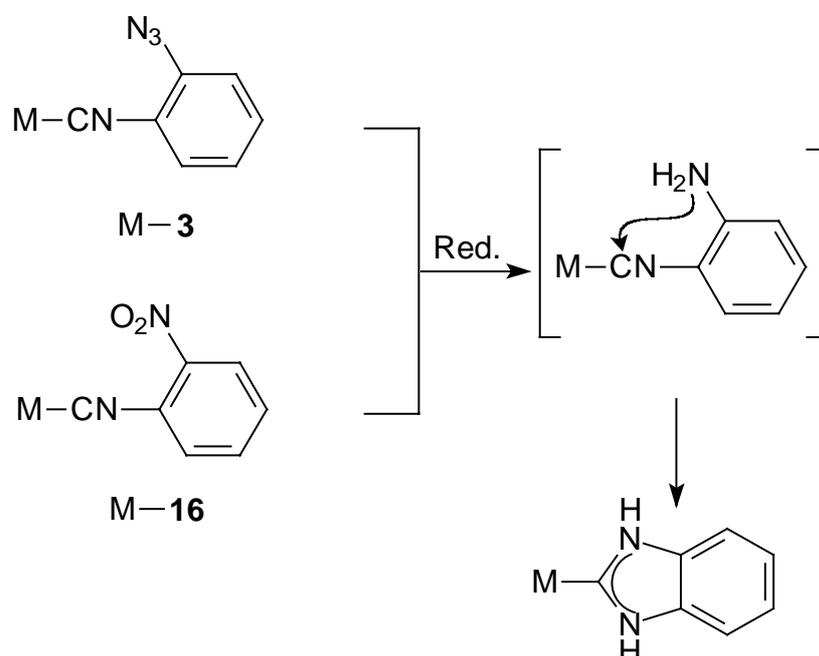
Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **19** beobachtet man genau eine Phosphoresonanz. Das Signal bei 8.3 ppm (**A**) im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 4.8) stammt von den Phenylgruppen am Phosphoratom mit einer Integralhöhe von 15. Bei 12.7 ppm (**B**) erkennt man zwei Protonen, die man einer NH-Resonanz zuordnen kann. Im Bereich von 7 – 8 ppm erkennt man einen symmetrischen Teil (**C**), der für einen NH,NH-Carbenliganden spricht. Dieser wird von einer Multipllettstruktur (**D**) überlagert, die man koordiniertem **3** zuordnen kann. Dass in der Verbindung sowohl ein Carben als auch ein Isocyanid vorliegt, wird noch durch das IR-Spektrum unterstrichen. Man erkennt im IR-Spektrum (Abbildung 4.8) neben einer NH-Schwingung (**A**) sowohl eine CN-Streckschwingung (**B**) als auch eine N_3 -Resonanz (**C**). Die PC-Streckschwingung wird bei 1436 cm^{-1} (**D**) beobachtet. Die CHN-Analyse spricht für eine Verbindung der Summenformel $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{PPd}$. Es handelt sich daher bei der Verbindung **19** um 2-Azidophenylisocyanidchloro-(2,3-dihydro-1*H*-benzimidazol-2-yliden)triphenylphosphanpalladium(II)chlorid. Wie sich die Liganden zueinander anordnen, kann nur vermutet werden, da es keine ähnlichen Verbindungen bekannter Struktur gibt. Wenn man aber die reinen Isocyanid-Phosphanpalladium(II)halogenkomplexe als Vergleichsverbindungen benutzt, erscheint es logisch, dass der koordinierte Chlorid- und Carbenligand und dementsprechend der Isocyanid- und der Phosphanligand *trans*-ständig angeordnet sind. Diese Überlegung stimmt auch mit der Struktur des Produkts überein, das man bei der Umsetzung des Chloridkomplexes **13** mit **SiNC** erhält. In dieser Verbindung sind jeweils ein Carben- und ein Chlorid- sowie die beiden Phosphanliganden *trans*-ständig angeordnet (vgl. Tabelle 4.2).

Bei der Umsetzung des Iodidkomplexes **12** mit **3** erhält man das Di(2-azidophenylisocyanid)diiodopalladium(II) **10**. Dies erscheint zunächst ungewöhnlich, da man eine sofortige Reaktion der Azidofunktion von **3** mit dem freigesetzten Phosphan erwartet. Offensichtlich reagiert aber das freigesetzte Phosphan mit unkoordiniertem **3** in Lösung und steht dementsprechend nicht mehr für einen Reaktion mit koordiniertem **3** zur Verfügung. Alle diese Beobachtungen lassen erkennen, dass das Reaktions- und Koordinationverhalten von Palladiumphosphankomplexen umfangreicher ist als bisher angenommen.

5. Untersuchung von 2-Nitrophenylisocyanidkomplexen

5.1. Synthese von 2-Nitrophenylisocyanid

Da eine Optimierung der Synthese von 2-Azidophenylisocyanid **3** nicht möglich war, wurde ein neuer Ligand synthetisiert, der ebenfalls in 2-Aminophenylisocyanid überführt werden kann, aber auf einfachere Weise zugänglich ist. 2-Nitrophenylisocyanid **16** kann, wie auch 2-Azidophenylisocyanid **3**, zum 2-Aminophenylisocyanid reduziert werden, das am Metall zum N,N-heterocyclischen Carben cyclisiert (Schema 5.1).

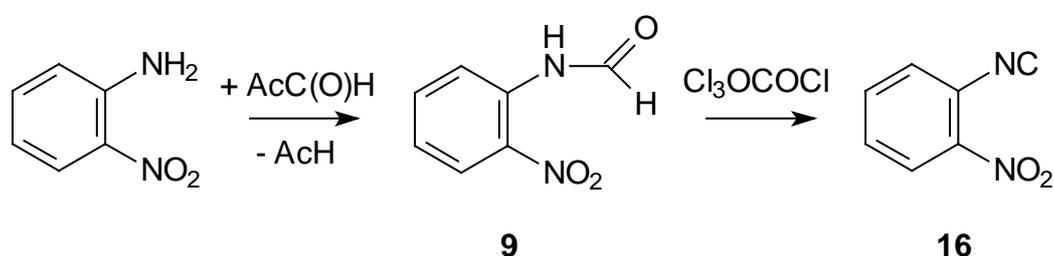


Schema 5.1. Reduktion von **3** und **16** am Metall zum N,N-heterocyclischen Carbenkomplex.

Der große Vorteil bei der Darstellung von **16** gegenüber **3** ist, dass die Verbindung einfach und mit sehr guten Ausbeuten dargestellt werden kann. Die Nitrofunktion ist stabil gegen Licht, wodurch sich eine deutlich bessere Lagerfähigkeit gegenüber **3** ergibt. Der deutlich über Raumtemperatur liegende Schmelzpunkt (**3**: ~25°C; **16**: >100°C) vereinfacht die Handhabung der Substanz unter Normalbedingungen. Das Potential zur Reduktion der Nitrofunktion ist größer als das der Azidofunktion ($E_0[\text{Azid}] = 1.275 \text{ V}$; $E_0[\text{Nitro}] = 1.42 \text{ V}^{[43]}$). Bei der Reduktion der Nitrogruppe zur Aminofunktion werden daher stärkere Reduktionsmittel benötigt, wie z. B. Zn / HCl oder Raney Nickel / Hydrazinhydrat, als das bei der Azidofunktion der Fall ist.^[44, 45]

Dies kann dann problematisch werden, wenn das Reduktionspotential des Zentralatoms unter 1.42 V liegt.

Die Darstellung des 2-Nitrophenylisocyanids erfolgt auf einfache Weise aus 2-Nitroanilin (Schema 5.2). Die Formylierung mit Ameisensäure-Essigsäureanhydrid kann leicht in großen Mengen durchgeführt werden. Es wird dafür eine frisch hergestellte etherische Lösung des Anhydrids zu 2-Nitroanilin gegeben. Aus der Reaktionsmischung fällt nach einiger Zeit das Formamid **9** als hellgelber Feststoff aus, der durch Umkristallisation aus Aceton gereinigt werden kann. Daraus kann das 2-Nitrophenylisocyanid **16** in Analogie zu **3** durch Entwässerung von **9** mit Diphosgen erzeugt werden.



Schema 5.2. Synthese von 2-Nitrophenylisocyanid **16**.

5.2. 2-Nitrophenylisocyanidkomplexe mit Metallen der VI-Nebengruppe

Das Koordinationsverhalten dieses neuen, bisher erst einmal in einem anderen Zusammenhang eingesetzt^[46], funktionalisierten Isocyanids muss zuerst mit Komplexfragmenten untersucht werden, deren Verhalten gegenüber Isocyaniden bekannt ist. Weiterhin ist es notwendig, die Reduktion der Nitrogruppe zur Aminofunktion im Komplex und den anschließenden intramolekularen Ringschluss zum N,N-heterocyclischen Carben zu untersuchen (vgl. Schema 5.1). Es bieten sich dafür Pentacarbonylmetallkomplexe der 6. Nebengruppe an, da von diesen sowohl Isocyanid- als auch Carbenkomplexe bekannt sind und so als Vergleichsverbindungen verwendet werden können.^[15,47]

5.2.1. Monoisocyanid- und Monocarbenkomplexe

Zuerst soll ein Molekül **16** an ein Pentacarbonylmetallkomplexfragment koordiniert werden, da bereits Isocyanidkomplexe von diesem Metallkomplexfragmenten bekannt sind und die Darstellung in den bekannten Fällen kein Problem darstellt.^[15,52]

Durch Bestrahlung des Hexacarbonylkomplexes mit Licht einer Quecksilber-Hochdruck-Dampfampe in THF kann ein Carbonylligand gegen ein THF-Molekül ausgetauscht werden. Dieser äußerst schwach gebundene Ligand wird von **16** quantitativ verdrängt, so dass auf diese Weise Pentacarbonyl-2-nitrophenylisocyanidchrom **20** und -wolfram **21** darstellbar sind (Abbildung 5.1). Diese Komplexe sind leicht zugänglich und in großen Mengen darstellbar. Sie können gut gelagert werden und sind unempfindlich gegen Temperatur, Luft und Feuchtigkeit, da es sich um 18 Elektronensysteme handelt. Außerdem befindet sich das Metall in der Oxidationsstufe Null, so dass es bei der Reduktion der Nitrogruppe nicht zu einer Reduktion des Metalls und damit zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen sollte.

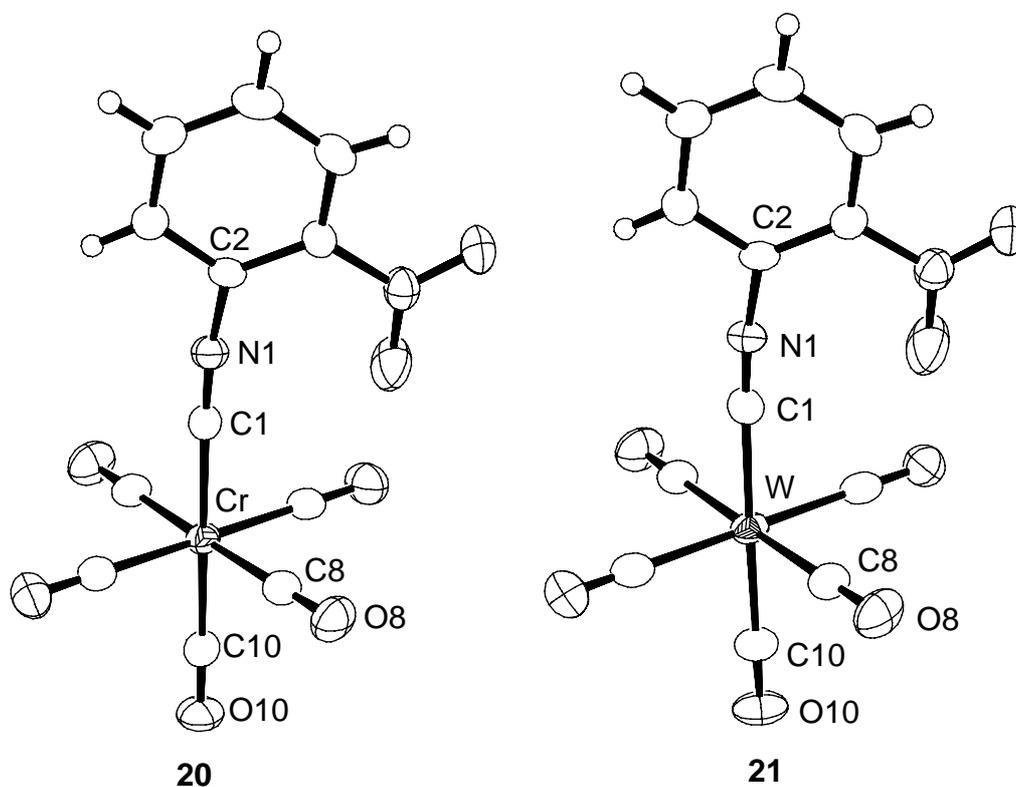


Abbildung 5.1. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von Pentacarbonyl-2-nitrophenylisocyanidchrom **20** und -wolfram **21**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] **20**: Cr-C1 1.953(3), Cr-C8 1.909(4), Cr-C10 1.903(4), O8-C8 1.132(4), O10-C10 1.131(4), N1-C1 1.160(4), N1-C2 1.376(4), C1-Cr-C8 88.65(13), C1-Cr-C10 178.19(14), C1-N1-C2 171.2(3); **21**: W-C1 2.073(5), W-C8 2.036(6), W-C10 2.038(5), O8-C8 1.135(6), O10-C10 1.129(6), N1-C1 1.157(6), N1-C2 1.381(6), C1-W-C8 89.1(2), C1-W-C10 178.0(2), C1-N1-C2 171.6(5).

In der Molekülstruktur erkennt man für beide Komplexe eine leichte Abweichung (9°) von der für sp -Hybridisierung idealen linearen Anordnung am Isocyanidstickstoffatom. Diese Abweichung des CNR-Winkels von 180° lässt sich durch Packungseffekte im Kristall oder durch die $d-\pi^*$ -Rückbindung erklären. Wird durch Rückbindung Elektronendichte in das antibindende $2\pi^*$ -Orbital des Isocyanidliganden übertragen, kommt es zu einer Erniedrigung der Bindungsordnung. Im Extremfall erhält man die Bindungsordnung Zwei (vgl. Abbildung 4.1). Nach der VB-Theorie ergibt sich aus einer Bindungsordnung von drei im freien Isocyanid eine lineare Anordnung (180°), bei einer Bindungsordnung von zwei eine gewinkelte Anordnung (120°). Der Winkel am Stickstoffatom spiegelt also die Bindungsordnung und damit den σ - und π -Charakter der Bindung wieder.^[48]

Die Abweichung von der Oktaedergeometrie in **20** und **21** durch Substitution eines Carbonylliganden durch einen Isocyanidliganden kann im IR-Spektrum beobachtet werden. Das in Abbildung 5.2 dargestellte IR-Spektrum zeigt eine scharfe Bande für die CN-Streckschwingung bei 2135 cm^{-1} , eine breitere Bande für die CO-Streckschwingung des *trans*-ständigen Carbonyls bei 2055 cm^{-1} und eine stark verbreiterte Bande für die *cis*-ständigen Carbonylliganden, wie es bei Erniedrigung der Symmetrie erwartet wird. Die IR-spektroskopischen Daten dieser Komplexe sind vergleichbar mit denen der entsprechenden 2-Azidophenylisocyanidkomplexe. Ein weiterer Vorteil von **16** gegenüber **3** ist, dass, neben der Verschiebung der CN-Streckschwingungsresonanz des Isocyanidliganden (bei Koordination) oder dem Verschwinden der Resonanz (bei Carbenbildung), im IR-Spektrum zusätzlich die NO-Valenzschwingung der Nitrogruppe in **16** ($\sim 1560\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) als spektroskopische Sonde genutzt werden kann. Die NN-Valenzschwingung der Azidofunktion in **3** ($\sim 2160 - 2120\text{ cm}^{-1}$)^[17] eignet sich dazu weniger, da sie unter Umständen mit der Resonanz der CN-Streckschwingung der Isocyanidfunktion ($\sim 2165 - 2110\text{ cm}^{-1}$)^[17] zusammenfällt.

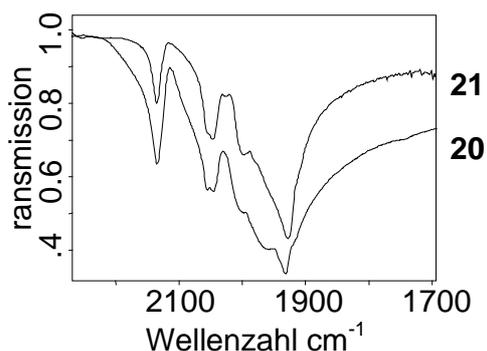


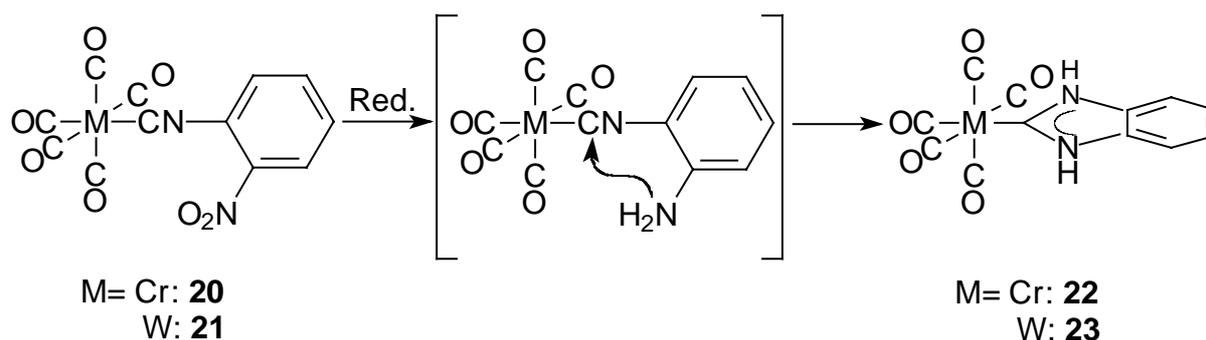
Abbildung 5.2. IR-Spektren der Komplexe **20** und **21**.

Es zeigt sich, dass die Schwierigkeit nicht in der Darstellung der 2-Nitrophenylisocyanidkomplexe besteht, sondern in der sich anschließenden Reduktion der Nitrofunktion zur Aminofunktion, bei der sich unter intramolekularem Ringschluss der NH,NH-Carbenkomplex bilden sollte. Die notwendigen Reduktionsbedingungen wurden am Chrom- **20** und Wolframkomplex **21** ermittelt und sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Reduktionsmittel	Lösungsmittel	Carbenkomplex nachweisbar für
Hydrazinhydrat	---	-
Aktivkohle / Hydrazinhydrat	THF	-
	---	-
Palladiumaktivkohle / Hydrazinhydrat	Et ₂ O	-
	MeOH	-
	EtOH	-
Raney Nickel / Hydrazinhydrat	THF	Cr, W
	MeOH	Cr, W
	CH ₂ Cl ₂	-
Zink / HCl	MeOH	Cr, W
	THF	Cr

Tabelle 5.1. Versuche zur Reduktion der Nitrogruppe in den Komplexen **20** und **21**.

Die Reduktion der Nitrofunktion in den Komplexen **20** und **21** und die sich anschließende Cyclisierung zu den Carbenkomplexen am Chrom **22** und Wolfram **23** verlaufen erfolgreich (Schema 5.3). Es werden jedoch starke Reduktionsmittel (Raney Nickel / Hydrazinhydrat oder Zink / HCl) benötigt.



Schema 5.3. Reduktion der Nitrofunktion von **16** in den Komplexen **20**, **21** zur Aminofunktion und anschließender intramolekularer Ringschluss zu den entsprechenden Carbenliganden in den Komplexen **22**, **23**.

5.2.2. Polyisocyanid- und Polycarbenkomplexe

Mit dem funktionalisierten Isocyanid **16** kann auf einem neuen Weg der Monocarbenkomplex am Chrom und Wolfram erzeugt werden. Es wird nun auch die Darstellbarkeit von Polycarbenkomplexen an Gruppe-VI-Übergangsmetallen untersucht. Aus Chromhexacarbonyl können durch Erhitzen in Norbornadien zwei Carbonylliganden von einem Norbornadienliganden verdrängt werden,^[49] der in der Folgereaktion gegen zwei Moleküle **16** substituiert werden kann. Man erhält aus dieser Reaktion *cis*-Tetracarbonyldi(2-nitrophenylisocyanid)chrom **24**. Die Reduktion zum Carbenkomplex **25** erfolgt in THF mit Raney Nickel / Hydrazinhydrat. Im ¹³C-NMR-Spektrum erkennt man im Bereich der Carbonylresonanzen drei Signale (Abbildung 5.3), was zunächst ungewöhnlich erscheint, da nur zwei Signale, eins für die *cis*- und eins für die *trans*-ständigen Carbonylliganden, erwartet werden.

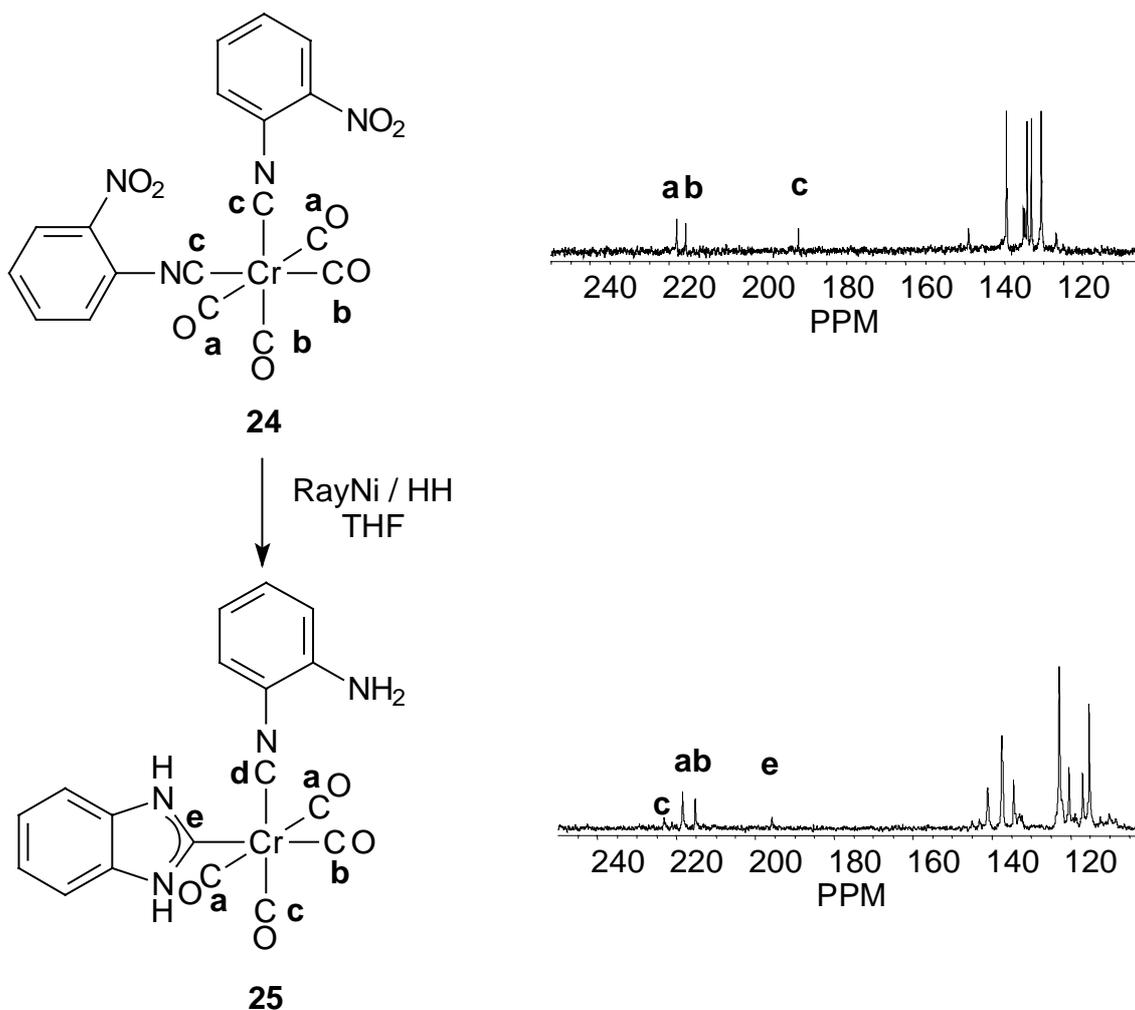


Abbildung 5.3. Reaktionskontrolle der Reduktion von **24** zu **25** mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie (Isocyanidsignal **e** in **25** wird nicht beobachtet).

Nach der Reduktion der Nitrogruppe zur Aminofunktion findet nur einmal der intramolekulare Ringschluss zum NH,NH-Carben statt. Der NH,NH-Carbenligand als guter σ -Donor, erhöht die Elektronendichte am Metall, wodurch die π -Rückbindung zu dem zweiten Isocyanidliganden verstärkt wird, so dass der Isocyanidkohlenstoff für einen nucleophilen Angriff deaktiviert wird. Es gelingt auf diese Weise, das 2-Amino-phenylisocyanid am Komplex zu stabilisieren, ohne dass der intramolekulare Ringschluss stattfindet. Diese Beobachtungen sowie die analytischen Daten, stimmen mit denen aus der Reaktion des *cis*-Di(2-azidophenylisocyanid)tetracarbonylwolframkomplexes mit Triphenylphosphan überein.^[37]

Aus dem *fac*-Tricarbonyl(η^6 -cycloheptatrien)chrom kann durch Reaktion mit **16** der Triisocyanidkomplex **26** dargestellt werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Signal für das Isocyanid- (191 ppm) und für das Carbonylkohlenstoffatom (220 ppm) gut zu beobachten.

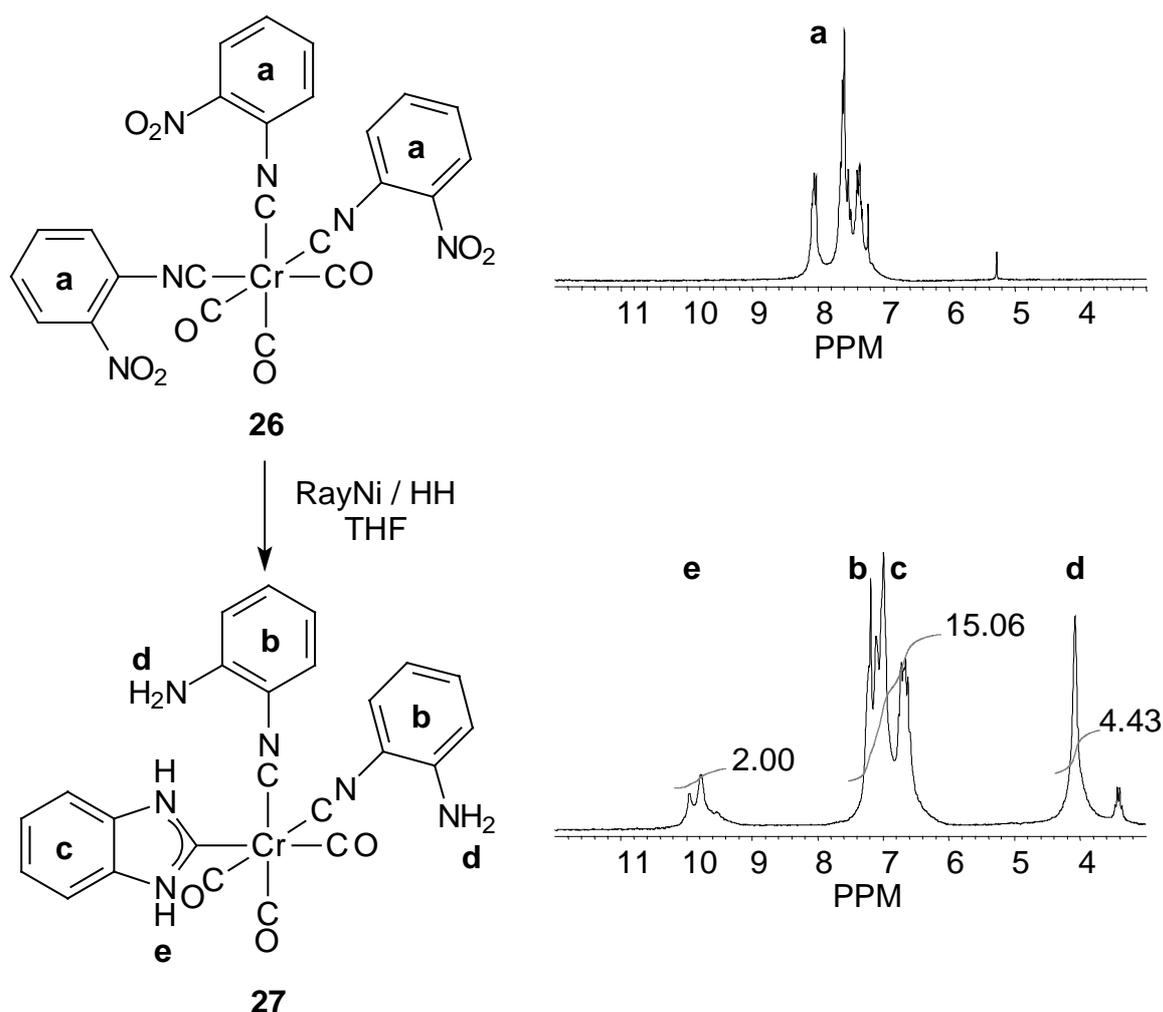


Abbildung 5.4. ^1H -NMR-Spektren der Reduktion von **26** zu **27**.

Der Reaktionsverlauf lässt sich mit allen gängigen Spektroskopiemethoden verfolgen (z. B. $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, Abbildung 5.4). Im IR-Spektrum kann das Verschwinden der NO-Valenzschwingung und das Auftauchen der NH-Valenzschwingung ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden. Die CN-Streckschwingung der Isocyanidfunktion ist zur Reaktionsbeobachtung in diesem Fall ungeeignet, da im Bereich von $2100 - 1850\text{ cm}^{-1}$ auch die CO-Resonanzen der Carbonylgruppen auftreten. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erkennt man ein Carben- (211 ppm) und ein Isocyanidsignal (190 ppm). Im Bereich der Carbonylresonanzen werden zwei Signale beobachtet. Durch die Bildung eines Carbenliganden wird auch im Komplex **27**, wie schon bei dem Komplex **25**, der intramolekulare Ringschluss eines zweiten 2-Aminophenylisocyanidliganden verhindert, was durch jeweils eine Resonanz für das *trans*-Carben-Carbonyl- (228 ppm) und *trans*-Isocyanid-Carbonylkohlenstoffatom (220 ppm) belegt wird. Zur Reaktionsbeschleunigung wurde die Reaktionsmischung erwärmt, so dass es zu einer in der Literatur beschriebenen *fac-mer*-Isomerisierung kommt.^[50] Neben den zwei Carbonylsignalen des *fac*-Komplexes (Abbildung 5.5 **A**) sind ein weiteres Carbonyl- (225 ppm) und ein Isocyanidsignal (194 ppm) zu erkennen.

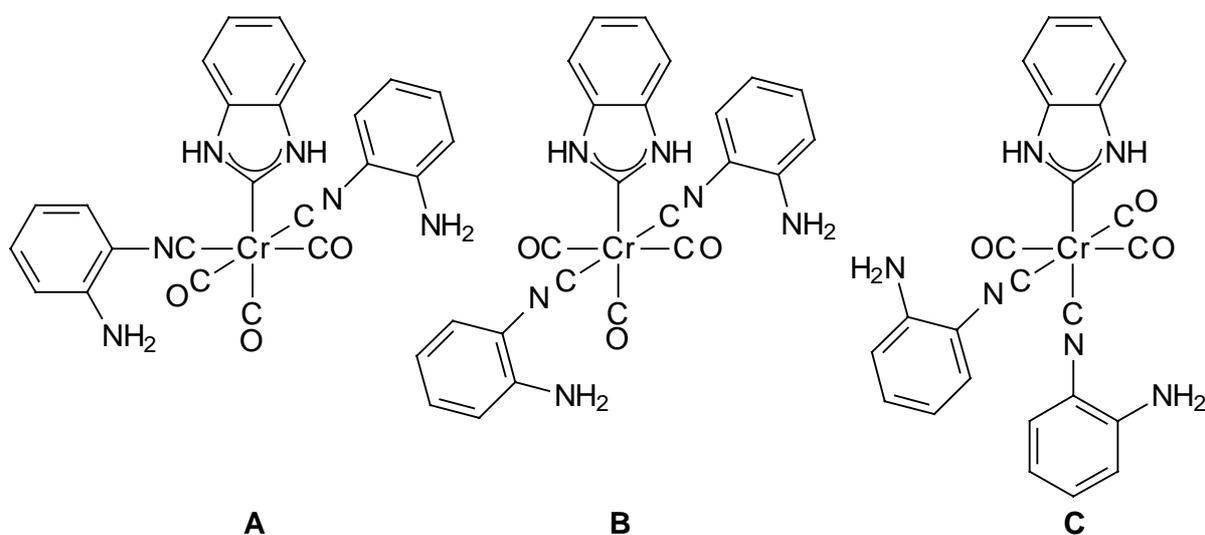


Abbildung 5.5. Facialer (**A**) und mögliche meridiale Komplexe (**B,C**), die bei der Reduktion von **26** zu **27** in der Wärme entstehen können.

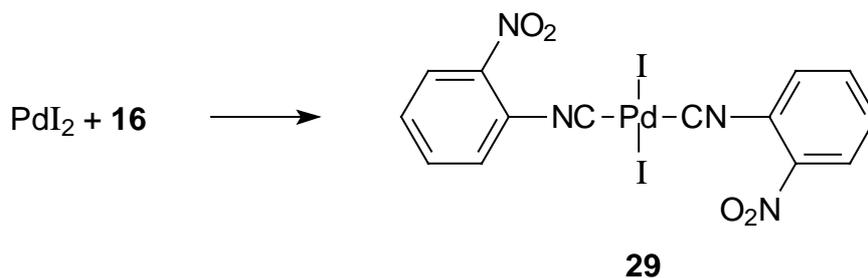
Diese beiden Signale stammen von einem der beiden möglichen Isomerisierungsprodukte (Abbildung 5.5 **B, C**). Wenn die Carbonylliganden meridial angeordnet sind, wird ein weiteres Signal für die sich gegenüberstehenden Carbonylliganden (225 ppm) beobachtet. In diesem Fall sind die Isocyanidliganden entweder *trans*-ständig zueinander angeordnet und es ergibt sich eine weitere Isocyanidresonanz, (Abbildung 5.5 **B**) oder ein Isocyanidligand steht *trans* zu dem Carbenliganden, was

jeweils eine weitere Isocyanid- und Carbenresonanz ergibt (Abbildung 5.5 **C**). Da im Spektrum aber nur ein Carbensignal für das Isomerengemisch beobachtet wird, kann es sich bei dem entstehenden Isomer ausschließlich um das in Abbildung 5.5 dargestellte Isomer **B** handeln. Durch Reduktion des Tricarbonyltri(2-nitrophenylisocyanid)-wolfram **28** gelingt ebenfalls die Darstellung eines Di(2-aminophenylisocyanid)tricarbonyl(2,3-dihydro-1*H*-benzimidazol-2-yliden)komplexes.

Abschließend ist festzustellen, dass die Versuche mit dem neuen Liganden **16** äußerst erfolgreich verliefen. Es ergibt sich ein neuer, deutlich schnellerer und einfacherer Zugang zu NH,NH-Carbenkomplexen. Die starken Reduktionsmittel haben bei den hier eingesetzten Metallkomplexfragmenten keine unerwünschten Nebeneffekte.

5.3. Komplexe mit Palladium

Die Darstellung des *trans*-Di(2-nitrophenylisocyanid)diiodopalladiumkomplexes **29** erfolgt analog zu der Synthese des Azidophenylisocyanidkomplexes **10** und gelingt in sehr guten Ausbeuten (Schema 5.4). Palladiumdiiodid wird in warmem Acetonitril suspendiert und der Ligand zugegeben. Der entstehende Komplex ist in Acetonitril löslich und kann durch Filtration leicht von überschüssigem Palladiumdiiodid getrennt werden. Die CN-Streckschwingungsresonanzen der beiden Komplexe **10** und **29** unterscheiden sich um fünf Wellenzahlen, folglich liegt in beiden Fällen eine *trans*-ständige Anordnung der Isocyanide vor.



Schema 5.4. Darstellung von **29**.

Tabelle 5.2 gibt einen Überblick über die Experimente zur Reduktion der Nitrogruppen im Komplex **29**. Am Palladiumkomplex wurden nur die Versuche zur Reduktion der Nitrogruppe durchgeführt, die bei Gruppe-VI-Übergangsmetallkomplexen erfolgreich zur Reduktion der Nitrogruppe mit anschließender Carbenbildung führten.

Reduktionsmittel	Lösungsmittel	Carbenkomplex nachweisbar
Zn / AcH	MeOH	-
Zn / HCl	MeOH / H ₂ O	-
	THF	-
Raney Nickel / Hydrazinhydrat	MeOH	-
	THF	-
Hydrazinhydrat	THF	-

Tabelle 5.2. Reduktionsversuche am Komplex **29**.

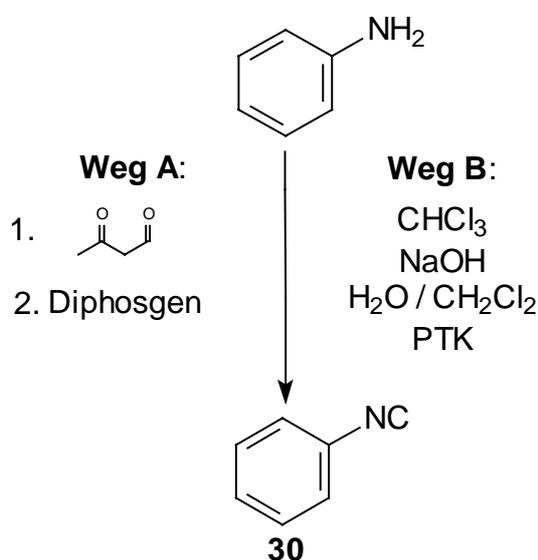
Die Reduktionsversuche des am Palladium(II) koordinierten 2-Nitrophenylisocyanids **16** waren nicht erfolgreich. Es gelingt nicht, auf diese Weise einen Carbenkomplex darzustellen. Dafür verantwortlich ist die Tatsache, dass vor der Reduktion der Nitrogruppe bereits das Palladium(II) in **29** reduziert wird. Die Reduktion von **16** ist somit nur an Metallen, die in der Oxidationsstufe Null vorliegen problemlos möglich, da es hierbei nicht zur Reduktion des Metalls kommt. Bei oxidierten Metallen ist der Erfolg stark von der jeweiligen Verbindung abhängig, da durch die Koordination von Liganden die elektronische Situation am Metall derart verändert wird, dass die zur Reduktion der isolierten Metallionen notwendigen Potentiale nicht auf das Redoxverhalten des Metalls im Komplex schließen lassen. Um mit **16** zu NH,NH-Carbenkomplexen zu gelangen, müssen folglich im jeweiligen Komplex individuelle Versuche zur Reduktion der Nitrogruppe durchgeführt werden.

6. Komplexe mit Nickel

6.1. Allgemeines über Nickelkomplexe

Die quadratisch-planare Koordinationsgeometrie der meisten Nickel(II)komplexe ist eine gute Voraussetzung für die Darstellung der 'Carbakrone' durch Templat gestützte Synthese. Die Verbrückung der vier Carbenliganden zum Makrocyclus wird durch diese Koordinationsgeometrie erleichtert. Es sind bereits einige Nickelisocyanidkomplexe^[51] aus der Literatur bekannt. Darunter befindet sich eine geringe Anzahl homoleptischer Isocyanidkomplexe.^[52] Röntgenographisch gesichert wurde bisher erst ein homoleptischer Isocyanidkomplex des Nickels in der Oxidationsstufe +2^[53], während homoleptische Nickel(0)isocyanidkomplexe bisher noch nicht kristallographisch untersucht wurden.

Zur Darstellung von Nickelisocyanidkomplexen ist eine Vielzahl von Synthesevorschriften bekannt.^[54] Anhand des Phenylisocyanids **30**, als Modellverbindung für aromatische Isocyanide, wird untersucht, welche Synthesestrategie sich am besten zur Darstellung von homoleptischen Arylisocyanidnickelkomplexen eignet. Die Synthese von **30** erfolgt entsprechend einer der bekannten Literaturvorschriften (Schema 6.1).^[5,55,56,57]

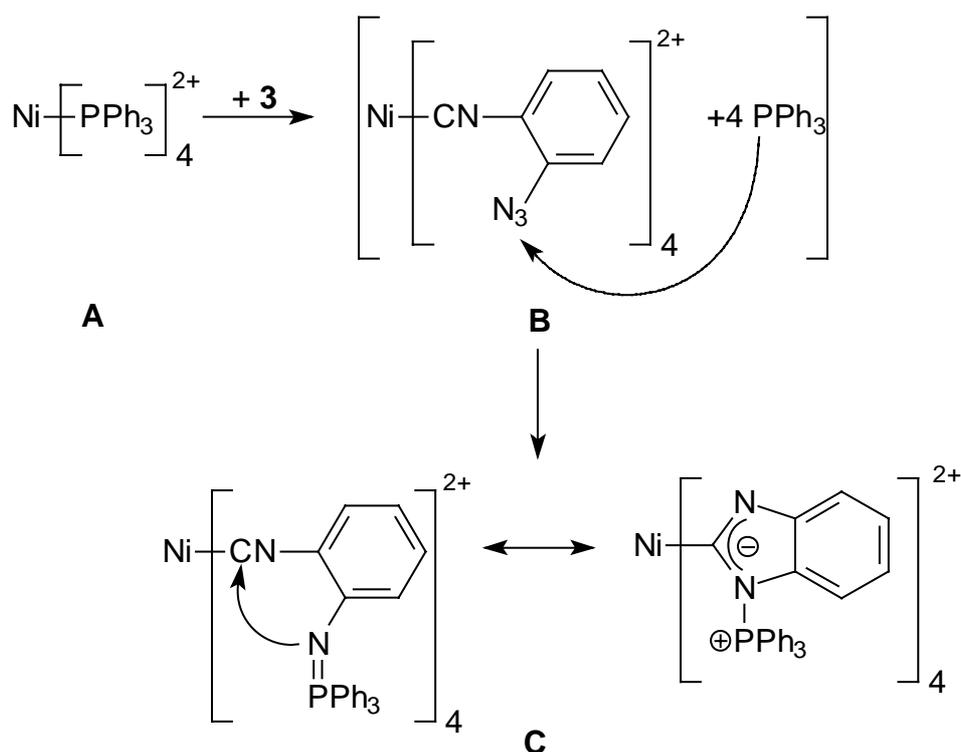


Schema 6.1. Zwei Darstellungsmöglichkeiten für Phenylisocyanid (**Weg A**: Analog zur Darstellung von **3** und **16**; **Weg B**: Mit der Carbylaminreaktion).

6.2. Versuche mit Nickel(II)

Im einzigen in der Literatur bekannten und röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Tetrakisocyanidkomplex mit aromatischen Isocyanidliganden liegt das Nickelatom in der Oxidationsstufe +2 vor.^[53] Die Literatur ist in Bezug auf die Synthese von Nickel(II)isocyanidkomplexen nicht eindeutig. Einerseits wird behauptet, dass mit Methylisocyanid Tetrakisocyanidnickel(II)komplexe darstellbar sind.^[58] Andererseits wird auch die Polymerisation freier Isocyanide durch Nickel(II)verbindungen beschrieben.^[52,59]

Zur Darstellung von Nickel(II)isocyanidkomplexen wurden Nickel(II)halogeniden direkt mit den Liganden **16** und **30** umgesetzt. Diese Versuche führten ausnahmslos zu braunen, öligen Produkten, die nicht charakterisiert werden konnten. Eine mögliche Erklärung ist die Polymerisation der Isocyanide durch das Nickel(II).^[52,59] Um das Problem der Polymerisation der Isocyanide zu umgehen, wird der Tetrakis(triphenylphosphan)nickel(II)komplex (Schema 6.2 **A**) mit 2-Azidophenylisocyanid **3** umgesetzt. **3** sollte bei der Annäherung des Nickel(II)komplexes ein Phosphan verdrängen (**B**) und koordinieren. Die Azidofunktion des koordinierten Isocyanids **3** reagiert dabei rasch mit dem freigesetzten Phosphan (**C**), so dass keine Polymerisation stattfinden kann. Allerdings entstehen auch hierbei ausschließlich nicht identifizierbare Produkte.



Schema 6.2. Reaktion eines Tetraphosphannickel(II)komplexes mit **3**.

Es gelingt nicht, vom Nickel(II) ausgehend Tetraisocyanid- oder -carbenkomplexe zu erzeugen. Eine andere Möglichkeit Nickel(II)isocyanid- oder -carbenkomplexe darzustellen, wäre zuerst einen tetraedrischen Nickel(0)komplexe zu synthetisieren und diesen anschließend zum quadratisch-planaren Nickel(II)komplex zu oxidieren.

6.3. Darstellung und Reaktionen homoleptischer Isocyanidnickel(0)komplexe

6.3.1. Darstellung von Nickel(0)isocyanidkomplexen

Die in der Literatur am häufigsten beschriebene Methode zur Darstellung von Tetraisocyanidnickel(0)komplexen geht von Tetracarbonylnickel(0) aus.^[51] Unter Normalbedingungen ist diese Substanz gasförmig, außerdem extrem krebserregend und giftig. Dies macht ihre Handhabung sehr aufwändig. Die erste Umsetzung mit 2-Azidophenylisocyanid **3** führte zu einer heftigen Explosion bei der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum. Dies ist vermutlich durch die reduktionslabilen Azidogruppen von **3** in räumlicher Nähe zu dem oxidationslabilen Nickel(0)zentrum zu erklären. Beim Entfernen des Lösungsmittels kam es dabei zu einer spontanen Reaktion, bei der das Nickel(0) zu Nickel(II) oxidiert und die Azidogruppe unter Stickstoffabspaltung reduziert wurde. Durch die rasche Volumenzunahme wurde der Kolben zerstört. Die Gründe für das spontane Einsetzen dieser Reaktion sind nicht bekannt, weshalb im weiteren Verlauf der Arbeiten auf den Einsatz von **3** als Ligand für Nickel(0)komplexe weitgehend verzichtet wurde.

Weitere Versuche wurden mit Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) **NiCod** anstelle des Carbonylkomplexes durchgeführt. **NiCod** ist im Gegensatz zum Carbonylkomplex unter Normalbedingungen fest und deutlich weniger giftig. Die Reaktion von **NiCod** mit **30** verläuft wie für Nickeltetracarbonyl in der Literatur beschrieben.^[51] Die Umsetzung mit dem Isocyanid erfolgt in Toluol, woraus man den Komplex beim Abkühlen als mikrokristallinen Niederschlag erhält. Durch Umkristallisation können gelbe, nadelförmige Kristalle von Tetra(phenylisocyanid)nickel(0) **31** erzeugt und röntgenographisch untersucht werden (Abbildung 6.1).

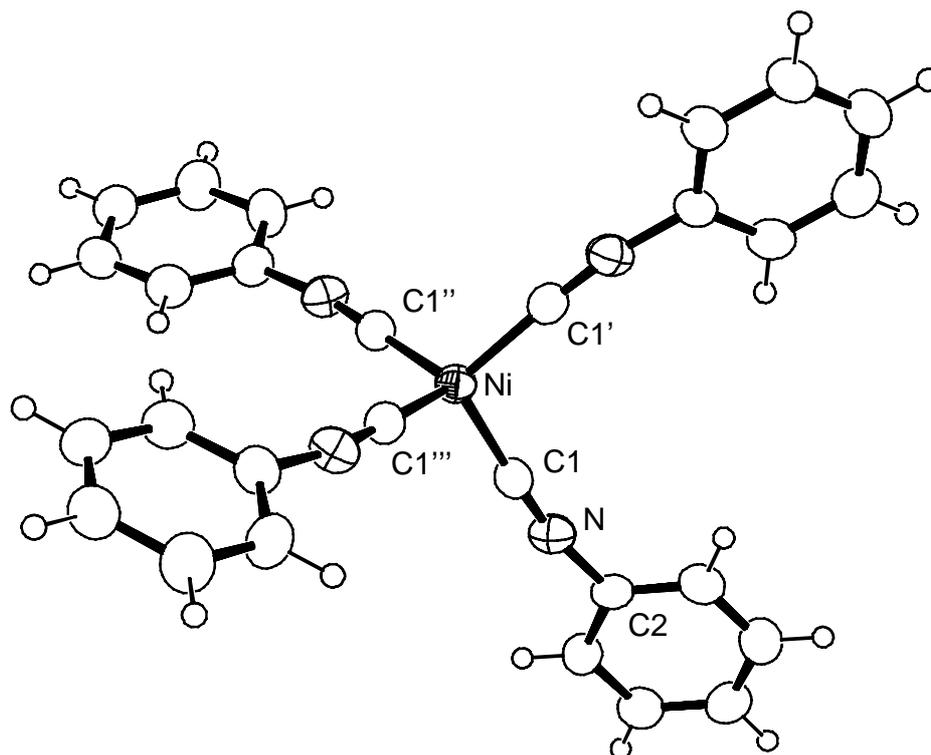


Abbildung 6.1. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von Tetraphenylisocyanidnickel(0) **31**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ni-C1 1.828(3), N-C1 1.162(4), N-C2 1.388(5), C1-Ni-C1' 111.44(10), C1-Ni-C1'' 105.6(2), C1-Ni-C1''' 111.44(10), C1-N-C2 168.4(4) (markierte Atome repräsentieren symmetrietransformierte Koordinaten des Typs: ' -X, -Y, Z; '' Y, -X, -Z; ''' -Y, X, -Z).

Das Zentralatom ist wie in den meisten Nickel(0)verbindungen tetraedrisch koordiniert und es befindet sich auf einer speziellen Lage mit der Ortssymmetrie T_d . Die Winkel am Isocyanidstickstoffatom weichen 12° von dem sp -Hybridwinkel von 180° ab. Im IR-Spektrum beobachtet man eine Verschiebung der CN-Streckschwingungsfrequenz von 2127 cm^{-1} für das freie Isocyanid zu niedrigeren Wellenzahlen (2031 , 1986 cm^{-1} , die Schulter bildet sich aufgrund der Abweichung von **31** von der idealen T_d -Symmetrie). Dies ist konsistent mit den Erwartungen für eine Verbindung mit elektronenreichem Zentralatom. Es kommt zu einer verstärkten Rückbindung vom Metall zum Liganden, wodurch die Bindungsordnung im Isocyanidliganden erniedrigt wird. Eindeutig nachweisen kann man dies nur anhand der Kraftkonstante der CN-Bindung, die direkt mit der positiven Ladung des Kohlenstoffatoms korreliert und damit reziprok zu der negativen Ladung des Zentralatoms ist. Je größer die positive Partialladung am Kohlenstoffatom ist, um so leichter kann der nucleophile Angriff des Aminstickstoffatoms und damit der intramolekulare Ringschluss unter Carbenbildung stattfinden. Eine Berechnung der Kraftkonstanten, wie bei Wolfram(0)-, Chrom(0)-

oder Palladium(II)komplexen, ist im Fall von T_d -Symmetrie am Zentralatom nicht möglich. Wie aus der Charaktertafel ersichtlich ist, kann bei T_d -Symmetrie ein Teil der Schwingungen der σ - und der π -Orbitale nicht getrennt werden.

O_h	s-Orbitale	p-Orbitale	T_d	s-Orbitale	p-Orbitale
A_{1g}		$x^2+y^2+z^2$	A_1		$x^2+y^2+z^2$
E_g		$(2z^2-x^2-y^2, x-y^2)$	E		$(2z^2-x^2-y^2, x-y^2)$
T_{1g}	R_x, R_y, R_z		T_1	R_x, R_y, R_z	
T_{2g}		(xz, xy, yz)	T_2	(x, y, z)	(xz, xy, yz)
T_{1u}	(x, y, z)				

Tabelle 6.1. Ausschnitte aus den Charaktertafeln O_h und T_d (nur relevante Rassen sind aufgeführt).

Somit lassen sich zwar die benutzten Näherungen^[60] auf diese Verbindungen anwenden, da es aber nicht möglich ist, die Schwingungen der an den Bindungen beteiligten Orbitale voneinander zu separieren, können die erhaltenen Gleichungssysteme nicht gelöst werden. Die für die Beschreibung der Schwingungen der Orbitale notwendigen Rassen sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Bei Tetraedergeometrie können die Schwingungen der p_x -, p_y - und p_z -Orbitale nicht von denen der d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale separiert werden, da sie beide zur Rasse T_2 gehören. Bei oktaedrischer und bei quadratisch-planarer Koordination ist dies hingegen möglich.

Eine Aussage darüber, ob ein intramolekularer Ringschluss von 2-Aminophenylisocyanid zum NH,NH-Carben stattfindet oder nicht, kann folglich nicht getroffen werden. In den berechneten Fällen für oktaedrische bzw. quadratisch-planare Geometrie bei N,O-Carbenkomplexen findet ein Ringschluss ab einer Kraftkonstante oberhalb 1710 Nm^{-1} statt.^[13c]

Im Fall der Nickelisocyanidkomplexe kann die Ringschlusstendenz nur grob aus der Lage der Bande abgeschätzt werden. Hydroxyfunktionalisierte Isocyanidkomplexe, die eine CN-Streckschwingung von über 2130 cm^{-1} zeigen, reagieren zumindest teilweise zu den entsprechenden N,O-Carbenkomplexen. Isocyanidschwingungen unter 2000 cm^{-1} zeigen eine Stabilisierung des 2-Hydroxyphenylisocyanidliganden.^[13c] Da die CN-Resonanz bei 2031 cm^{-1} beobachtet wird, erscheint es wahrscheinlich, dass es zum Ringschluss an ein oder maximal zwei Isocyanidliganden kommt. Die daraus

resultierende Erhöhung der Elektronendichte am Metall verstärkt die $d-\pi^*$ -Rückbindung zu den anderen Isocyanidliganden, wodurch eine Stabilisierung des offenen 2-Aminophenylisocyanids erfolgt.

Setzt man 2,6-Dimethylphenylisocyanid anstelle von **30** mit **NiCod** um, so kommt es zu größeren Abweichungen des CNR-Winkels von 180° . Man erhält Winkel zwischen 175° und 161° am Isocyanidstickstoffatom. Dies könnte entweder durch die Methylgruppen am Aromaten oder durch Packungseffekte erklärt werden. Die CN-Streckschwingungen der freien Isocyanide werden alle im Bereich von $2113 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet, woraus man schließen kann, dass die Bindungsordnung im Isocyanidliganden vom Metall bestimmt wird. Die Abwinkelung am Isocyanidstickstoffatom im Tetrakis(2,6-dimethylphenylisocyanid)nickel(0) **32** im Vergleich zu **31** ist folglich durch Packungseffekte bedingt (Abbildung 6.2).

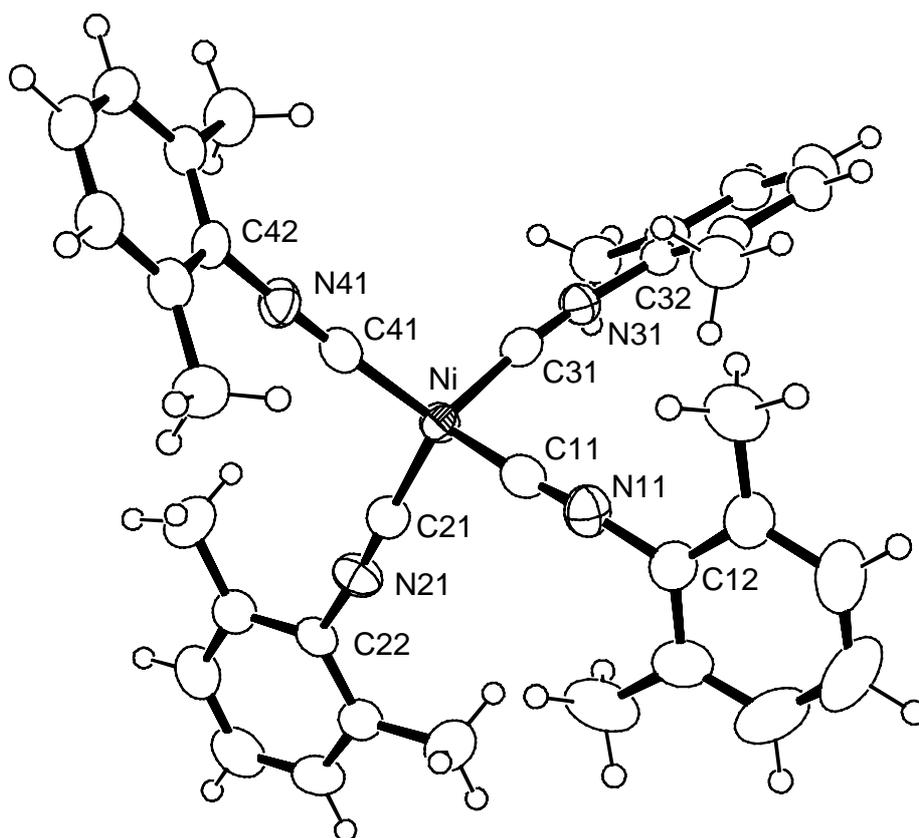


Abbildung 6.2. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von Tetrakis(2,6-dimethylphenylisocyanid)nickel **32**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C11 1.822(4), Ni-C21 1.839(4), Ni-C31 1.839(3), Ni-C41 1.841(3), N11-C11 1.177(4), N11-C12 1.389(4), Ni-C11-N11 172.7(3), C11-Ni-C21 109.45(14), C11-Ni-C31 101.69(14), C11-Ni-C41 111.60(15), C11-N11-C12 161.5(3), C21-N21-C22 175.0(3), C31-N31-C32 165.9(3), C41-N41-C42 173.4(3).

Die analoge Umsetzung von **NiCod** mit dem nitrofunktionalisierten Isocyanid **16** ist ebenfalls erfolgreich und es gelingt, Einkristalle des Tetra(2-nitrophenylisocyanid)-nickel(0)komplexes **33** zu erhalten (Abbildung 6.3). Die Löslichkeit der Verbindung **33** in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol ist deutlich geringer als die von **31** und **32**. Die IR-Signale für die CN-Streckschwingung liegen im Bereich von 2000 cm^{-1} und die maximale Abweichung (11°) des CNR-Winkel von 180° ist geringer als bei **32** (19°). Die Abweichung von der linearen Anordnung kommt, wie schon beim Komplex mit 2,6-Dimethylphenylisocyanid **32**, durch Packungseffekte zustande. Die geringe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln kann durch den großen Partialladungsanteil der Nitrogruppen, der die Polarität von **33** erhöht, erklärt werden.

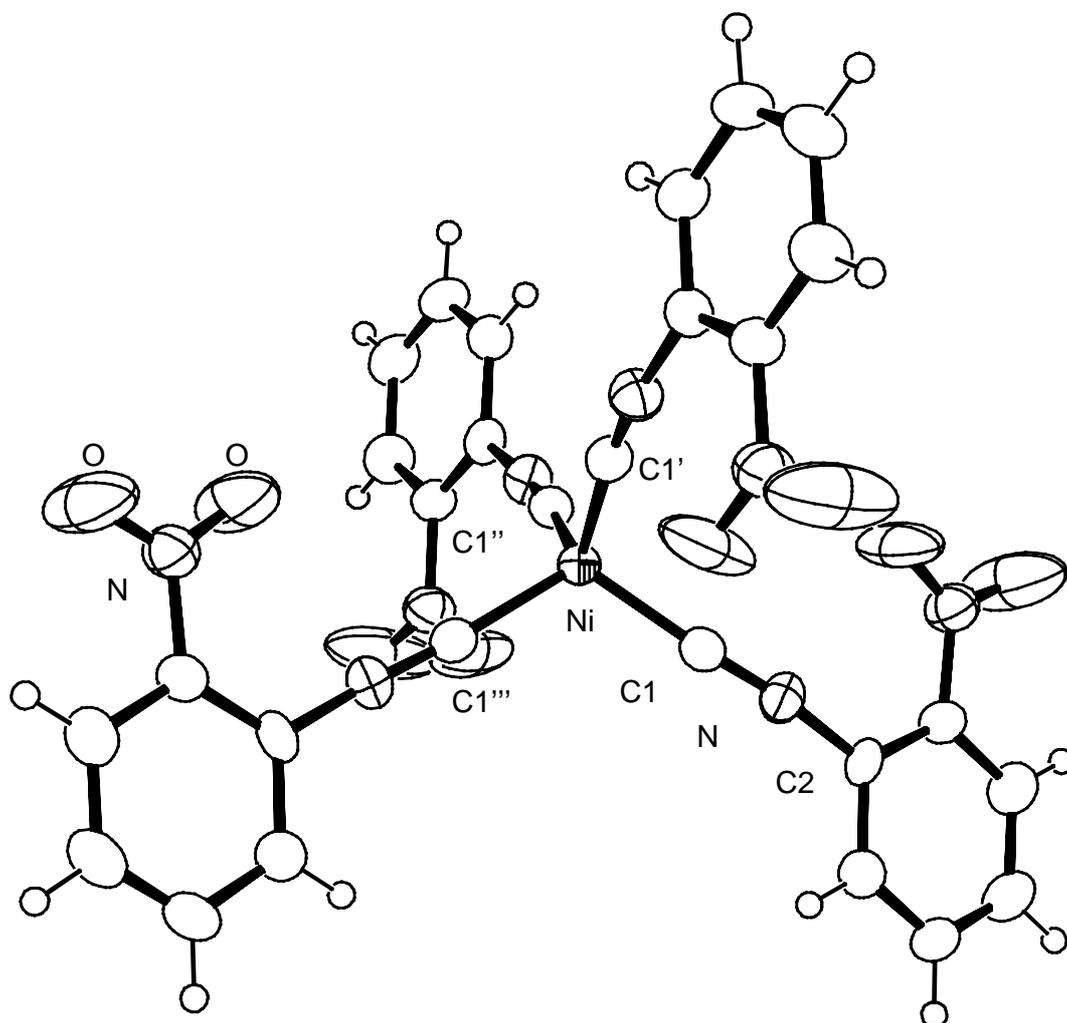


Abbildung 6.3. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von Tetra(2-nitrophenylisocyanid)nickel(0) **33**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.835(3), N-C1 1.167(3), N-C2 1.388(3), Ni-C1-N 174.3(2), C1-Ni-C1' 114.40(15), C1-Ni-C1'' 107.06(7), C1-Ni-C1''' 107.06(7), C1-N-C2 168.9(3) (markierte Atome symmetrietransformierte Koordinaten des Typs ' $-X+1/2, -Y+1/2, Z$; '' $X, -Y+1/2, -Z+1/2$; ''' $-X, Y, -Z+1/2$).

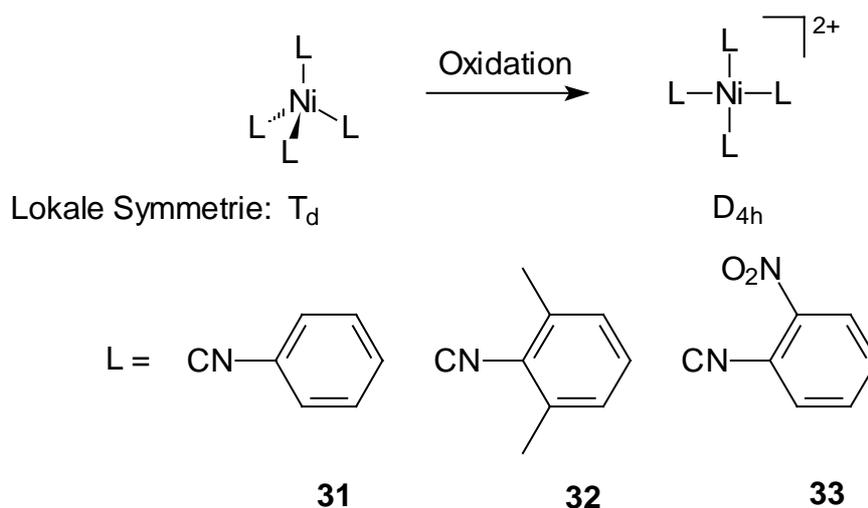
Bei der Umsetzung des azidofunktionalisierten Isocyanids **3** mit dem Nickel(0)precursor erhält man bei der Zugabe des Liganden sofort ein braunes, in allen gängigen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Aufgrund der Tatsache, dass diese Verbindung redoxlabil und explosiv sein dürfte, wurde dieses Pulver nicht getrocknet. Zur Analytik kann daher nur das IR-Spektrum verwendet werden. Anhand der Vergleiche dieser Daten mit denen der Umsetzungen von **NiCod** mit **16** und **30**, kann man davon ausgehen, dass sich der Tetrakisocyanidkomplex gebildet hat.

Mit Nickel(0) scheint ein geeignetes Zentralatom gefunden worden, um homoleptische Isocyanidkomplexe darzustellen. Durch Oxidation des Nickelatoms sollte sich dessen Koordinationsgeometrie von tetraedrisch zu quadratisch-planar ändern. Außerdem sollte die Oxidation aufgrund der reduzierten Elektronendichte am Metallion zu stabileren Verbindungen führen. Durch Reduktion der Nitrofunktion **16** bzw. der Azidofunktion **3** und anschließenden intramolekularen Ringschluss sollte man so zu einem planaren Tetracarbenkomplex gelangen. Da einerseits das Metallatom oxidiert, andererseits der Ligand reduziert werden muss, stellt sich die Frage, welcher Schritt zuerst ausgeführt werden sollte. Es werden daher unabhängig voneinander Versuche zur Oxidation und zur Reduktion durchgeführt, um festzustellen, welche Reihenfolge günstiger ist.

6.3.2. Oxidationsversuche von Nickel(0)isocyanidkomplexen

Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit beschrittene Weg zur Darstellung von Nickel(II)isocyanidkomplexen durch Oxidation von Nickel(0)komplexen stellt ein neues Verfahren dar. Es ist nur wenig über das Redoxverhalten dieser Komplexe bekannt. Die Oxidation des Nickel(0) zum Nickel(II) sollte zu einer Änderung der Koordinationsgeometrie führen, da Nickel(II) als d^8 -Zentralatom quadratisch-planare Koordination bevorzugt (Schema 6.3).

Neben der bereits erwähnten Kristallstruktur eines homoleptischen Nickel(II)isocyanidkomplexes ist lediglich eine weitere Kristallstruktur eines Nickel(II)isocyanidkomplexes^[61] veröffentlicht. Das zeigt, dass der Forschungsbedarf hier sehr groß ist.



Schema 6.3. Oxidationsversuche der Nickel(0)komplexen **31**, **32** und **33**.

Die $d-\pi^*$ -Rückbindung wird durch die Abgabe von Elektronen des Metalls bei der Oxidation geschwächt. In Analogie zu Abbildung 4.1 kommt es dadurch zu einer Erhöhung der Bindungsordnung des Isocyanids, wodurch die Resonanzfrequenz der Isocyanidfunktion im IR-Spektrum zu höheren Wellenzahlen verschoben wird. Die Oxidation des Zentralatoms kann also indirekt durch Verschiebung der CN-Streckschwingung im IR-Spektrum beobachtet werden.

Zur Oxidation wird **31** in fester Form der Luft ausgesetzt. Hierbei erweist sich die Verbindung als erstaunlich stabil. In CH_2Cl_2 - oder Toluol-Lösung erfolgte die Zersetzung schneller. Dies kann anhand des Farbumschlags oder durch die Abnahme der Intensität aller Peaks im IR-Spektrum festgestellt werden.

Das sterisch besser abgeschirmte Nickelatom in **32** wird in fester Form von Luft kaum merklich angegriffen und ist auch in Lösung deutlich stabiler. Es wird eine Verschiebung der CN-Schwingung im IR-Spektrum beobachtet, wobei aber, wie man in Abbildung 6.4 **C** sieht, die Intensität der Schwingung deutlich abnimmt.

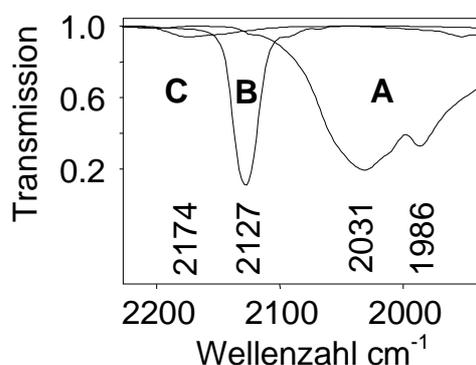


Abbildung 6.4. IR-Spektrum von **32** (**A**), freiem Isocyanid (**B**) und dem Oxidationsprodukt von **32** in Toluollösung (**C**).

Luft ist kein geeignetes Oxidationsmittel. Es kann jedoch gezeigt werden, dass sich die Komplexe oxidieren lassen und die Voraussagen zur Bandenverschiebung mit dem Experiment übereinstimmen.

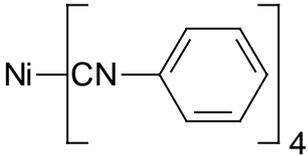
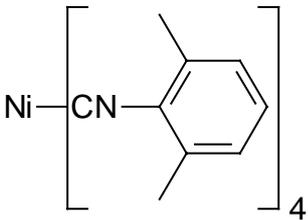
Verbindung	Silbersalz
	<p>AgClO₄</p> <p>AgNO₃</p>
	<p>AgClO₄*</p> <p>AgNO₃*</p> <p>AgBF₄</p>

Tabelle 6.2. Oxidationsversuche von **31** und **32** mit Silbersalzen (*: bei diesen Reaktionen gelang es, Einkristalle zu erhalten, die röntgenstrukturell charakterisiert werden konnten).

Weitere Oxidationsversuche werden mit Silbersalzen durchgeführt, die in Tabelle 6.2 aufgeführt sind. In allen Fällen kann nach etwa einer Stunde ein graues Pulver isoliert werden. Die Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen Einkristalle ergibt, dass bei den Reaktionen mit Silberperchlorat und -nitrat die Diisocyanidsilberkomplexe **34** und **35** entstehen (Abbildung 6.5). Interessant ist die fast lineare Anordnung der Liganden in **35**. Sie bilden mit 176 ° einen um 20 ° größeren Winkel als in der Struktur des bekannten Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylisocyanid)(hexafluorophosphat)silber(I)^[62]. Der CAgC-Winkel des Perchloratsalzes **34** liegt mit 168° zwischen diesen beiden Werten für Silber(I)komplexe mit aromatischen Isocyanidliganden. Auch andere Isocyanidsilberkomplexe zeigen starke Abweichungen des C-Ag-C-Winkels von 180°. Es ist offensichtlich der Normalfall, dass Isocyanidliganden am Silber nicht linear angeordnet sind. Daher ist die weitere Bearbeitung dieses Themas wünschenswert und Gegenstand aktueller Untersuchungen. Wie man erkennt, sind Silbersalze aufgrund ihrer Konkurrenz mit dem Nickel in der Funktion als Zentralatome für Isocyanidmetallkomplexe kein geeignetes Oxidationsmittel.

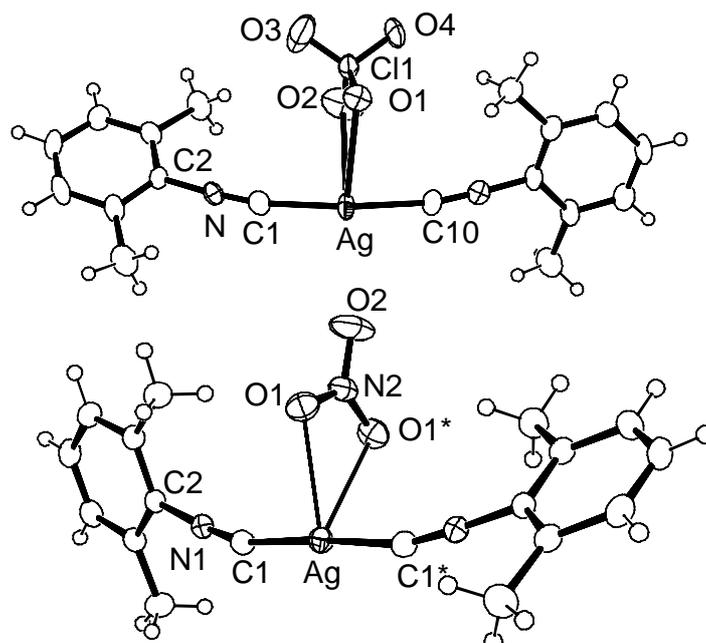


Abbildung 6.5. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von Bis(2,6-dimethylphenylisocyanid)silber(I)perchlorat **34** und -nitrat **35**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] **34**: Ag-O1 2.809(6), Ag-O2 2.867(8), Ag-C1 2.096(10), N-C1 1.144(12), N-C2 1.407(11), Ag-C1-N 170.1(8), C1-Ag-C10 168.6(4), C1-N-C2 175.1(9); **35**: Ag-O1 2.613, Ag-C1 2.0902(15), N1-C1 1.150(2), N1-C2 1.401(2), Ag-C1-N1 162.19(11), C1-Ag-C1* 176.56(7), C1-N1-C2 174.17(13) (* markierte Atome repräsentieren symmetrietransformierte Koordinaten des Typs: -X, Y, 0.5-Z).

Weitere Oxidationsversuche an den Komplexen **31**, **32** und **33** werden mit Iod durchgeführt. Im IR-Spektrum des Oxidationsproduktes erkennt man eine deutliche Verschiebung der CN-Schwingung zu höherer Energie (Abbildung 6.6 **A**) im Vergleich zum Edukt (**B**). Man kann auch ein schwaches Signal bei 2127 cm^{-1} beobachten, das von freiem Ligand (**C**) stammt. Bei der Reaktion kommt es zur teilweisen Oxidation und Zersetzung des Komplexes, da bei gleicher Probenkonzentration die Signalintensität abnimmt.

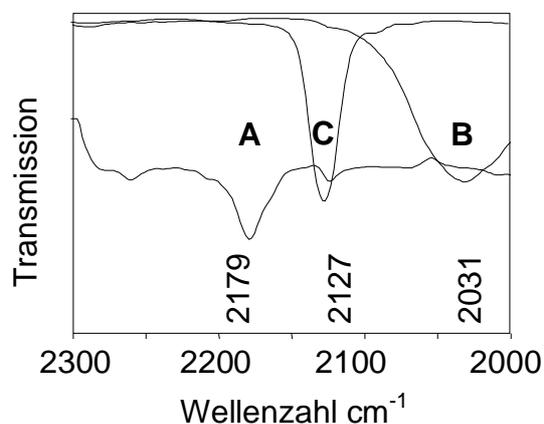


Abbildung 6.6. IR-Spektren des **A** Rohproduktes der I_2 -Oxidation von **31**, **B** Eduktes **31** und **C** freien Liganden **30**.

Die besten Ergebnisse werden mit Ferroceniumsalsen als Oxidationsmittel erzielt. Diese Variante bietet viele Vorteile. Das Produkt ist leicht zu reinigen, da Ferrocen gut abgetrennt werden kann. Außerdem erhält man beim Einsatz von Hexafluorophosphatferrocenium eine weitere spektroskopische Sonde. Obwohl es sich bei dem Hexafluorophosphatanion um ein nicht oder nur schwach koordinierendes Anion handelt, kann eine deutliche Verschiebung der Signale im ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektrum bei der Reaktion beobachtet werden. Aufgrund der Empfindlichkeit dieser Kerne in der NMR-Spektroskopie, die mit der von Protonen vergleichbar ist, können schon mit geringen Substanzmengen gut zu interpretierende Spektren erhalten werden. Allerdings ist nur festzustellen, dass eine Reaktion stattgefunden hat, weil sowohl Fluor als auch Phosphor ausschließlich im Anion vorliegen. Nickel(II) ist nur bei exakt quadratisch-planarer Koordination diamagnetisch. Schon bei geringen Abweichungen von dieser Geometrie erhält man im NMR-Spektrum auf einige ppm verbreiterte Signale, so dass das ^1H -NMR-Spektrum nicht mehr ausgewertet werden kann. Im ^{13}C -NMR-Spektrum paramagnetischer Verbindungen kann das Isocyanidsignal aufgrund seiner äußerst geringen Intensität nicht beobachtet werden. Das ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektrum ist trotz einer Verbreiterung um einige ppm gut interpretierbar. Ob sich die Koordinationsgeometrie bei der Oxidation ändert, ist nicht bekannt, daher bietet es sich an, auf diese zusätzlichen spektroskopischen Sonden zurückzugreifen.

Die Produkte der Reaktionen von **31** und **32** mit Ferrocenium zeigen ähnliche IR-Spektren wie die Produkte der Oxidation von **31** und **32** mit Iod. Zusätzlich werden die in Tabelle 6.3 aufgeführten Resonanzen im ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet.

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen bei den Reaktionen von **31**, **32** und **33** stark verbreiterte Resonanzen, die keinerlei Aufspaltungen mehr erkennen lassen, so dass daraus nur wenige Informationen gewonnen werden können. Die Integrale der aromatischen Protonen und der Methylenprotonen bei der Reaktion von **32** liegen nach der Umsetzung weiterhin im erwarteten 1:2-Verhältnis vor. Die Signalverbreiterung und -verschiebung spricht für eine Oxidation des Nickels. Bei der Umsetzung des Ferroceniumsalses mit **33** ist außerdem nach der Reaktion keine Phosphorresonanz mehr nachzuweisen und das Produkt besitzt eine deutlich schlechtere Löslichkeit als das Edukt. Vermutlich hat eine Fluoridabstraktion stattgefunden, so dass das dann

vorliegende koordinierende Fluoridanion den Komplex stark polarisiert und damit die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln herabsetzt.

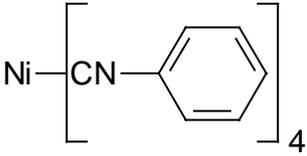
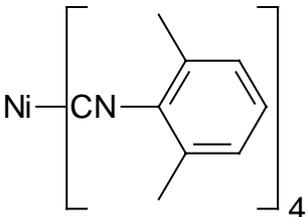
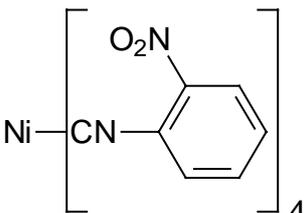
Reaktion von Ferrocenium PF ₆ mit	¹⁹ F-NMR-Signal	³¹ P-NMR-Signal
	-68 d	-141 sept
	-66 d	-139 sept
	-64 d	-----

Tabelle 6.3. ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopische Daten der Verbindungen **31**, **32**, **33** (Verschiebung von Ferrocenium PF₆: ¹⁹F-NMR: -72 d, ³¹P-NMR: -145 sept).

Aus diesen Oxidationsversuchen können folgende Erkenntnisse gewonnen werden. Die Oxidation von Nickel(0)isocyanidkomplexen ist möglich. Gut geeignet dafür sind Iod oder Ferroceniumsalze. Bei letzteren ist man in der Lage, durch Wahl geeigneter Gegenionen, zusätzliche analytische Sonden einzuführen. Bei dem Oxidationsprodukt von **31** kann im ESI-MS-Spektrum nur die Verbindung mit drei Liganden nachgewiesen werden. Es ist möglich, dass in Lösung, wie sie bei ESI-MS-Messungen verwendet wird, ein Isocyanidligand dissoziiert und so nur der Triisocyanidkomplex nachgewiesen werden kann.

Liegen freies Isocyanid und Nickel(II) nebeneinander vor, so kommt es zur Nickel katalysierten Polymerisation des Isocyanids.^[52,59] Die sich dabei bildenden Nebenprodukte verhindern eine gezielte Reaktionsführung. Es sollte daher versucht werden, zuerst den Carbenkomplex zu erzeugen und anschließend die Oxidation zum

Nickel(II)komplex durchzuführen. Außerdem kann so der Einsatz stärkerer Reduktionsmittel, wie sie bei der Reduktion des Nitrophenylisocyanidkomplexes **33** benötigt werden, nicht wieder zur Reduktion des Nickelatoms führen.

6.3.3. Versuche zur Carbenbildung in Nickel(0)isocyanidkomplexen

Bei den Versuchen zur Carbenbildung werden die unfunktionalisierten Nickel(0)isocyanidkomplexe **31** und **32** mit Nucleophilen umgesetzt, um durch intermolekulare Reaktion Carbenkomplexe zu erzeugen. Die an diesen Komplexen durchgeführten Versuche sind in Tabelle 6.4 aufgelistet. Durch Reduktion der Nitrogruppen zur Aminofunktion im Komplex **33** und anschließendem intramolekularen Ringschluss sollte man ebenfalls einen Carbenkomplex bzw. einen offenen 2-Aminophenylisocyanidnickel(0)komplex erhalten. Auch der nicht isolierte 2-Azidophenylisocyanidnickel(0)komplex (**Ni-3**) wird *in situ* mit Phosphanen umgesetzt (Tabelle 6.4).

Edukt	Nucleophiles Agens zur Carbenbildung	Lösungsmittel	Temperatur	Dauer
31/ 32	NH ₃	Toluol	0 °C/ 25 °C/ 60 °C	1 h
	C ₃ H ₇ NH ₂		25 °C/ Reflux	30 min/ 2 h
33	Hydrazinhydrat		50 °C/ Reflux	1 h
	Phenylhydrazin		Reflux	2 h
	Hydrazinhydrat	EtOH	25 °C	24 h
	Hydrazinhydrat/ C	MeOH/ EtOH/ THF	Reflux	2 h
	Hydrazinhydrat/ Pd/ C	MeOH/ EtOH	25 °C	12 h
	Hydrazinhydrat/Raney-Ni	MeOH/ THF	25 °C	12 h
Ni-3	PPh ₃ / HCl/ HBF ₄ / HClO ₄	THF	25 °C	12 h/ 24 h
	PMe ₃ / HCl/ HBF ₄ / HClO ₄	THF/ MeOH	25 °C	12 h/ 24 h

Tabelle 6.4. Zusammenstellung der durchgeführten Versuche um von Nickel(0)-isocyanidkomplexen zu Carbenkomplexen zu gelangen.

Bei den Reaktionen von **31** und **32** mit Propylamin werden Farbveränderungen festgestellt, da jedoch keine eindeutigen analytischen Daten erhalten werden können,

gelingt es nicht durch intermolekulare Reaktion aus den Komplexen **31** und **32** Carbenkomplexe darzustellen. Versuche mit **33** waren erfolgreicher. Durch Reduktion mit Raney Nickel in THF/ Methanol erhält man eine Verbindung, die im IR-Spektrum eine scharfe CN-Streckschwingung bei 1725 cm^{-1} und verbreiterte NH-Resonanzen bei 3575 cm^{-1} und 3502 cm^{-1} zeigt. Die Resonanzen der Nitrogruppen sind vollständig verschwunden. Das NMR-Spektrum zeigt trotz klarer Lösung und Luftausschluss eine starke Linienverbreiterung, was für eine paramagnetische Verbindung spricht. Nickel(0)-, die keine tetraedrische, oder Nickel(II)komplexe, die keine quadratisch-planare Geometrie aufweisen, sind paramagnetisch. Dies ist der Fall, wenn es durch die Reduktion der Nitrogruppen in **33** nur teilweise zum Ringschluss der 2-Aminophenylisocyanidliganden kommt. In diesem Fall liegen Carben- und Isocyanidliganden nebeneinander vor, wodurch die Koordinationssphäre des Nickels stark verzerrt wird. Als Produkt erhält man dann eine paramagnetische Verbindung.

Bei der Eintopfreaktion des 2-Azidophenylisocyanids **3** mit **NiCod**, PR_3 und anschließender Säurezugabe werden farblose Kristalle erhalten. Es handelt sich dabei nicht um einen Carbenkomplex sondern lediglich um das Benzimidazoliumsalz **BenzBF₄** (Abbildung 6.7).

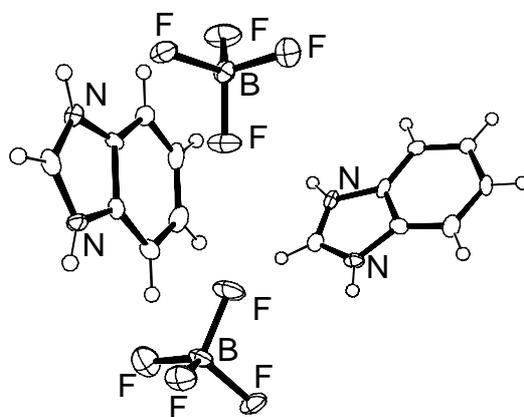
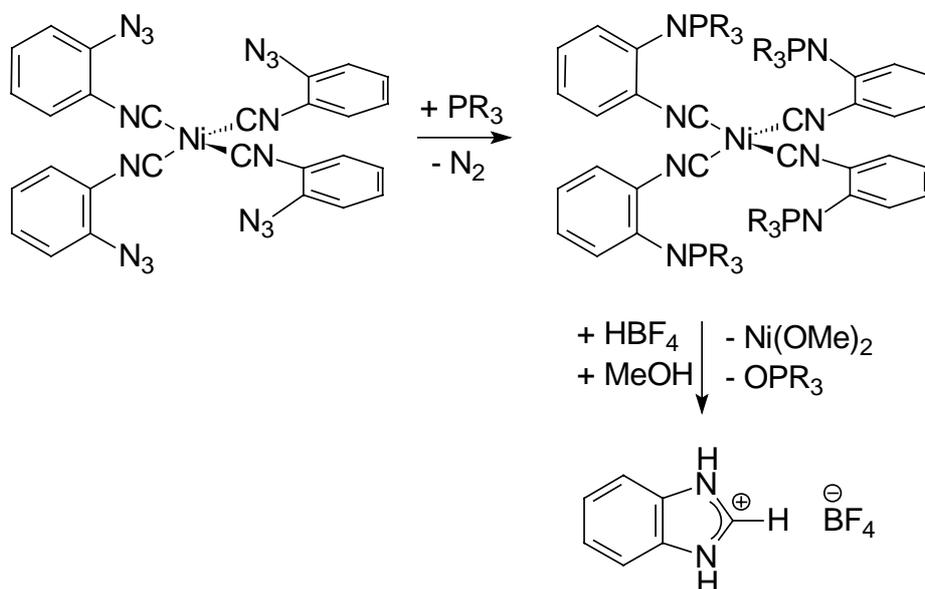


Abbildung 6.7. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von Benzimidazoliumtetrafluoroborat **BenzBF₄**. Die Bindungslängen und -winkel entsprechen den in der Literatur bekannten Werten^[63].

Diese Reaktion zeigt, dass es auch bei den Nickel(0)carbenkomplexen ein grundlegendes Problem gibt. Carbenliganden sind bessere σ -Donoren und schlechtere π -Akzeptoren als Isocyanidliganden. Bei der Reduktion und den anschließenden intramolekularen Ringschluss zum Carben wird die Elektronendichte am Zentralatom erhöht. Am Nickel(0) als d^{10} -Metall kann so viel Elektronendichte nicht mehr stabilisiert

werden, so dass der Komplex instabil wird und zerfällt. Die anschließende Protonierung des freien Carbens durch die Säure führt zum **BenzBF₄** (Schema 6.4).



Schema 6.4. Reaktion des 2-Azidophenylisocyanidnickelkomplexes mit PR_3 und HBF_4 zum Bezimidazoliumsalz.

Abschließend ist festzustellen, dass es am Nickel(0) gelingt, ausgehend von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel **NiCod** verschiedene homoleptische Isocyanidkomplexe darzustellen. Die Umsetzung zum Tetracarbennickel(0)komplex scheitert daran, dass die entstehende Nickel(0) Verbindung instabil ist und zerfällt. Zuerst die Oxidation zu den entsprechenden Nickel(II)verbindungen durchzuführen, ist nur äußerst begrenzt möglich, da es hierbei zur Polymerisation von frei in Lösung vorliegendem Isocyanid kommt. Weiterhin wird bei der sich anschließenden Reduktion der Liganden **16** an Nickel(II) zum 2-Aminophenylisocyanid auch das Nickel reduziert und man erhält wiederum den instabilen Nickel(0)komplex. Mit den untersuchten Komplexen und den beschriebenen Methoden gelingt es nicht, einen Tetracarbonkomplex am Nickel(II) darzustellen.

7. Komplexe mit Ruthenium

7.1. Allgemeines über Rutheniumkomplexe

Bei der Reduktion der Liganden zum 2-Aminophenylisocyanid werden die Nickel(0)komplexe (d^{10}) instabil und zerfallen aufgrund der zu hohen Elektronendichte am Zentralatom. Dieses Problem sollte beim elektronenärmeren Ruthenium(II) (d^6) nicht auftreten, weil Ruthenium, im Gegensatz zu Nickel, in Isocyanidkomplexen in der Oxidationsstufe Zwei eingesetzt werden kann. Es ist daher auch weniger luftempfindlich und somit problemloser zu handhaben. Außerdem ist keine der Ausgangsverbindungen derartig giftig wie Nickel(0)tetracarbonyl.

Bei der für Ruthenium(II)isocyanidkomplexe erwarteten oktaedrischen Koordinationsgeometrie erhält man diamagnetische Komplexe, wodurch es in den NMR-Spektren zu keiner Linienverbreiterung kommt. Die axialen Positionen der meisten Ruthenium(II)isocyanidkomplexe werden von Halogeniden besetzt, so dass es zu einer Verzerrung des Oktaeders zur quadratischen Bipyramide kommen sollte. Unter bestimmten Bedingungen kann eine *cis-trans*-Isomerie^[64] beobachtet werden, so dass die Halogenide in den axialen Positionen nicht zu stark gebunden scheinen und Halogenidabstraktion oder -austausch möglich ist. Dies wurde bereits am Dichlorotetrakis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II)komplex durchgeführt.^[65]

Vom Ruthenium ist bereits ein Tetracarbenkomplex^[66] bekannt dessen Carbenliganden sich vom 1*H*-Imidazol ableiten. In diesen Liganden sind die beiden Stickstoffatome ethylsubstituiert weshalb ihre Darstellung aus den Tetraazafulvalenen erfolgen kann (Abbildung 7.1).

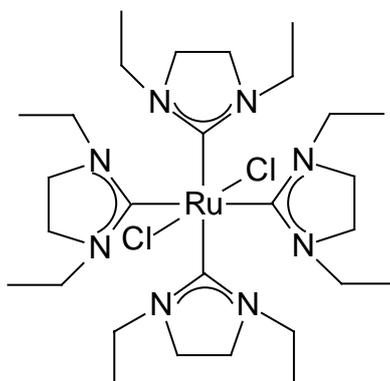


Abbildung 7.1. Einziger bekannter Tetracarbenkomplex des Rutheniums^[66].

An anderer Stelle wird über die Synthese von Carbenkomplexen des Rutheniums durch die Addition von Aminen an koordiniertes Methylisocyanid berichtet.^[67] Die

Existenz eines Tetracarbenkomplexes und die Möglichkeit der Carbenbildung durch nucleophilen Angriff einer Aminofunktion auf ein Isocyanid sind gute Voraussetzungen, um aus Ruthenium(II)komplexen mit aromatischen Isocyanidliganden durch intramolekularen Ringschluss benzanellierte Carbenkomplexe darzustellen.

Eine Vielzahl von Rutheniumkomplexen spielen in der Katalyse eine wichtige Rolle. Ein typischer Vertreter ist der Grubbs-Katalysator, der bei der ringöffnenden Olefin-Metathese eingesetzt wird. Rutheniumkomplexe erscheinen daher vom Standpunkt der Anwendung her besonders interessant.^[68]

7.2. Direkte Synthese aus dem DMSO-Ruthenium(II)chloridkomplex

Die am häufigsten eingesetzte, kommerziell erhältliche Ausgangsverbindung für Rutheniumisocyanidkomplexe ist das Ruthenium(III)chlorid Hydrat. Dieser Feststoff kann durch kurzes Erhitzen in Dimethylsulfoxid reduziert und zu Dichlorotetrakis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II) **36** umgesetzt werden.^[65] Für die Darstellung ist es entscheidend, die Reaktionsmischung nur für kurze Zeit sehr stark zu erhitzen, da diese Synthese nur im äußerst begrenzten Temperaturbereich gute Ausbeuten liefert. Die Koordination der DMSO-Liganden erfolgt in drei Fällen über das Schwefel- und in einem Fall über das Sauerstoffatom und wurde schon früher diskutiert.^[69]

Die Umsetzung von **36** in Toluol mit 2,6-Dimethylphenylisocyanid liefert nach chromatographischer Reinigung einen einheitlichen, gelben Feststoff **37**. Aus Toluol können Einkristalle erhalten werden (Abbildung 7.2).

Bei genauerer Betrachtung der Winkel am Ruthenium Dichlorotetrakis(2,6-dimethylphenylisocyanid)ruthenium(II)komplex **37** fällt auf, dass sich zwei zueinander *trans*-ständige Isocyanidliganden im Rahmen der Fehlergrenzen identisch verhalten, während die beiden zueinander ebenfalls *trans*-ständigen Isocyanide unterschiedliche Bindungslängen und -winkel aufweisen. Bei **37** weichen die CNR-Winkel am Isocyanidstickstoff im Mittel um knapp 3 ° von 180 ° ab, was deutlich geringer ist als die mittlere Abweichung bei dem entsprechenden Nickel(0)komplex **32** (mittlere Abweichung: 11 °). Die IR-Resonanz der Isocyanidstreckschwingung in **37** liegt mit 2122 cm⁻¹ deutlich höher als bei **32** (2029, 1999 cm⁻¹), was für eine deutlich verminderte Elektronendichte am Metall spricht. Somit sollte die Carbenbildung bei Ruthenium(II)komplexen im Vergleich zu den analogen Nickel(0)komplexen verstärkt stattfinden.

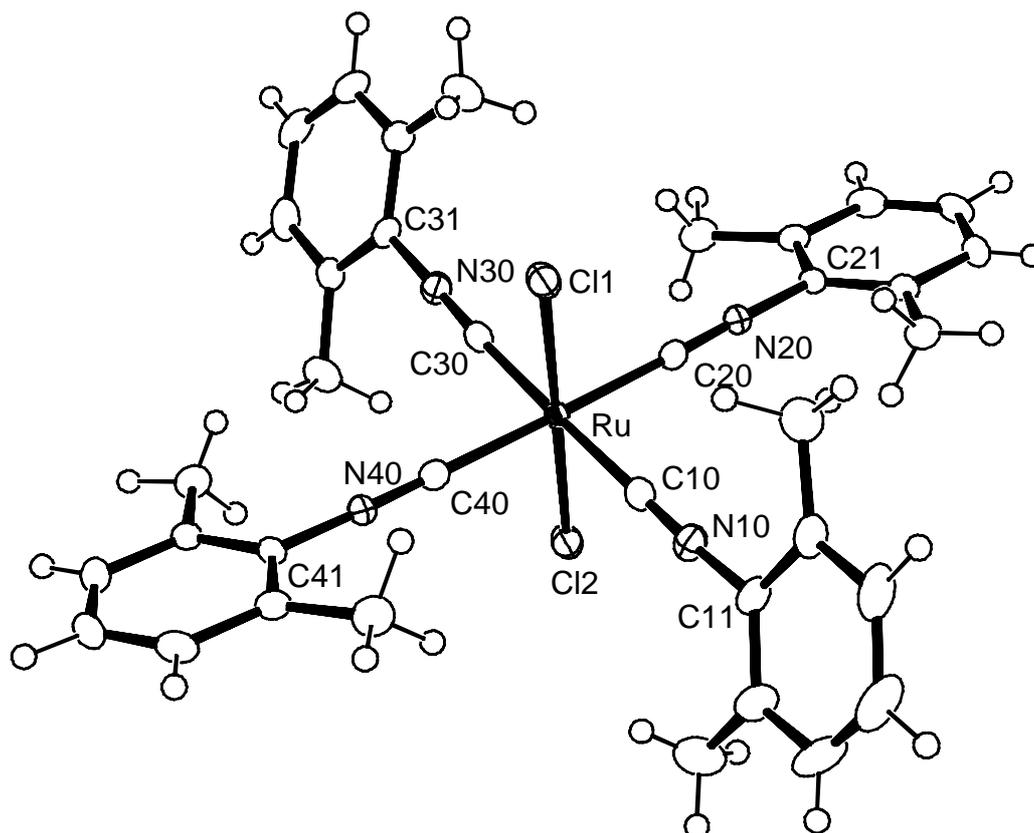
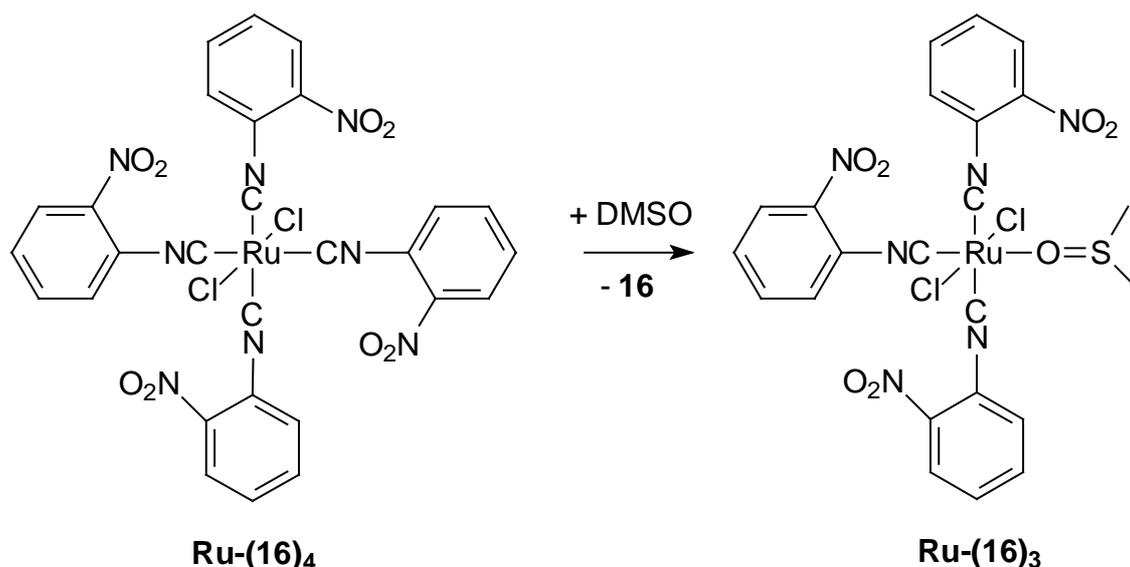


Abbildung 7.2. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von Dichlorotetrakis(2,6-dimethylphenylisocyanid)ruthenium(II) **37**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-Cl1 2.4177(5), Ru-Cl2 2.4176(5), Ru-C10 1.995(2), Ru-C20 1.993(2), Ru-C30 1.979(2), Ru-C40 1.987(2), N10-C10 1.149(2), Cl1-Ru-Cl2 179.27(2), Cl1-Ru-C10 90.93(5), Cl2-Ru-C10 89.80(5), C10-Ru-C20 179.02(8), C10-Ru-C30 88.94(8), C10-Ru-C40 90.43(7), C10-N10-C11 177.7(2), C20-N20-C21 178.0(2), C30-N30-C31 179.2(2), C40-N40-C41 174.0(2).

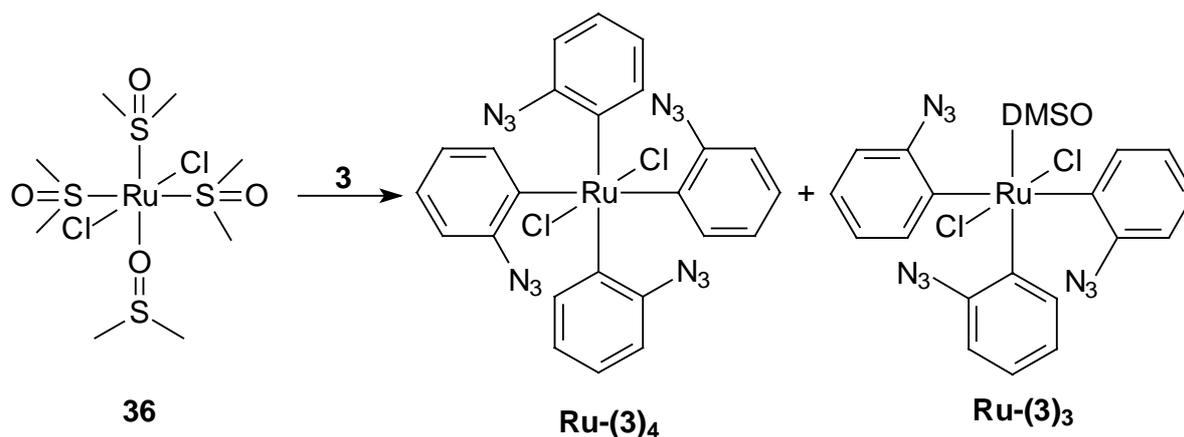
Bei der Umsetzung des DMSO Komplexes **36** mit dem funktionalisierten Isocyanid **16** wird die gelbe Suspension beim Erhitzen klar, und das Produkt kann nach kurzer Zeit in Form eines gelben Niederschlags aus dem siedenden Toluol abgetrennt werden. Nach mehreren Tagen unter Argon zeigt sich eine deutliche Farbveränderung von hellgelb nach braun. Im Gegensatz zu der Umsetzung mit dem unfunktionalisierten Isocyanid und zu den Versuchen am Nickel, erhält man neben dem Tetrakisocyanidkomplex **Ru-(16)₄** bei dieser Reaktion auch den Komplex mit drei Isocyanidliganden **Ru-(16)₃** (Schema 7.1). Die freie Koordinationsstelle besetzt in **Ru-(16)₃** ein Molekül DMSO. Es gelingt jedoch nicht, die beiden Verbindungen zu trennen. Im ESI-MS-Spektrum lassen sich beide Verbindungen beobachten. Das IR-Spektrum zeigt drei Signale für die Isocyanide (2160, 2118 cm^{-1} ; sowie freies Isocyanid **16**: 2128 cm^{-1}), was für einen Komplex der Symmetrie D_{4h} spricht (**Ru-(16)₄**). Im ^1H -NMR-Spektrum wird der Triisocyanidkomplex **Ru-(16)₃** mit ein Protonenverhältnis

von zwölf aromatischen (drei Moleküle Isocyanid) zu sechs aliphatischen (ein Molekül DMSO) Protonen beobachtet. Die CHN-Analyse spricht für ein Gemisch aus dem Tri- und dem Tetrakisocyanidkomplex (2:1). Die analytischen Daten ändern sich auch durch mehrfaches Umkristallisieren nicht. **Ru-(16)_{3/4}** ist in Analogie zum Nickel(0)komplex aufgrund des polareren Liganden **16**, schwerer löslich als der entsprechende 2,6-Dimethylphenylisocyanidkomplex.



Schema 7.1. Umwandlung des Tetrakisocyanid- **Ru-(16)₄** in den Triisocyanidruthenium(II)komplex **Ru-(16)₃**.

Die Umsetzung des DMSO-Komplexes **36** mit dem Azido funktionalisierten Isocyanid **3** verläuft ähnlich der mit **16** (Schema 7.2). Im Gegensatz zur Synthese von **Ru-(16)_{3/4}** klart die Reaktionslösung im Verlauf der Reaktion aber nicht auf. Es kann lediglich eine Farbänderung der Suspension von gelb nach grün beobachtet werden, was bedeutet, dass das Produkt **Ru-(3)_{3/4}** in Toluol schwerer löslich ist als **Ru-(16)_{3/4}**. Auch bei **Ru-(3)_{3/4}** gelingt es nicht, den entstehenden Tetra- **Ru-(3)₄** von dem ebenfalls erzeugten Triisocyanid-DMSO-Komplex **Ru-(3)₃** zu trennen. In diesem Fall können keine Informationen über die Symmetrie des Komplexes aus dem IR-Spektrum gewonnen werden, da die Valenzschwingungen der Azido- und der Isocyanidfunktion im Spektrum von **Ru-(3)_{3/4}** eine breite Bande bilden. Aufgrund der noch geringeren Löslichkeit von **Ru-(3)_{3/4}** als von **Ru-(16)_{3/4}** gelingt es nicht eine chromatographische Reinigung, weitere Umsetzungen oder Kristallisation des Komplexes **Ru-(3)_{3/4}** durchzuführen.



Schema 7.2. Darstellung von **Ru-(3)_{3/4}** aus **36**.

Bei den Komplexen **37**, **Ru-(16)_{3/4}** und **Ru-(3)_{3/4}** ist es, im Gegensatz zu den Nickelkomplexen, möglich, die Kraftkonstanten der CN-Bindung nach denen bei Cotton und Kraihanzel vorgeschlagenen Näherungen zu berechnen.^[60] Die verwendeten Größen und erhaltenen Werte können Tabelle 7.1 entnommen werden. Den für die Berechnung der Kraftkonstanten k in den Polyisocyanidkomplexen notwendige Korrekturterm k_i erhält man aus den aufgespaltenen CN-Streckschwingungen. Im Komplex **Ru-(3)_{3/4}** kann dies nicht beobachtet werden, weshalb ein Mittelwert für k_i aus den beiden zugänglichen als Näherung verwendet wird.

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CN) [cm ⁻¹]		k [Nm ⁻¹]	k_i [Nm ⁻¹]
37	2148	2121	1787	15
Ru-(16)_{3/4}	2160	2118	1823	23
Ru-(3)_{3/4}	2119		1748	19*

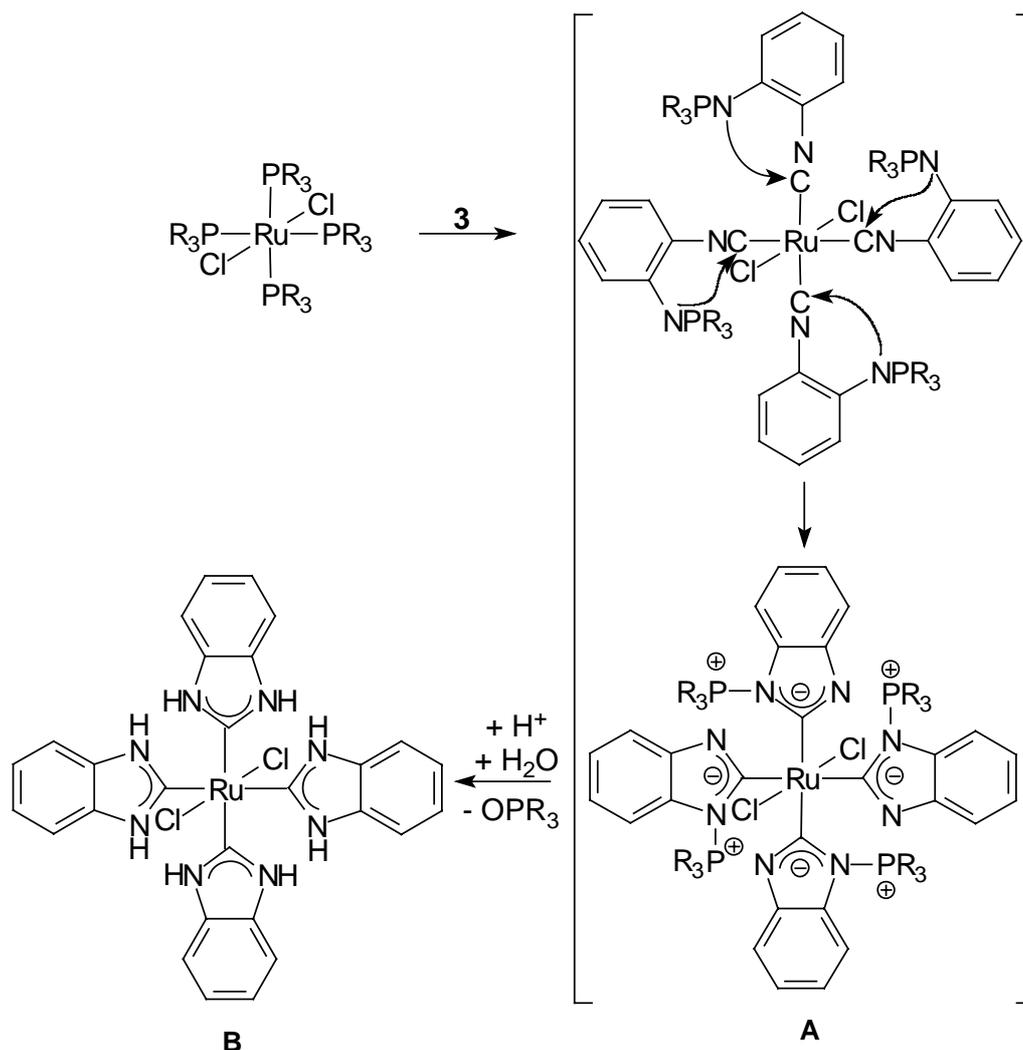
Tabelle 7.1. Aus den IR-Absorbtionen der CN-Streckschwingung berechnete Kraftkonstanten ($\{\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]\}^2 \times 3,8077854 \cdot 10^{-4} = k [\text{Nm}^{-1}]$). k_i wurde mit den von Cotton und Kraihanzel vorgeschlagenen Näherungen berechnet^[60] (* abgeschätztes k_i).

Aus dem Vergleich mit den Kraftkonstanten bekannter 2-Hydroxyphenylisocyanidkomplexe, bei denen es teilweise zum intramolekularen Ringschluss kommt, weiß man, dass dieser bei 2-Hydroxyphenylisocyanidkomplexen ab einem Wert oberhalb von 1710 Nm⁻¹ für k stattfindet.^[13c] Ähnliches Verhalten der 2-Aminophenylisocyanidkomplexe vorausgesetzt, sollte bei den dargestellten Ruthenium(II)komplexen eine Ylidbildung stattfinden, wenn es gelingt, eine Aminofunktion in dem Komplex zu erzeugen. Aus der Kraftkonstanten des Tetrakisocyanidkomplexes kann man jedoch nicht erkennen, ob es zum nucleophilen Angriff an alle Isocyanidfunktionen kommt.

Es wäre auch eine Stabilisierung des offenen 2-Aminophenylisocyanidliganden wie bereits am Chrom und Wolfram möglich, da sich durch die veränderte elektronische Situation nach der Carbenbildung neue Bindungsverhältnisse im gesamten Komplex ergeben.

7.3. Synthese über Phosphanprecursorkomplexe

Aus dem DMSO-Komplex **36** gelingt die Darstellung des Tetracyanidkomplexes nur mit unfunktionalisierten, aromatischen Isocyanidliganden, daher werden andere Precursorkomplexe eingesetzt, um die funktionalisierten Isocyanide **3** und **16** viermal an das Ruthenium(II) zu koordinieren. Wie schon beim Palladium (vergleiche Kapitel 4.3.2) sollte es bei der Reaktion eines Tetraphosphanrutheniumkomplexes mit 2-Azidophenylisocyanid **3** *in situ* zur Bildung eines Iminophosphorankomplexes (Schema 7.3 A) kommen, der durch Säurezugabe in den Carbenkomplex überführt werden kann (Schema 7.3 B).

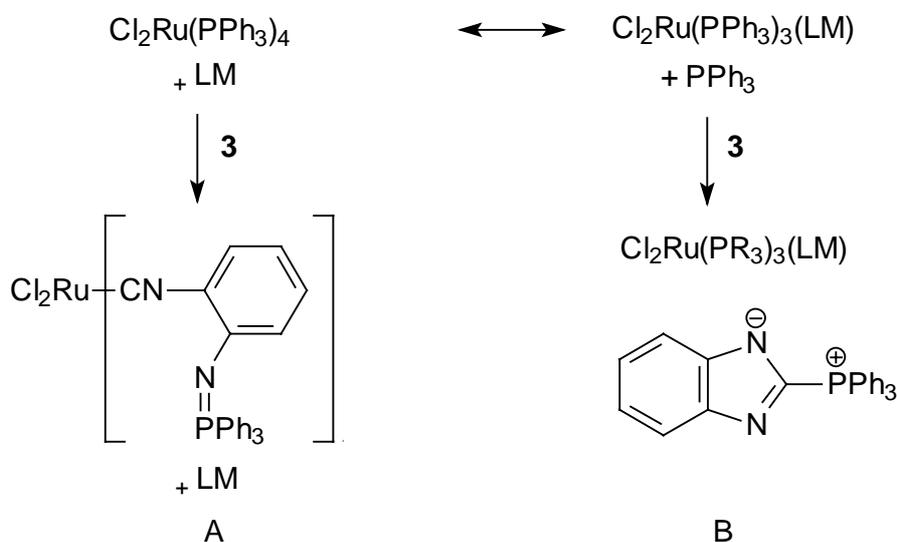


Schema 7.3. Reaktion eines Tetraphosphankomplexes zum Tetracyanidkomplex.

Am Platin gelingt auf diese Weise die Darstellung eines benzanellierten Tetracarbenkomplexes.^[37] Bei dieser Vorgehensweise sollte es nicht zur Bildung eines schwer löslichen Tetraisocyanidrutheniumkomplexes kommen, wie bei der direkten Reaktion von **3** mit dem DMSO Komplexe **36**, so dass die schonende Methode zur Erzeugung der Aminofunktion genutzt und das Löslichkeitsproblem des zwischenzeitlich anfallenden Tetraisocyanidkomplexes umgangen werden kann.

7.3.1. Darstellung und Reaktionen des Triphenylphosphankomplexes

Die Darstellung des erwähnten Tetracarbenplatincomplexes gelingt ausgehend von Tetrakis(triphenylphosphin)platin(II), daher sollte der analoge Komplex des Ruthenium(II) dargestellt werden. Anhand der Literaturvorschrift^[70] gelingt nur die Synthese des Tris(triphenylphosphan)ruthenium(II)komplexes. Es war nicht möglich, mit der angegebenen Reaktionssequenz den Tetraphosphankomplex zu erzeugen. Ein Grund dafür dürfte der große Raumbedarf der Triphenylphosphanliganden sein. Weiterhin wird in der Literatur ein Gleichgewicht zwischen dem Tetrakis(triphenylphosphan)- und dem Tris(triphenylphosphan)komplex beschrieben.^[70] Dabei wird ein Phosphanligand gegen ein Lösungsmittelmolekül ausgetauscht. Für die anschließende Umsetzung von 2-Azidophenylisocyanid **3** mit dem Ruthenium(II)komplex zum Tetraaminophosphornakomplex (Schema 7.4 **A**) ist es jedoch von entscheidender Bedeutung, dass in der Lösung kein freies Phosphan vorliegt (Schema 7.4 **B**), da es sonst bereits vor der Koordination von **3** zur Bildung des Benzimidazolderivates kommt (Schema 7.4 **B**).



Schema 7.4. Reaktionsprodukte der Umsetzung von $\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_4$ mit **3** ohne (**A**) und mit (**B**) Gleichgewicht.

Die Umsetzung mit 2,6-Dimethylphenylisocyanid zeigt, dass es gelingt, mit Isocyaniden Phosphanliganden aus dem Komplex zu verdrängen. Man erhält den *all-trans*-Komplex **38**, der jeweils zwei Isocyanid-, Phosphan- und Chloridliganden trägt (Abbildung 7.3).

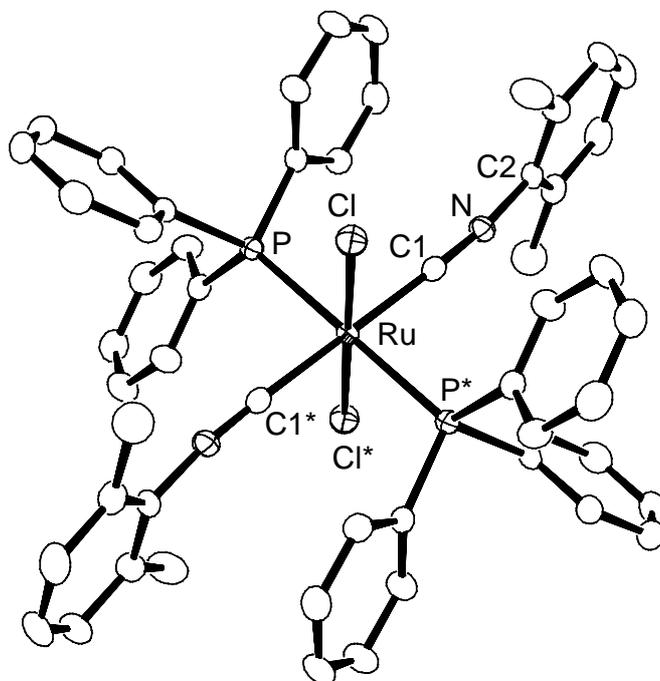


Abbildung 7.3. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von *all-trans*-Dichlorobis(2,6-dimethylphenylisocyanid)bis(triphenylphosphan)ruthenium(II) **38**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-Cl 2.4250(7), Ru-P 2.3741(7), Ru-C1 1.980(3), N1-C1 1.163(3), N1-C2 1.398(3), Cl-Ru-P 87.88(3), Cl-Ru-P* 92.12(3), Cl-Ru-C1 87.23(8), Cl*-Ru-C1 92.77(8), P-Ru-C1 90.31(8), P*-Ru-C1 89.69(8), C1-N1-C2 173.3(3) (mit * markierte Atome repräsentieren symmetrietransformierte Koordinaten des Typs : -X, -Y+2, -Z+2).

Bei der entsprechenden Reaktion mit **3** kann es durch Reaktion der verdrängten Phosphane mit der Azidofunktion von koordiniertem **3** zum intramolekularen Ringchluss und damit zur Carbenbildung kommen. Bei der Reaktion der Azidofunktion mit dem Phosphan wird Stickstoff abgespalten, wodurch ein Reaktion immer in Richtung eines Iminphosphorankomplexes verschoben wird. Durch die veränderte elektronische Situation am Zentralatom sollte anschließend die Substitution der beiden verbliebenen Phosphane möglich sein.

Es ist grundsätzlich möglich, Phosphane durch Isocyanide zu ersetzen. Bei der Verwendung von Triphenylphosphan gelingt die Darstellung des Tetraphosphankomplexes aufgrund des Raumannspruchs des Phosphans nicht. In weiteren Versuchen wird

daher das kleinere Trimethylphosphan zur Synthese eines Tetraphosphankomplexes eingesetzt.

7.3.2. Darstellung und Reaktionen des Trimethylphosphankomplexes

Die Darstellung des Dichlorotetrakis(trimethylphosphan)ruthenium(II)komplexes **39** gelingt durch Reaktion des DMSO-Komplexes **36** mit Trimethylphosphan. Der Komplex ist luftstabil und wird säulenchromatographisch gereinigt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -7 ppm, das auch beim Einsatz verschiedener Lösungsmittel nicht aufspaltet. Somit kann davon ausgegangen werden, dass in Lösung kein Gleichgewicht zwischen dem Tetra-, dem Triphosphankomplex und freiem Trimethylphosphan vorliegt.

Bei Umsetzungen von **16** mit **39** werden sowohl im NMR- als auch im IR-Spektrum noch Signale des Phosphans beobachtet, was die Bildung eines Tetraisocyanidkomplexes ausschließt. In Langzeitversuchen war nach 48 h ein gelber Niederschlag sichtbar, dessen Menge innerhalb von sechs Wochen zunimmt. Danach wird der Versuch abgebrochen.

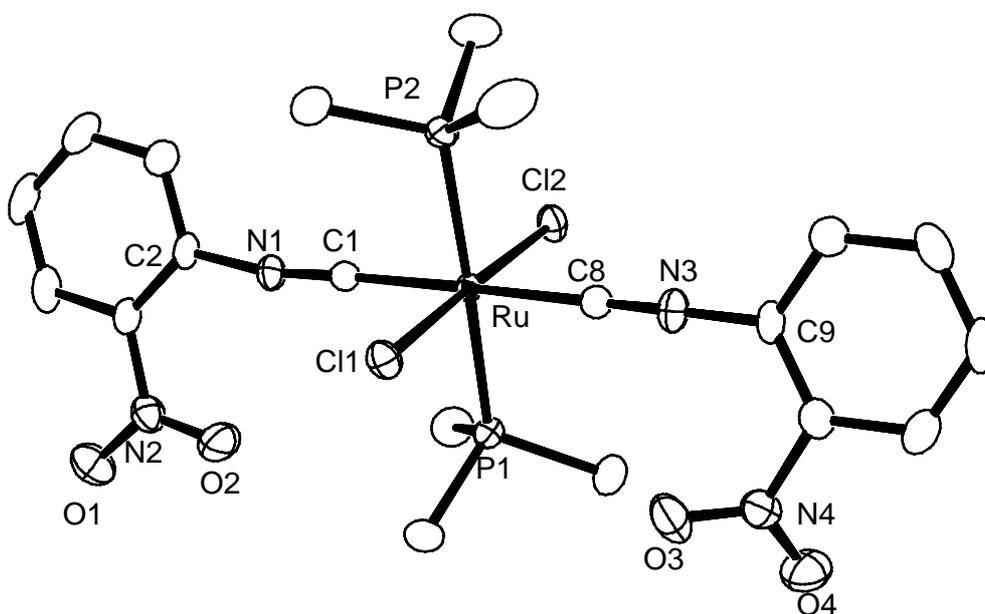
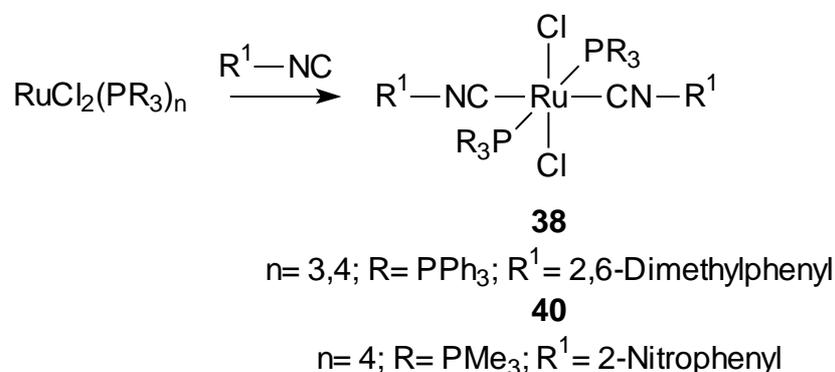


Abbildung 7.4. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von all-*trans*-Dichlorodi(2-nitrophenylisocyanid)bis(trimethylphosphan)ruthenium(II) **40**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-Cl1 2.4268(4), Ru-P1 2.3489(5), Ru-C1 1.9524(16), N1-C1 1.158(2), N1-C2 1.384(2), Cl1-Ru-Cl2 177.678(14), Cl1-Ru-C1 88.98(5), Cl2-Ru-C1 93.32(5), P1-Ru-P2 176.834(15), P1-Ru-C1 88.42(5), C1-Ru-C8 177.02(7), C1-N1-C2 168.97(17), C8-N3-C9 176.00(17).

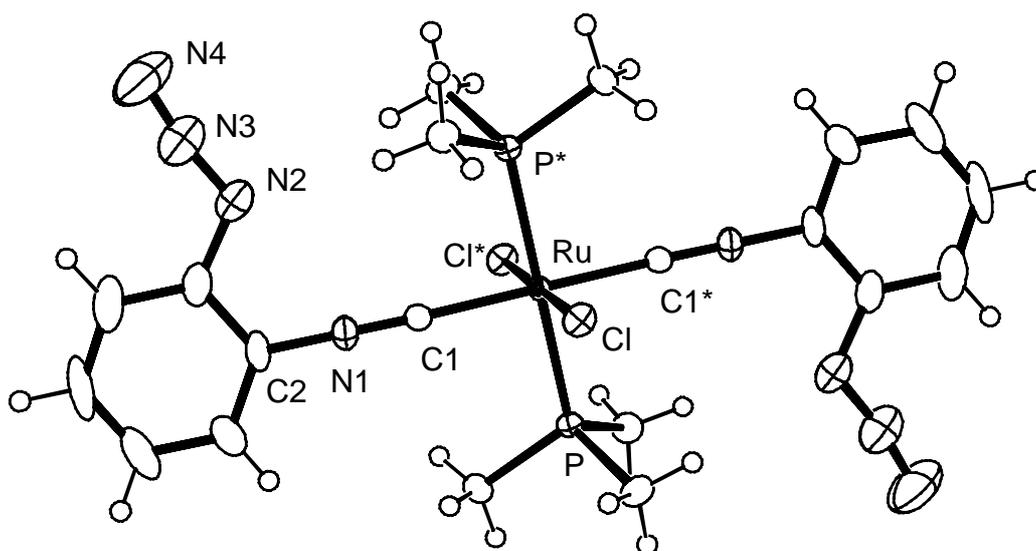
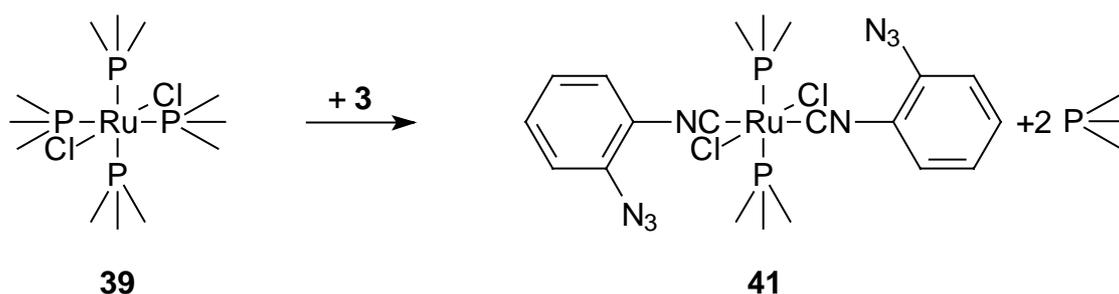
Es gelingt nicht, den Niederschlag zu identifizieren. Aus der überstehenden Lösung können Einkristalle gewonnen und röntgenographisch untersucht werden (Abbildung 7.4). Wie schon bei der Reaktion des Triphenylphosphankomplexes werden zwei Phosphanliganden durch **16** substituiert, so dass es auch bei der Reaktion von **16** mit **39** nur zur Bildung eines all-*trans* Komplexes **40** kommt. Im IR-Spektrum wird eine Erniedrigung der CN-Streckschwingungsresonanz im Vergleich zu **37** beobachtet (**40**: D_{2h} : B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} : 2148, 2050, 2016 cm^{-1} ; **37**: D_{4h} : A_{2g} , E_g : 2147, 2121 cm^{-1}). Die CNR-Winkel am Isocyanidstickstoff weichen in **40** mit 8° im Mittel, stärker von 180° ab als im Tetrakisocyanidruthenium(II)komplex **37** ($\sim 3^\circ$). Dies alles spiegelt die besseren σ -Donoreigenschaften der Phosphanliganden in **40** im Vergleich zu den Isocyanidliganden in **37** wieder. Die Phosphanliganden stellen am Zentralatom mehr Elektronendichte zur Verfügung, wodurch die Isocyanidliganden in der Lage sind, vermehrt Elektronendichte in die $2\pi^*$ -Orbitale aufzunehmen, was zur Erniedrigung der CN-Bindungsordnung führt. Die Kraftkonstante der CN-Bindung liegt mit 1847 Nm^{-1} in dem Bereich, in dem bei den bekannten 2-Hydroxyphenylisocyanidkomplexen eine Carbenbildung stattfindet.

Besonders erwähnenswert ist **40** unter dem Aspekt, dass dies der erste Ruthenium(II)komplex ist, der reduktionslabil funktionalisierte Isocyanidliganden trägt. Derartige Verbindungen sind bisher noch nicht synthetisiert worden, da Ruthenium(II)isocyanidkomplexe größtenteils durch Eintopfreaktionen von Ruthenium(III)chlorid mit Zinkamalga und einem Überschuß des entsprechenden Isocyanids dargestellt wurden.^[71,72] Unter diesen Bedingungen sind solche Gruppen nicht stabil, sondern werden sofort reduziert. Derartige Komplexe sind folglich nur über Phosphankomplexe zugänglich (Schema 7.5).



Schema 7.5. Bildung der Isocyanidkomplexe **38** und **40** aus den Phosphankomplexen.

Bei der Umsetzung von **3** mit **39** erhält man, wie schon bei der Reaktion mit **16**, einen *all-trans*-Komplex **41**. Offensichtlich ist das Trimethylphosphan ein so stark gebundener Ligand, dass lediglich zwei Phosphane ausgetauscht werden. Ungewöhnlich erscheint in diesem Zusammenhang die Beobachtung, dass das bei der Substitution frei werdende Phosphan nicht mit der Azidofunktion des angreifenden Isocyanids **3** reagiert. Statt dessen reagiert es nach der Verdrängung aus dem Komplex in der Reaktionslösung mit freiem **3** (Schema 7.6).



Schema 7.6. Reaktion des Tetraphosphankomplexes **39** mit **3** zu **41** und ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von *all-trans*-Dichlorodi(2-azidophenylisocyanid)bis(trimethylphosphan)ruthenium(II) **41**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-Cl 2.4277(9), Ru-P 2.3413(10), Ru-C1 1.967(3), N1-C1 1.164(3), N1-C2 1.380(3), Ru-C1-N1 177.5(2), Cl-Ru-C1 91.97(6), Cl-Ru-P 87.40(3), Cl*-Ru-C1 88.03(6), Cl*-Ru-P 92.60(3), P-Ru-C1 88.14(6), P*-Ru-C1 91.86(6), C1-N1-C2 179.7(2) (mit * markierte Atome repräsentieren symmetrietransformierte Koordinaten des Typs : -X+1,-Y+1,-Z).

Bisher konnte festgestellt werden, dass Triphenylphosphan ein sehr labil gebundener Ligand ist, von dem der Tetraphosphankomplex aufgrund der sterischen Überfrachtung am Metall nicht dargestellt werden konnte. Trimethylphosphan wird am Ruthenium(II) nur zweimal durch einen Isocyanidliganden substituiert, da der Ligand zu stabile Komplexe mit Ruthenium(II) bildet. Durch Variation des sterischen Anspruchs der Reste am Phosphor, sollen Precursorkomplexe dargestellt werden, die in Lösung stabil sind, dabei aber Liganden tragen, die labil genug koordiniert sind, um die vierfache Substitution zu ermöglichen.

7.3.3. Darstellung und Reaktionen des Dimethylphenylphosphankomplexes

Die Darstellung des Dimethylphenylphosphankomplexes erfolgt ebenfalls aus dem DMSO-Komplex **36**. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung beobachtet man neben freiem Dimethylphenylphosphan und dem Phosphanoxid mehrere Signalsätze für die Produkte **Ru(DMPP)** der Reaktion (Verschiebungen [ppm], Multiplizitäten und Integrale: 20s/1, 13t/1, -2s/1.6, -7t/1). Durch Zugabe weiteren Phosphans vereinfacht sich das Spektrum. Die Triplets bei 13 und -7 ppm verschwinden fast vollständig. Die Intensität des Signals bei 20 ppm bleibt erhalten, während die Intensität des Signals bei -2 ppm auf 20% ihres ursprünglichen Wertes zurückgeht (0.3). Innerhalb der nächsten neun Monate erscheinen die Triplets bei 13 ppm und -7 ppm (Kopplungskonstanten jeweils 20 Hz) wieder in Verhältnis 1/1 und die beiden Singulets bei 20 ppm und -2 ppm verschwinden. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man zu Beginn des Zeitraums neben den Signalen für die Protonen der Phosphanliganden noch zwei Signale (2.5 ppm, 2.0 ppm), die koordiniertem DMSO zugeordnet werden können. Nach neun Monaten sind diese beiden Signale ebenfalls verschwunden. Die Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum können wie folgt zugeordnet werden. Das Signal bei -2 ppm entspricht dem Diphosphankomplex **Ru(DMPP)₂**, dieser entsteht zu Beginn der Reaktion, setzt sich bei einem Überschuss von Phosphan zum Tetraphosphankomplex **t-Ru(DMPP)₄**, der ein Signal bei 20 ppm zeigt, um. Es gelingt Einkristalle von **Ru(DMPP)₂** zu erzeugen und röntgenographisch zu charakterisieren (Abbildung 7.5).

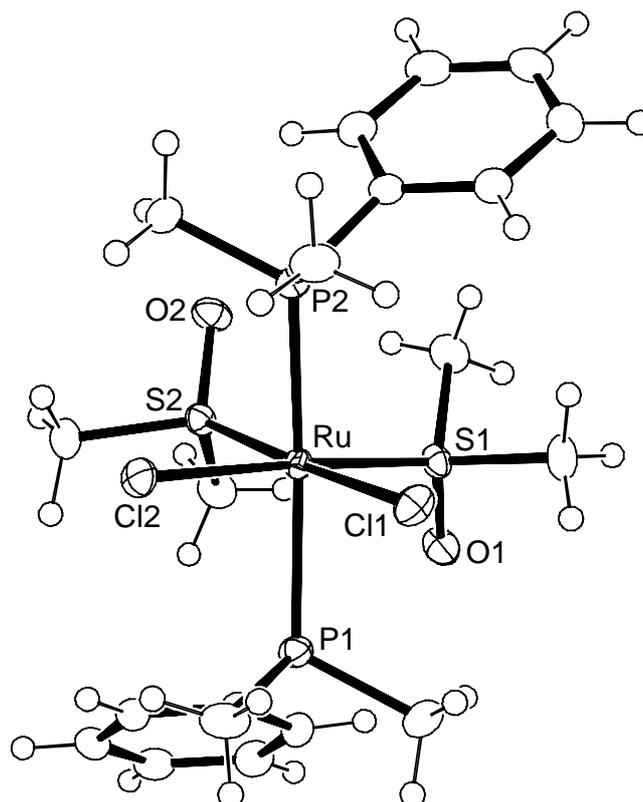
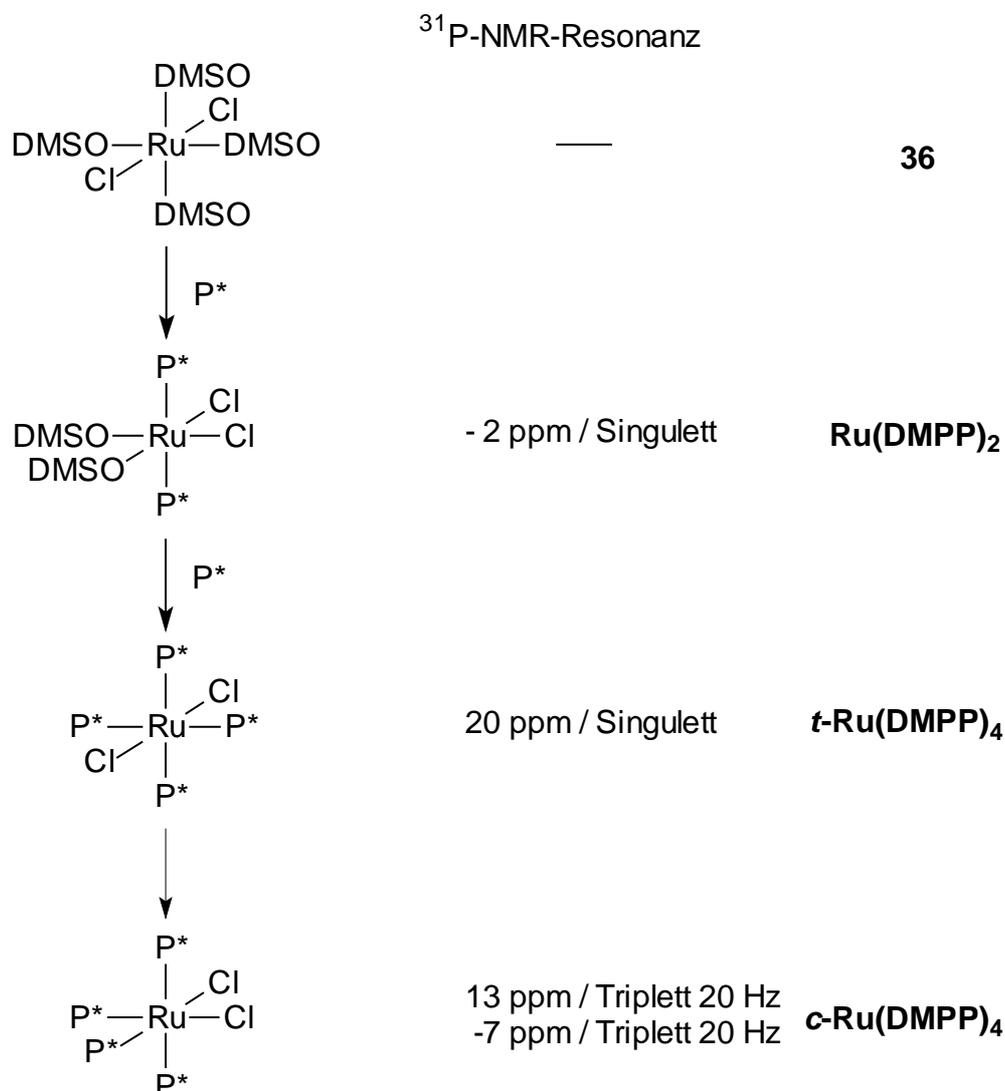


Abbildung 7.5. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von *cis,trans,cis*-Dichlorobis(dimethylphenylphosphan)bis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II) **Ru(DMPP)₂**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-Cl1 2.4322(6), Ru-Cl2 2.4253(6), Ru-S1 2.2495(5), Ru-S2 2.2544(6), Ru-P1 2.4000(6), Ru-P2 2.4016(6), Cl1-Ru-Cl2 88.32(2), Cl1-Ru-S1 91.43(2), Cl1-Ru-S2 176.936(15), Cl1-Ru-P1 87.37(2), Cl1-Ru-P2 81.16(2), Cl2-Ru-S1 176.721(15), Cl2-Ru-S2 90.99 (2), Cl2-Ru-P1 81.22(2), Cl2-Ru-P2 87.24 (2), S1-Ru-S2 89.43(2), S1-Ru-P1 102.02(2), S1-Ru-P2 89.49(2), S2-Ru-P1 89.57(2), S2-Ru-P2 101.78 (2), P1-Ru-P2 163.97(2).

Auffällig erscheint die Konfiguration dieses Komplexes. Die Chloridliganden nehmen im Edukt **36** *trans*-ständige Positionen ein, während sie in der kristallisierten Verbindung *cis*-ständig sind. Weiterhin handelt es sich bei der Koordinationsgeometrie um einen stark verzerrten Oktaeder. Der PRuP-Winkel weicht mit 163 ° stark von den für ideale Oktaedergeometrie erwarteten 180 ° ab. Die Phenylringe des Phosphans sind ekliptisch zu je einem DMSO Liganden angeordnet und nicht, wie man aus sterischen Gründen erwarten würde, gauche zu den Halogeniden.

Der Tetraphosphankomplex ***t*-Ru(DMPP)₄** ist aber nicht die stabilste Verbindung, die sich bei der Reaktion von **36** mit Dimethylphenylphosphan bildet, denn dieses Signal verschwindet zu Gunsten der beiden Triplets bei 13 ppm und -7 ppm. Es handelt sich dabei um die Resonanz des entsprechenden *cis*-Komplexes ***c*-Ru(DMPP)₄**, der offensichtlich die thermodynamisch günstigere Konfiguration darstellt. Die Verschie-

bungen, Multiplizitäten sowie die Kopplungskonstanten stimmen mit denen für ähnliche, literaturbekannte *cis*-ständige Verbindungen überein.^[73] Der Reaktionsweg ist in Schema 7.7 noch einmal dargestellt.



P*: Dimethylphenylphosphan

Schema 7.7. ³¹P-NMR-Resonanzen der Produkte **Ru(DMPP)₂**, ***t*-Ru(DMPP)₄** und ***c*-Ru(DMPP)₄** der Reaktion von **36** mit Dimethylphenylphosphan.

Es wurden keine weiteren Reaktionen mit ***c*-Ru(DMPP)₄** durchgeführt, da die Reaktionszeit (~9 Monate bei Raumtemperatur) bis zum Vorliegen eines einheitlichen Produkts äußerst lang ist. Bei dem kristallisierten Diphosphankomplex handelt es sich um eine sehr interessante Verbindung, obwohl sie nicht für die Darstellung eines Tetracyanid- oder Tetracarbenkomplexes geeignet ist. Die Struktur ist der des Grubbs-Katalysators^[68] ähnlich. In Abbildung 7.6 kann man erkennen, dass die

Halogenide und die Phosphanliganden in beiden Komplexen ähnliche Positionen besetzen.

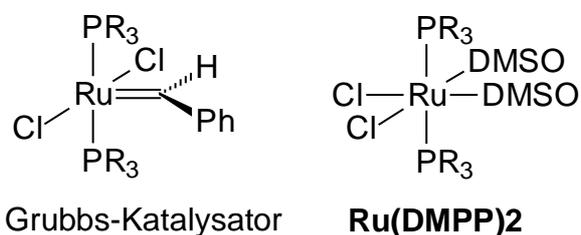


Abbildung 7.6. Vergleich der Strukturen des Grubbs-Katalysators und des dargestellten Rutheniumphosphan-DMSO **Ru(DMPP)₂** Komplexes.

Die Position des Carbenliganden sowie die freie Koordinationsstelle des Grubbs-Katalysators werden in dem dargestellten Ruthenium(II)komplex, jeweils von einem Molekül DMSO besetzt. Durch Austausch der beiden DMSO Liganden gegen einen Isocyanidliganden, der zum Carben cyclisieren kann, erhält man einen 16-Elektronen Komplex, der von der Konfiguration und der Elektronenzahl dem Grubbs-Katalysator ähnlich ist und dementsprechend katalytische Eigenschaften vermuten lässt.

Wenn derartige Zwischenstufen auch bei der Darstellung der anderen Phosphankomplexe auftreten, könnte dies die Reaktion des Tetrakis(trimethylphosphan)rutheniumkomplexes **39** mit dem Isocyanid **16** erklären. Der sich bei dieser Reaktion abscheidende Feststoff wäre demnach durch eine katalytisch aktive Spezies entstanden.

7.3.4. Darstellung und Reaktionen des Methylidiphosphankomplexes

Zu der orangen Lösung des DMSO-Komplexes **36** in Dichlormethan wird das Phosphan gegeben. Die Lösung zeigt in Analogie zu der Umsetzung des DMSO Komplexes mit Triphenylphosphan einen Farbumschlag nach dunkelrot. Beim Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein rotes Öl, das bei erneuter Zugabe eines beliebigen Lösungsmittels eine grüne Lösung bildet, aus der das Produkt **42** in Form eines roten Pulvers ausfällt. Durch Rekristallisation können Einkristalle gewonnen werden (Abbildung 7.7).

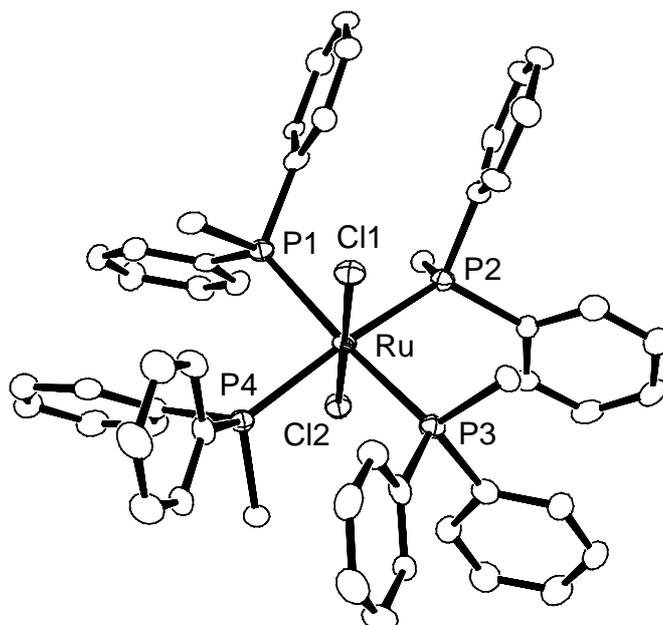


Abbildung 7.7. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von *trans*-Dichlorotetrakis(methyldiphenylphosphan)ruthenium(II) **42**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-Cl1 2.4185(15), Ru-Cl2 2.4206(16), Ru-P1 2.4145(18), Ru-P2 2.4097(18), Ru-P3 2.4043(18), Ru-P4 2.4074(18), Cl1-Ru-Cl2 179.20(6), Cl1-Ru-P1 84.73(6), Cl1-Ru-P2 95.40(6), Cl1-Ru-P3 84.58(6), Cl1-Ru-P4 95.12(6), Cl2-Ru-P1 96.07(6), Cl2-Ru-P2 84.61(6), Cl2-Ru-P3 94.62(6), Cl2-Ru-P4 84.88(6), P1-Ru-P2 90.69(6), P1-Ru-P3 169.31(6), P1-Ru-P4 90.07(6), P2-Ru-P3 90.39(6), P2-Ru-P4 169.48(6), P3-Ru-P4 90.81(6).

Das Ruthenium ist im Komplex **42** nicht ideal oktaedrisch koordiniert, vielmehr kommt es durch die voluminösen Liganden zu einer leichten Verzerrung. Es gelingt jedoch dieses Phosphan vierfach an Ruthenium(II) zu koordinieren.

Während nach mehrfachem Umkristallisieren die CHN-Analyse mit der gefundenen Molekülstruktur übereinstimmt, sind im ^{31}P -NMR-Spektrum von **42** mehrere Signale zu beobachten. Neben dem Signal, das dem Tetraphosphankomplex zugeordnet werden kann (30 ppm), beobachtet man freies Phosphan (-27 ppm) und ein weiteres Signal bei 17 ppm. Innerhalb von vier Wochen verschwindet die Resonanz bei 17 ppm fast vollständig bei gleichzeitiger Abnahme der Intensität des Signals für das freie Phosphan, das aber nicht ganz verschwindet. Es handelt sich bei der zugehörigen Verbindung vermutlich um einen, der Verbindung **Ru(DMPP)₂** analogen, Diphosphankomplex. Das Vorliegen von freiem Phosphan in Lösung deutet auf eine labile Ligandensphäre hin. Somit trägt die Verbindung **42**, im Gegensatz zum Triphenylphosphankomplex, vier Phosphanliganden, die aber labiler gebunden sind als im Trimethylphosphankomplex **39**.

Bei der Umsetzung dieses Phosphankomplexes **42** mit 2-Azidophenylisocyanid **3** wird eine Gasentwicklung beobachtet, was auf eine Reaktion des Phosphans mit der Azidofunktion des Isocyanids unter Stickstoffabspaltung hindeutet. Das IR-Spektrum des Produkts zeigt Signale für koordiniertes **3** (N_3 : 2124 cm^{-1} , CN : 2082 cm^{-1}) und koordiniertes Phosphan (1488 , 1433 , 889 cm^{-1}). Die Lösung der Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 7.8) ergibt, dass nur zwei Moleküle **3** koordiniert werden und es auch hier zu keiner Reaktion der Azidofunktionen der koordinierten Isocyanide kommt.

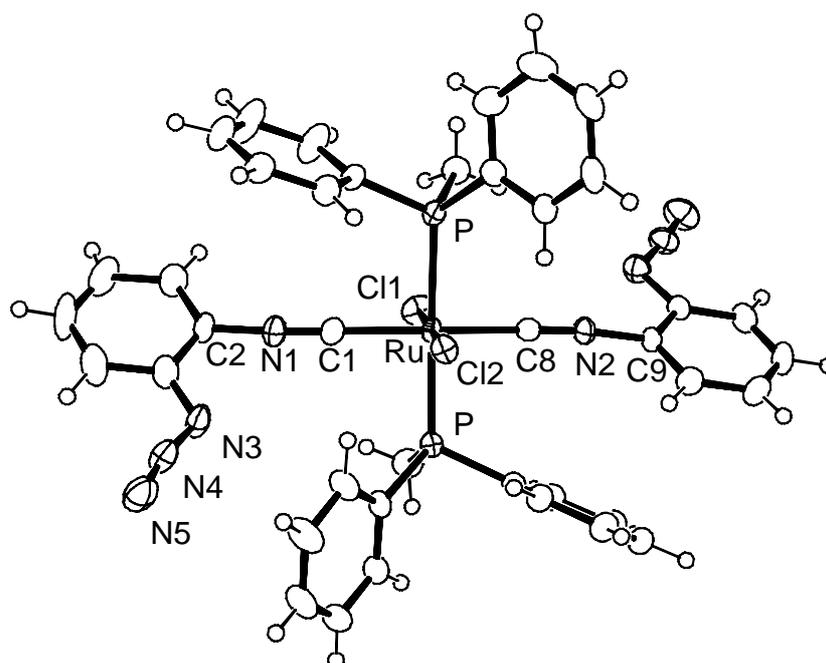
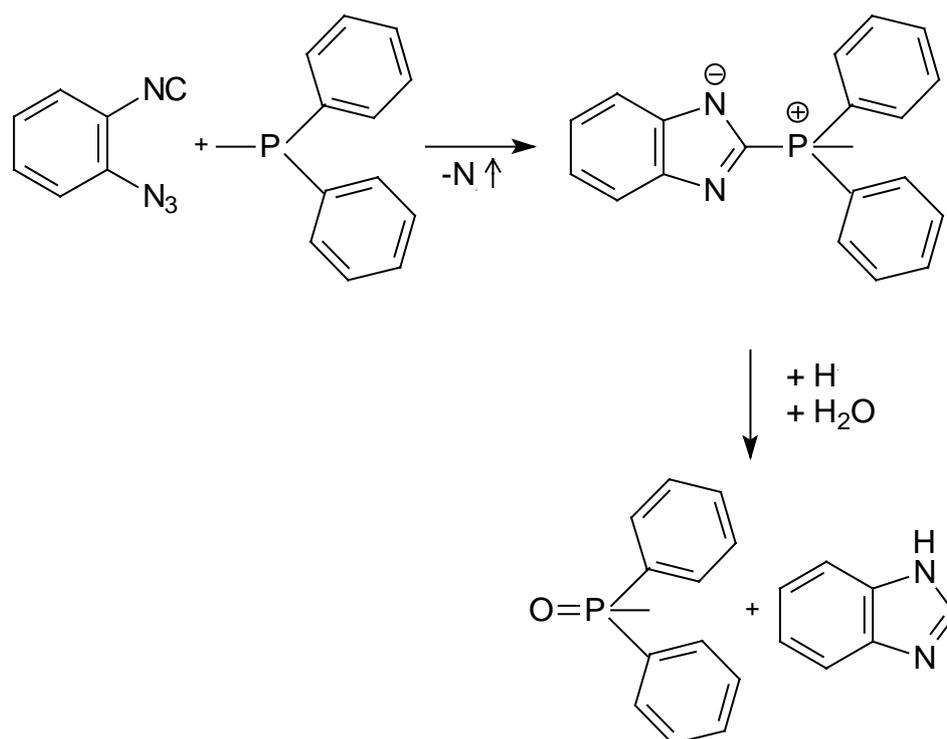


Abbildung 7.8. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von all-*trans*-Di(2-azidophenylisocyanid)dichlorobis(methyldiphenylphosphan)ruthenium(II) **43**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-Cl1 2.4078(6), Ru-Cl2 2.4275(6), Ru-P1 2.3677(6), Ru-P2 2.3626(7), Ru-C1 1.965(2), Ru-C8 1.977(2), N1-C8 1.156(3), N1-C9 1.396(3), N2-C1 1.157(3), N2-C2 1.391(3), N3-N4-N5 173.0(3), C1-N2-C2 173.0(2), C8-N1-C9 176.4(3).

Das Signal des unkoordinierten Phosphans (-24 ppm) im Edukt **42** verschwindet auch nach vier Wochen nicht. Daraus lässt sich auf ein in Lösung vorliegendes Gleichgewicht zwischen koordiniertem und freiem Phosphan, bzw. dem Tetra- und dem Triphosphankomplex, schließen. Ein möglicher Bildungsweg des all-*trans*-Komplexes **43** ist daher der folgende.

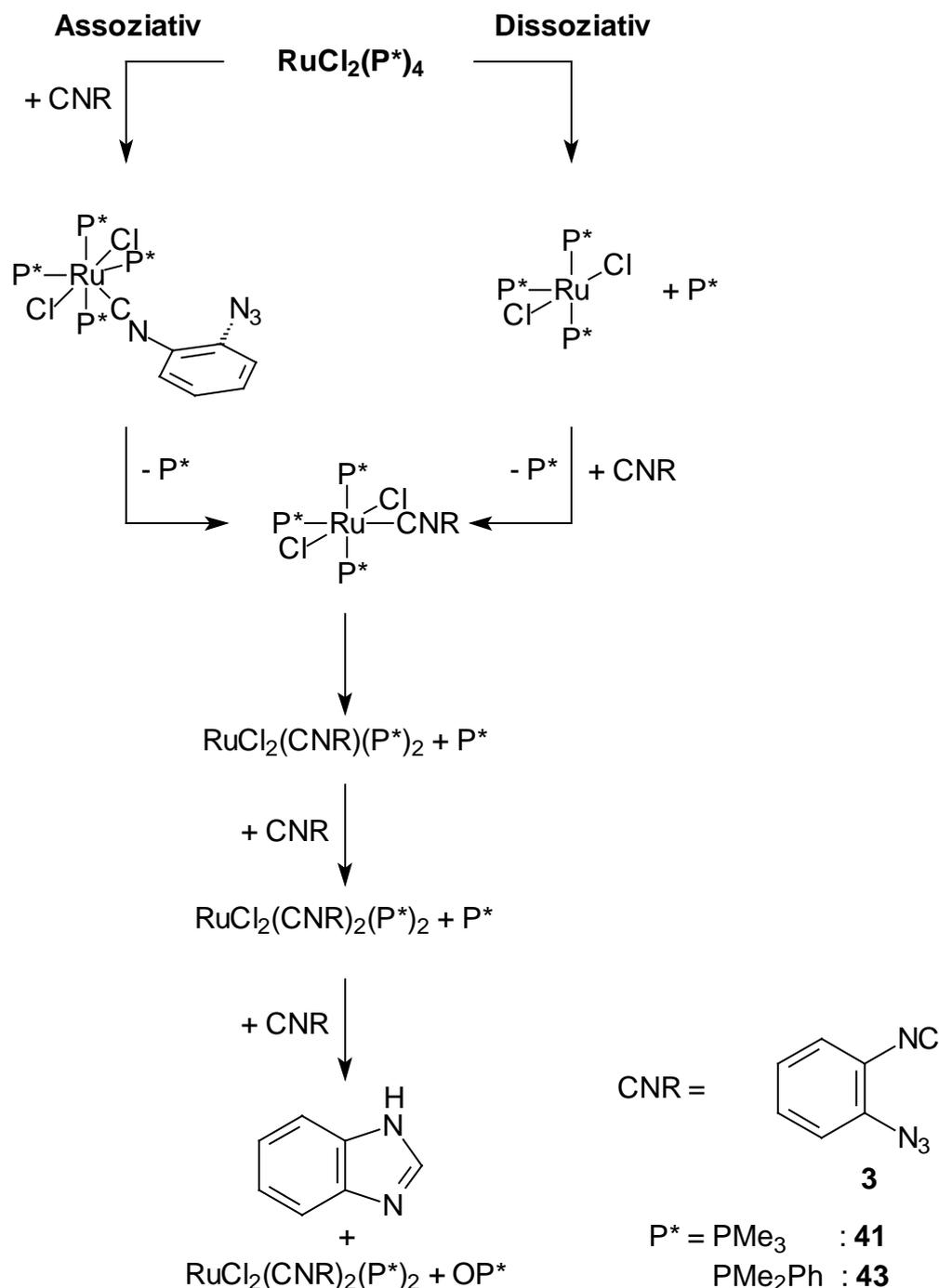
Bei der Umsetzung von **3** mit **42** kommt es zuerst zur Umsetzung des unkoordinierten Phosphans mit freiem **3**. Bei dieser Reaktion wird 2-(Dimethylphenyl- λ^5 -phosphonyl)-1*H*-benzimidazol und Stickstoff gebildet. Die Gasbildung kann beobachtet werden (Schema 7.8).



Schema 7.8. Reaktion von 2-Azidophenylisocyanid **3** mit Methyldiphenylphosphan.

In dem durch die Dissoziation des Phosphans entstandenen Triphosphanrutheniumkomplex sind die verbleibenden drei Phosphanliganden nun entsprechend stärker gebunden (Schema 7.9, **Dissoziativ**). Eine Dissoziation weiterer Phosphanliganden ist daher nicht möglich. Die freie Koordinationsstelle im Komplex wird im nächsten Schritt von **3** besetzt. Durch den *trans*-Effekt wird nun die Bindung des *trans*-ständigen Phosphans geschwächt, was zu einer Abspaltung des Phosphans und anschließender Koordination von **3** an den Komplex führt. Das Isocyanid kann in diesem Fall koordiniert werden, ohne dass eine Reaktion zwischen der Azidofunktion des koordinierten Isocyanids und einem Phosphans stattfindet, wodurch es zur Bildung von **43** kommt.

Diese Substitution eines Phosphans gegen ein Isocyanid wäre auch einstufig denkbar. Dabei darf die Azidofunktion beim Angriff von **3** auf den Komplex **43** jedoch nicht in Richtung eines Phosphans orientiert sein (Schema 7.9, **Assoziativ**). Das erste Phosphan wird dabei in dem Moment abgespalten, in dem **3** koordiniert. Hierbei ergibt sich kurzzeitig ein siebenfach koordiniertes Ruthenium als Übergangszustand. Anschließend kommt es wieder, aufgrund des *trans*-Effekts, zur Labilisierung eines weiteren Phosphanligandens. Dieser spaltet ab, wobei die freie Koordinationsstelle im Komplex von **3** besetzt und **43** gebildet wird.



Schema 7.9. Mögliche Bildungsmechanismen für die all-*trans*-Ruthenium(II) Komplexe **41** und **43**.

Beide Mechanismen erklären die Bildung von 2-(Dimethylphenyl- λ^5 -phosphonyl)-1*H*-benzimidazol, das zu 1*H*-Benzimidazol und Phosphanoxid hydrolysiert, und die Gasentwicklung (Schema 7.8). Sie unterscheiden sich darin, dass der dissoziative Mechanismus einen fünffach koordinierten Übergangszustand fordert, der assoziative einen siebenfach koordinierten. Fünffach von Phosphanen, Isocyaniden, Carbenen oder Halogeniden koordiniertes Ruthenium(II) ist bekannt, z. B. bei den Grubbs Ka-

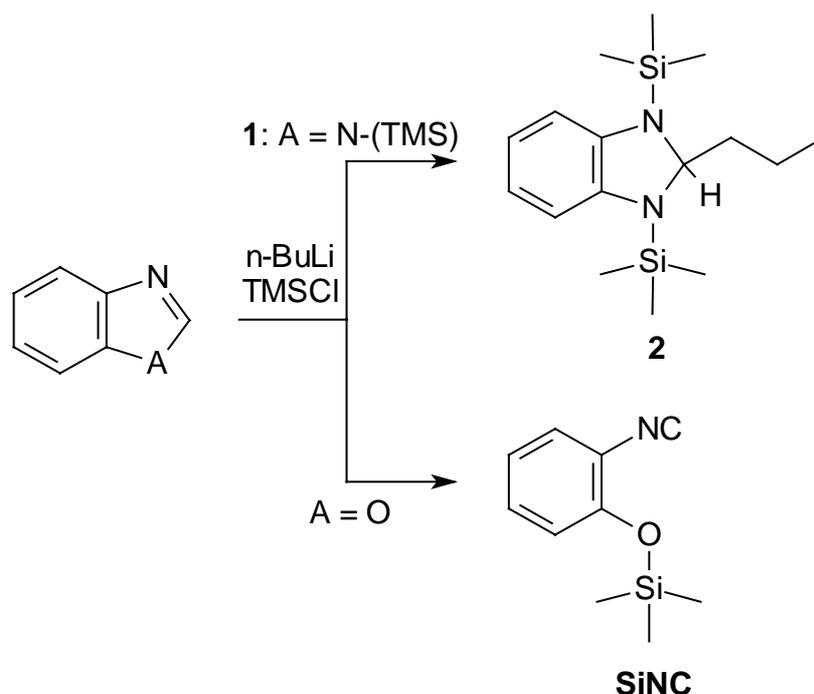
talysatoren^[68]. Von derartigen Liganden siebenfach koordiniertes Ruthenium wurde hingegen noch nicht beobachtet. Das bei **43** zu beobachtende Vorliegen von koordiniertem und freiem Phosphan ist ein weiterer Hinweis auf den dissoziativen Mechanismus. Auch die sterisch stark überfrachtete Zwischenstufe des assoziativen Mechanismus erscheint unwahrscheinlich. Dies alles sind Hinweise, auf das Vorliegen des dissoziativen Mechanismus bei der Substitution der Phosphane durch Isocyanide in den Komplexen **41** und **43**.

8. Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stand die Entwicklung neuer Isocyanidliganden, die durch intramolekularen Ringschluss in einem Übergangsmetallkomplex zu Carbenliganden cyclisieren. Mit diesen Liganden sollten homoleptische Isocyanidkomplexe mit quadratisch-planarer Koordinationsgeometrie der Liganden dargestellt werden. Derartige Komplexe stellen eine wichtige Vorstufe bei der Synthese eines Tetra(1*H*-benzimidazol-2-yliden)komplexes dar. Anschließend sollte es möglich sein, die Carbenliganden an den Stickstoffatomen zu verbrücken und so zur benzenellierten 'Carbakrone' zu gelangen.

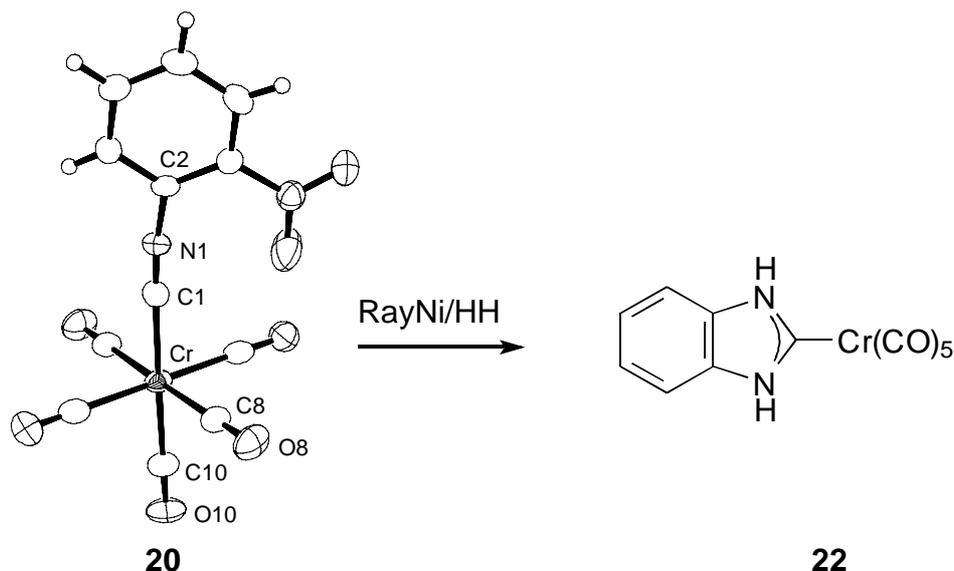
Folgende Arbeitsziele konnten erreicht werden:

- 1) Es konnte gezeigt werden, dass die für die Darstellung von geschütztem 2-Hydroxyphenylisocyaniden entwickelte Synthese nicht auf geschütztes 2-Aminophenylisocyanid erweitert werden kann. Die bei dem entsprechenden 1*H*-Benzimidazol stattfindenden Reaktionen unterscheiden sich deutlich von denen des Benzoxazols.



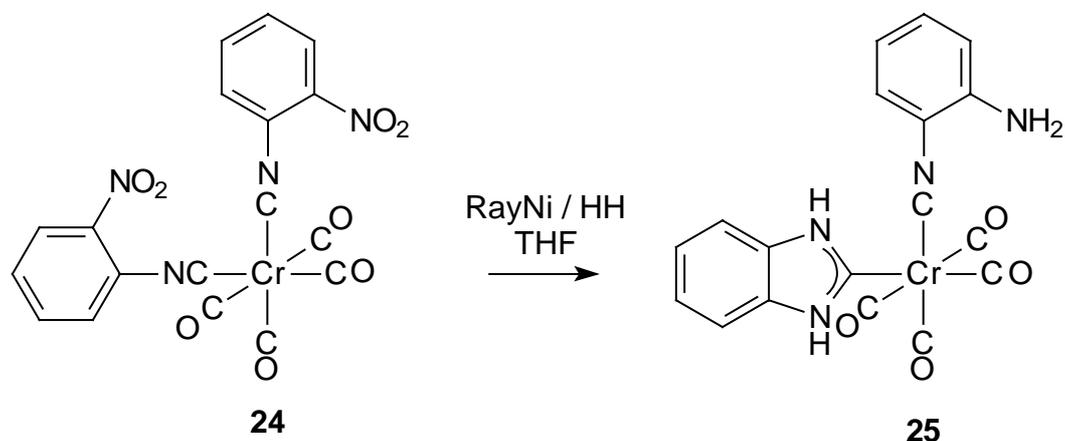
Schema 8.1. Reaktionsverlauf der Umsetzung von 1*H*-N(trimethylsilyl)benzimidazol **1** (oben) und Benzoxazol (unten) mit *n*-Butyllithium und Trimethylsilylchlorid.

- 2) Es gelingt, den Liganden 2-Nitrophenylisocyanid **16** darzustellen und erstmals an Chrom- **20** und Wolframpentacarbonyl **21** zu koordinieren. Nach Reduktion dieses Liganden im Komplex findet der Ringschluss zum N,N-heterocyclischen Carbenliganden statt (**22**, **23**). Damit ist ein Ligand verfügbar, der die Darstellung von 2,3-Dihydro-1*H*-benzimidazol-2-ylidenkomplexen mit deutlich geringerem synthetischen Aufwand ermöglicht als das bekannte 2-Azidophenylisocyanid **3**.

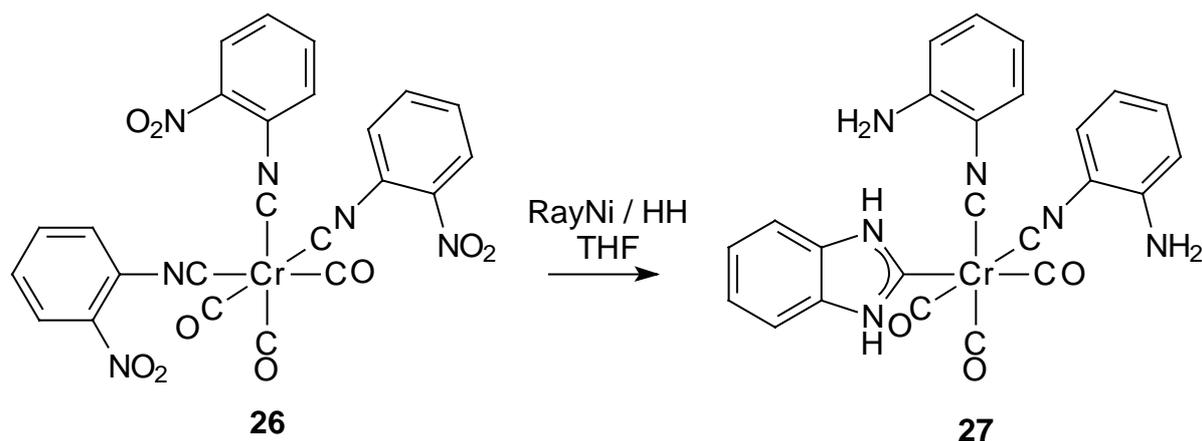


Schema 8.2. Reduktion des 2-Nitrophenylisocyanidliganden **16** im Chrompentacarbonylkomplex **20** zum Carbenkomplex **22**.

- 3) Die Reduktion von **16** im Tetracarbonyldi(2-nitrophenylisocyanid)chrom **24** und Tricarbonyltri(2-nitrophenylisocyanid)chrom **26** gelingt ebenso. Durch die Reduktion der Liganden in den Komplexen **24** und **26** kann neben einem NH,NH-Carbenliganden dort erstmalig auch das offene 2-Aminophenylisocyanid stabilisiert werden.



Schema 8.3. Reduktion von **16** im Komplex **24** zum Komplex **25**.



Schema 8.4. Reduktion von **16** im Komplex **26** zum Komplex **27**.

- 4) Am Dichlorobis(triphenylphosphan)palladium(II) konnte mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie eine *cis-trans*-Isomerie nachgewiesen werden. Dies ist die erste *cis-trans*-Isomerie an Palladiumhalogenphosphankomplexen, die direkt im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet werden konnte. Alle bisherigen Nachweise erfolgten indirekt über den Nachweis verlängerter Relaxationszeiten von zum Phosphor α -ständigen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum.

Dadurch wurde gezeigt, dass die Mesomerisierung derartiger Palladiumphosphankomplexe bereits auf der Stufe des Palladiumhalogenphosphankomplexes stattfindet, und somit das Auftreten verschiedener Konstitutionen bekannter Produkte aus Umsetzungen der Palladium Komplexe **12** und **13** mit verschiedenen Isocyaniden endgültig geklärt.

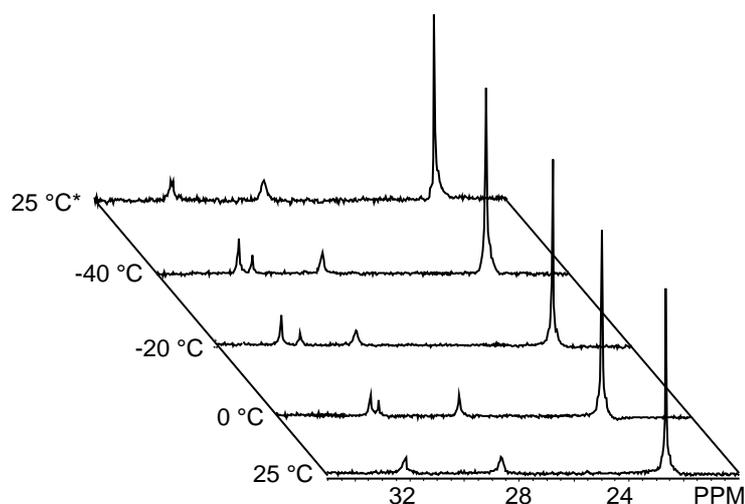


Abbildung 8.1. Temperaturabhängige ^{31}P -NMR-Spektren von **13** (Signal bei 23 ppm: *trans*-Komplex; 32 ppm: *cis*-Komplex; 28 ppm: Phosphinoyl) (25°C* zeigt eine Messung nach Durchlaufen des Temperaturprogramms).

- 5) Die im Kapitel 4.3.3 der vorliegenden Arbeit aufgestellten Kriterien, erlauben es, die Anordnung von Phosphan-, Isocyanid- und Carbenliganden am Palladium ohne Röntgenstrukturuntersuchung zu ermitteln. Diese wurden aus einer Reihe dargestellter Verbindungen abgeleitet und an bekannten Verbindungen überprüft.
- 6) Es gelang die Synthese von drei homoleptischen Nickel(0)isocyanidkomplexen **31**, **32** und **33** und ihre erstmalige kristallographische Charakterisierung.

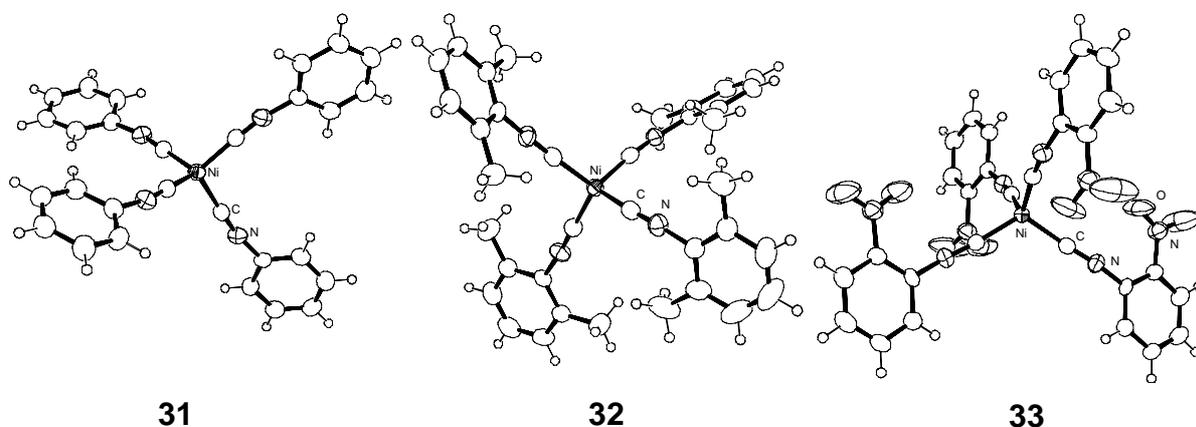


Abbildung 8.2. ORTEP-Zeichnungen der Molekülstrukturen der ersten Nickel(0)isocyanidkomplexe **31**, **32** und **33**.

- 7) Erstmals gelang es Ruthenium(II)komplexe, die redoxlabil funktionalisierte Isocyanidliganden tragen (**40**, **41**, **43**) darzustellen und darüber hinaus kristallographisch zu untersuchen. Damit ist der Weg zur Darstellung von NH,NH-Carbenkomplexen durch Reduktion der Liganden im Komplex und anschließenden intramolekularen Ringschluss am Ruthenium bereitet. Die Vorteile dieser Synthese gegenüber der Koordination freier Carbene bestehen darin, dass die hierbei dargestellten Carbenkomplexe an den Stickstoffatomen nicht bereits substituiert sind, sondern mit beliebigen Alkyl-, Aryl- und Allylgruppen substituiert und verbrückt werden können.

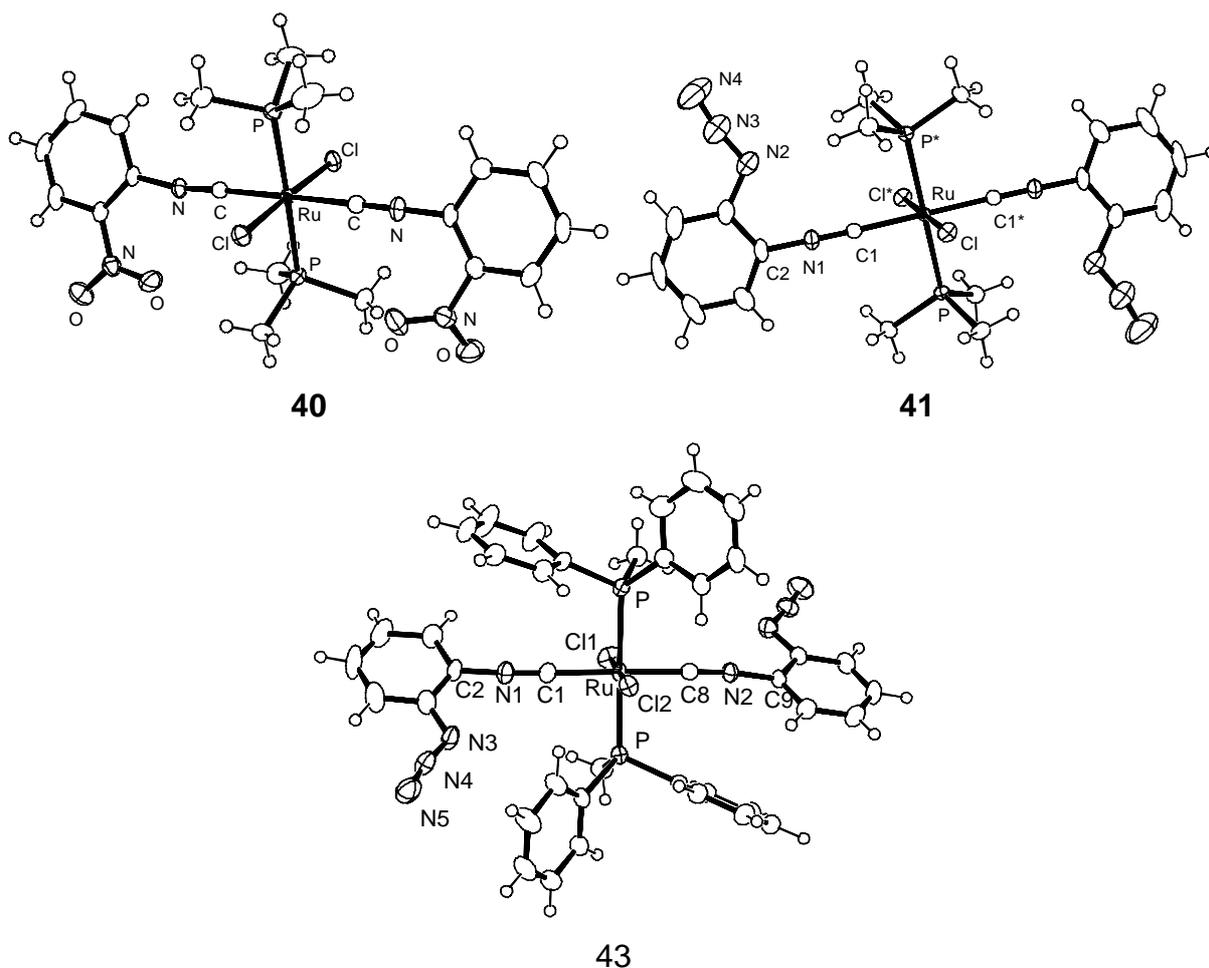


Abbildung 8.3. ORTEP-Zeichnungen der Molekülstrukturen der ersten Ruthenium(II)isocyanidkomplexe mit funktionalisierten Isocyaniden.

Weiterhin wurden eine Vielzahl neuer Ruthenium(II)isocyanidkomplexe dargestellt und röntgenographisch untersucht, darunter der erste Ruthenium(II)tetraisocyanidkomplex **37**.

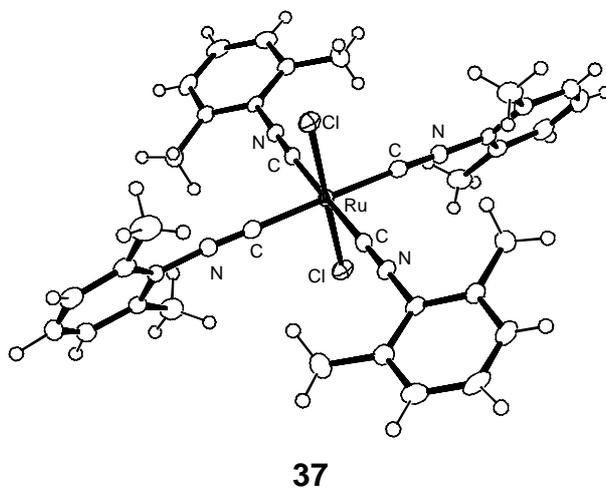
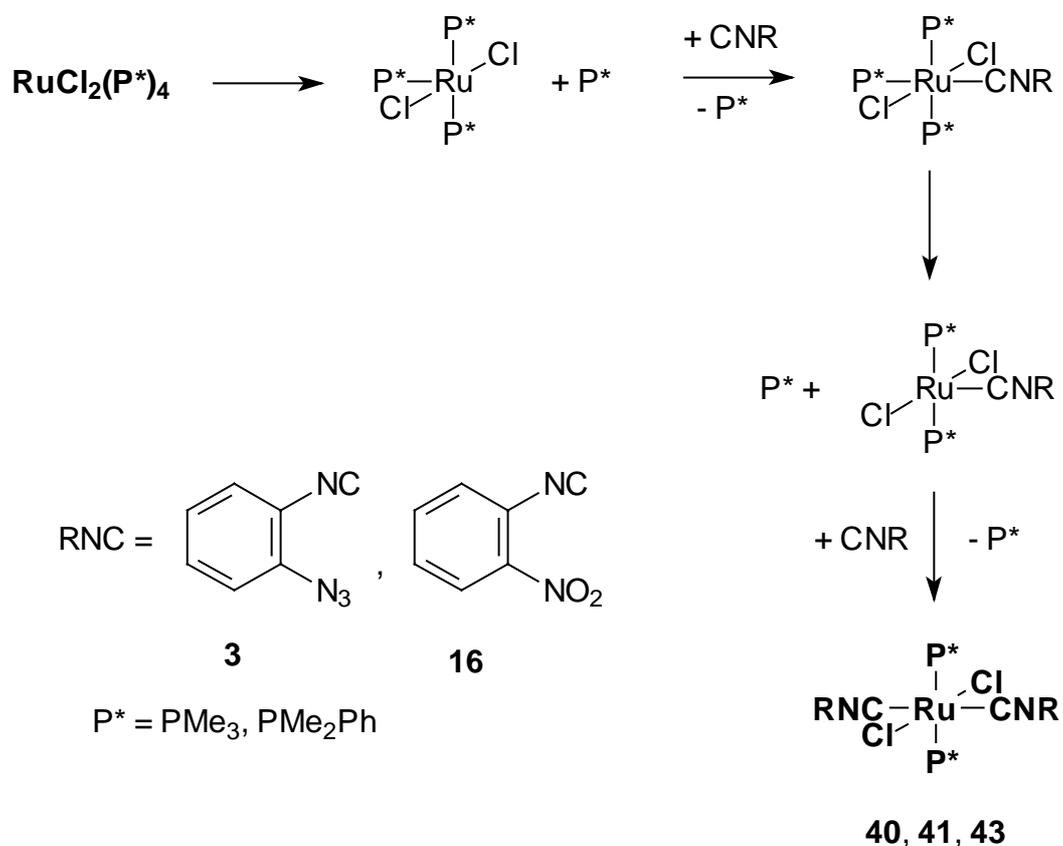


Abbildung 8.4. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur des ersten Ruthenium(II)-tetraisocyanidkomplexes.

- 8) Anhand der an den Rutheniumphosphankomplexen durchgeführten Substitutionen mit verschiedenen Isocyaniden, konnte ein möglicher Mechanismus der Phosphan-Isocyanid-Substitution in den Ruthenium(II)komplexen **40**, **41** und **43** abgeleitet werden. Es handelt sich hierbei um einen dissoziativen Prozess, bei dem zuerst ein Phosphan abgespalten und anschließend ein Isocyanid koordiniert wird. Durch den *trans*-Effekt wird die Bindung des zum Isocyanidliganden *trans*-ständigen Phosphans geschwächt, so dass die Substitution dieses Phosphanliganden gegen einen Isocyanidliganden gelingt.



Schema 8.5. Reaktionsmechanismus für die Darstellung von **40**, **41** und **43**.

9. Experimenteller Teil

9.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Wenn nicht anders angegeben, werden die Versuche unter einer Schutzgasatmosphäre mit Argon 4.8, das über BASF-Cu-Mischoxid-Katalysator R 3-11 bei 150°C und P₄O₁₀ gereinigt wird, durchgeführt. Die Lösungsmittel werden standardmäßig nach Literaturmethoden gereinigt und vorgetrocknet.^[23] Hochreine Lösungsmittel werden folgendermaßen erhalten: Triethylamin, THF und Toluol durch Kochen über Natrium/ Benzophenonketyl und anschließende Destillation. Alle Destillationen erfolgen unter Schutzgasatmosphäre. Sauerstofffreie Lösungsmittel werden durch Behandlung im Ultraschallbad (35 kHz) für mindestens 15 Minuten unter Schutzgasatmosphäre und unter mehrmaligem Anlegen von Vakuum erhalten.

Die analytischen Daten wurden mit folgenden Geräten erhalten:

Kernresonanzspektroskopie	Bruker AC 200, Bruker AM 250
Elementaranalyse	Heraeus CHN O Rapid, Vario EL III CHNS
Infrarotspektroskopie	Bruker Vector 22, Bruker IFS 113
Massenspektrometrie	Varian Mat 212 (EI) Finnigan MAT IDT 800 (GC-MS) Micromass Quattro LCZ (ESI) Finnigan MAT 112, MAT 711 (FAB)
Röntgenstrukturanalyse	Bruker AXS 2000 Bruker Smart APEX CCD mit Rot. Anode Nonius MACH3 Nonius Kappa CCD

Für chromatographische Trennungen wird als stationäre Phase Aluminiumoxid 90 aktiv, neutral, Korngröße 0.063 - 0.200 mm (Firma Merck), bei Bedarf durch Zusatz von 4 % Wasser deaktiviert oder Kieselgel 60, Korngröße 0.040 – 0.063 mm (Firma Merck), bei Bedarf durch Zusatz von 4 % Wasser deaktiviert, verwendet.

Bei der Kernresonanzspektroskopie wird zur Angabe der chemischen Verschiebung (ppm) bei ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren einerseits Trimethylsilan ($\delta = 0$) als interner Standard verwendet oder auf das Lösungsmittel zurückgegriffen. Die Zuordnung der aciden Protonen erfolgt durch Deuteriumaustausch.

9.2. Abkürzungen

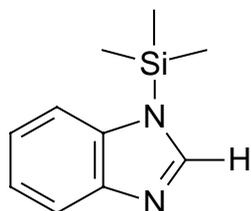
Ar	Aryl
ber.	berechnet
d. Th.	der Theorie
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektronenspray-Ionisation
gef.	gefunden
h	Stunde
IR	Infrarotspektroskopie
<i>M</i>	molar
M	Masse
min	Minuten
MS	Massenspektroskopie
N	normal
NMR	Kernresonanzspektroskopie
rel. Int.	relative Intensitäten
RT	Raumtemperatur

Abkürzungen bei der Beschreibung von

NMR-Spektren		IR-Spektren	
s	Singulett	w	schwach
d	Dublett	m	mittel
t	Triplett	s	stark
m	Multiplett	vs	sehr stark
b	breit	b	breit

9.3. Synthesevorschriften

1-Trimethylsilanyl-1*H*-benzimidazol 1



Weg A: 4.5 g einfach sublimiertes 1*H*-Benzimidazol (38 mmol) werden in 150 ml Diethylether gelöst. Unter Isopropanol/Trockeneis Kühlung werden bei -40 °C langsam 17 ml 2.5 *M* Butyllithium/Hexan Lösung zugegeben. Es wird 2 h bei -40 °C gerührt und dann weiter auf -78 °C abgekühlt. Es werden langsam 5.3 ml Trimethylchlorsilan (42 mmol) zugegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung noch 4 h bei -78 °C gerührt und danach innerhalb von 12 h auf RT gebracht. Das Produkt wird durch Destillation im Vakuum gereinigt (0.05 mbar, 135 °C).

Weg B: 2.36 g 1*H*-Benzimidazol (20.25 mmol) werden in 13.2 ml Hexamethyldisilazan für 18 h bei 135 °C zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Hexamethyldisilazans wird das Produkt durch Destillation im Vakuum gereinigt (0.05 mbar, 136 °C).

Das Produkt fällt in Form eines farblosen, hydrolyseempfindlichen Pulvers an.

$C_{10}H_{14}N_2Si$ ($M = 190.32$ g/mol)

Weg A: Ausbeute: 3.5 g (18 mmol, 48 % d. Th.)

Weg B: Ausbeute: 3.8 g (20 mmol, 99.5 % d. Th.)

1H -NMR ($[D_1]$ -Chloroform, 200.13 MHz):

$\delta = 8.0$ (s, 1H, NNC-*H*), 7.6, 7.2 (m, 4H, Ar-*H*), 0.6 (s, 9H, Si(*C-H*)₃).

^{13}C -NMR ($[D_1]$ -Chloroform, 50.32 MHz):

$\delta = 156$ (NN-C), 132, 132, 131 (b), 130, 123, 121 (w) (Ar-C), 9 (Si-CH₃).

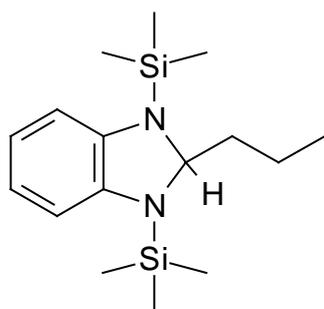
CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	63.11	7.41	14.72
gef.:	64.62	7.85	14.97

MS (EI, 70 eV, m/z, rel. Int.):

190 (M^+ , 25), 73 (SiMe_3^+ , 100).

2-Butyl-1,3-bis-trimethylsilylanyl-2,3-dihydro-1H-benzimidazol (2)



Bei 0 °C werden zu 2.38 g **1** (12.5 mmol) in 20 ml Hexan 5.2 ml 2.5 M Butyllithium/Hexan Lösung (13 mmol) gegeben.

Es fällt ein farbloser Feststoff aus. Bei RT werden 1.9 ml Trimethylsilylchlorid (15 mmol) zugegeben, 2 h gerührt und anschließend 4 h zum Rückfluss erhitzt. Man erhält einen farblosen Feststoff und eine gelbe Lösung. Aus dem gelben

Öl kann durch Vakuumdestillation bei 90 °C und $1.4 \cdot 10^{-2}$ bar **2** als farbloses Öl erhalten werden, das bei -30 °C nach einigen Tagen nadelförmige Kristalle bildet.

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Si}_2$ (M = 306.59 g/mol)

Ausbeute: 89 mg (0.29 mmol, 2.3 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 200.13 MHz):

δ = 6.6 (m, 4H, Ar-H), 5.1 (t, 1H, NNC-H), 1.2 (m, 2H, -C-H₂-CH₂-CH₂) 0.9(m, 2H, -C-H₂-CH₃), 0.6 (t, 3H, C-H₃), 0.3, 0.1 (s, 18H, Si(C-H₃)₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 50.32 MHz):

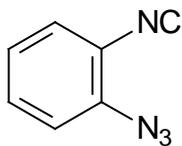
δ = 143 (NN-C), 122, 120, 113 (Ar-C), 79 (NNC-C), 40 (-CH₂-CH₂CH₃), 25 (-CH₂-CH₂-CH₃), 14 (CH₂CH₂-CH₃), 1 (Si-C-H₃).

CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	62.68	9.86	9.14
gef.:	58.89	9.16	8.31

MS (EI, 70 eV, m/z, rel. Int.):

263 (M^+ -Bu, 100), 73 (SiMe_3^+ , 50).

Azidophenylisocyanid 3

In 70 ml Dichlormethan werden 2 g **7** (12.3 mmol) gelöst. Unter Inertgasatmosphäre werden 7 ml abs. Triethylamin (50.6 mmol) zugegeben. Die Lösung wird auf 5 °C abgekühlt. Innerhalb von 30 min werden 1.4 ml Chlorameisensäuretrichlormethylester (11.6 mmol) vorsichtig zugesetzt. Es bildet sich eine hellgelbe Suspension. Nach weiteren 30 min wird das Eisbad entfernt und die Reaktionslösung wird bei RT unter Argon für 2 h gerührt.

Die Reaktionsmischung wird rasch in 50 ml 10 %ige Kaliumcarbonatlösung gegossen. Die organische Phase wird noch einmal mit 50 ml 10 %iger Kaliumcarbonatlösung und dreimal mit 30 ml Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen werden über Dichlormethan zurück gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Säule 5 cm x 3 cm, Alox neutral 4 % Wasser, CH₂Cl₂, R_f = 0.76).

C₇H₄N₄ (M = 144.13 g/mol)

Ausbeute: 1 g (6.9 mmol, 50.3 % d. Th.)

¹H-NMR ([D₁]-Chloroform, 200.13 MHz):

δ = 7.33 (m, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR ([D₁]-Chloroform, 50.32 MHz):

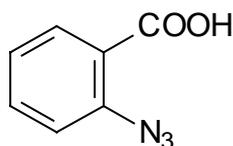
δ = 169 (NC), 147, 135, 129, 127, 124, 118 (Ar-C).

CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	58.33	2.80	38.87
gef.:	59.03	2.85	38.99

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹):

2121 - 2141 (vs, CN und N₃); 756 (vs, 1,2-Disubstitution des Aromaten).

2-Azidobenzoessäure 4

In einem 1 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Innenthermometer wird zu einer Suspension von 100 g Anthranilsäure (0.73 mol) in 500 ml Wasser und 185 ml konzentrierter Salzsäure werden unter Rühren (Eiskühlung) 52.6 g Natriumnitrit (0.76 mol), gelöst in etwa 150 ml Wasser, über einen Zeitraum von 25 min zugetropft. Die Innentemperatur darf dabei 5 °C nicht übersteigen. Es wird bei 5 °C für 30 min gerührt. Anschließend werden 5 g Harnstoff zugesetzt. Die Lösung wird schnell in einen 10 l Eimer gegossen, in dem sich eine Mischung aus 53 g Natriumazid (0.82 mol), 200 ml Wasser und 1 kg Eis befinden. Es wird mit einem stabilen Glasstab kräftig gerührt. Das Produkt fällt als beiger, stabiler Schaum an, der unter Umständen das Gefäß vollständig ausfüllt. Das Gefäß wird 12 h abgedeckt stehen gelassen. Der Niederschlag wird mit einer Glasfritte abgesaugt und mit kaltem Wasser säurefrei gewaschen. Nach Trocknen im Exsikkator über Phosphorpentoxid erhält man das Produkt analysenrein als beigen Feststoff.

$C_7H_5N_3O_2$ (M = 163.13 g/mol)

Ausbeute: 104 g (0.64 mol, 87 % d. Th.)

1H -NMR ([D₁]-Chloroform, 250.13 MHz):

δ = 8.16 (d, 3J = 8 Hz, 1H, Ar-H), 7.6 (t, 3J = 8 Hz, 1H, Ar-H), 7.3 (d, 3J = 9 Hz, 2H, Ar-H).

^{13}C -NMR ([D₁]-Chloroform, 62.70 MHz):

δ = 168 (COOH), 142, 134, 133, 125, 119, 118 (Ar-C).

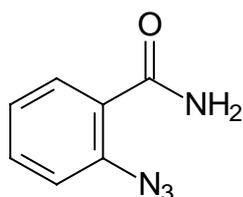
CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	51.54	3.09	25.76
gef.:	51.76	3.10	25.77

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

3100 (b, OH), 3000 (w, ArH), 2160, 2160 (vs, N_3), 1692 (s, COOH), 793, 750 (s, 1,2-Disubstitution des Aromaten).

2-Azidobenzoensäureamid 5



148 g von **4** (0.91 mol) werden in 250 ml trockenem Methylenchlorid suspendiert. Es werden 130 ml Triethylamin (0.93 mol) zugegeben. Die Lösung wird braun und klar. Man kühlt die Mischung auf $-15\text{ }^\circ\text{C}$ ab (Trockeneis/iso-Propanol) und gibt langsam 87 ml Chlorameisensäureethylester (1.09 mol) zu, wobei die Temperatur nicht über $-5\text{ }^\circ\text{C}$ steigen darf. Es bildet sich ein beiger Niederschlag. Danach wird das Kühlbad entfernt und die Lösung 40 min gerührt, wobei die Temperatur auf etwa $10\text{ }^\circ\text{C}$ steigt. Man kühlt die Lösung auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ab (Trockeneis/iso-Propanol) und leitet ca. 30 min einen kräftigen Ammoniak Strom durch das Reaktionsgefäß. Dabei entsteht eine dicke hellbraune Suspension, die einen deutlichen Überschuß an Ammoniak enthält. Die Suspension wird mindestens 12 h bei RT gerührt, um den überschüssigen Ammoniak zu entfernen. Zur Reinigung wird das Lösungsmittel und das entstandene Ethanol im Vakuum weitgehend entfernt und anschließend aus etwa 500 ml Wasser umkristallisiert. Durch Abfiltrieren und neutral Waschen mit Wasser erhält man das Produkt als hellbraunen Niederschlag.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$ (M = 162.15 g/mol)

Ausbeute: 131.2 g (0.81 mol, 89 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 200.13 MHz):

$\delta = 8.14$ (dd, $^3\text{J} = 8\text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1\text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.49 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (m, 2H, Ar-H), 6.68 (b, 2H, NH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 50.32 MHz):

$\delta = 166$ (CO), 137, 133, 132, 125, 124, 118 (Ar-C).

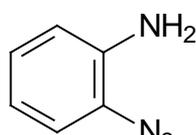
CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	51.85	3.73	34.55
gef.:	52.00	3.71	34.50

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

2131 (vs, N_3); 1652, 1616, 1299 (vs, Amid I-III), 756 (st, 1,2-Disubstitution des Aromaten).

2-Azidoanilin **6**



Zu 250 ml 10 % Natronlauge werden 136.7 g (0.84 mol) **5** gegeben und stark gerührt. Es bildet sich eine hellbraune Suspension. Hierzu werden 1.2 l einer frisch bereiteten 1.05 N Natriumhypochloritlösung^[74] (1.3 mol) gegeben. Die Temperatur steigt dabei auf 25 °C und die Lösung färbt sich dunkelbraun. Man lässt bei RT mindestens 12 h rühren. Gegebenenfalls wird die Mischung noch für 30 min auf 60 °C erwärmt. Nicht umgesetztes Edukt kann nun abfiltriert werden. Danach wird die Lösung mit Ammoniumchlorid abgestumpft. Das Produkt fällt als hellbrauner Niederschlag aus. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus heißem Methanol/DMF.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$ ($M = 134.14$ g/mol)

Ausbeute: 53 g (0.39 mol, 47 % d. Th.) (16 g Edukt können zurückgewonnen werden).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 200.13 MHz):

$\delta = 6.95$ (m, 4H, Ar-H), 3.80 (b, 2H, NH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 50.32 MHz):

$\delta = 138, 125, 125, 119, 118, 115$ (Ar-C).

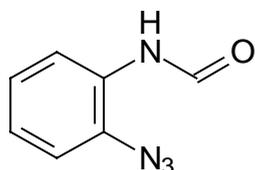
CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	53.72	4.51	38.14
gef.:	53.69	4.50	38.01

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

3386 (b, NH_2); 2129 (vs, N_3); 755 (s, 1,2-Disubstitution des Aromaten).

N-Formyl-2-Azidoanilin **7**



4 g **6** (0.03 mol) werden in 50 ml Diethylether gelöst. Es werden bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ (Eis/Viehsalz) 4.5 g Phenylformiat (0.036 mol) gelöst und eine Stunde gerührt. Anschließend wird das Kühlbad entfernt und für weitere 20 h gerührt. Man erhitzt die klare Lösung für ca. 30 min zum Sieden. Das Lösungsmittel und das entstandene Phenol werden weitestgehend am Hochvakuum entfernt. Anschließend wird das Rohprodukt aus Methanol/DMF mehrmals umkristallisiert. Die Lösung wird kalt abfiltriert. Man erhält hellgelbe Kristalle.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$ ($M = 162.15\text{ g/mol}$)

Ausbeute: 21.4 g (0.13 mol, 44 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 200.13 MHz):

$\delta = 8.70, 8.44, 8.36, 7.68, 7.18$ (m, 6H, Ar-H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 50.32 MHz):

$\delta = 158$ (CO), 125, 125, 124, 121, 118, 117 (Ar-C).

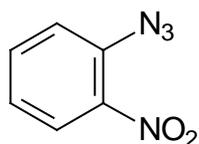
CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	51.85	3.73	34.55
gef.:	51.97	3.75	34.64

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

2151 (vs, N_3); 1684, 1536 (vs, Amid I-II); 752 (s, 1,2-Disubstitution des Aromaten).

1-Azido-2-nitrobenzol 8



1.38 g o-Nitroanilin (10 mmol) werden in 60 ml Wasser suspendiert und 10 ml konz. HCl zugesetzt. Unter Rühren werden 800 mg Natriumnitrit (11.6 mmol) in 5 ml Wasser zugegeben. Die Lösung zeigt einen Farbumschlag von orange nach gelb. Es werden 800 mg Natriumazid (12.3 mmol) gelöst in 5 ml Wasser langsam zugetropft. Es bildet sich ein hellgelber Schaum, der abfiltriert und getrocknet wird.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ (M = 164.12 g/mol)

Ausbeute: 1.4 g (8.5 mol, 85 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 200.13 MHz):

$\delta = 7.9$ (d, 1H, C- H_{ortho} N_3), 7.6 (d, 1H, C- H_{ortho} NH_2), 7.3 (m, 2H, C- H_{meta}).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 50.32 MHz):

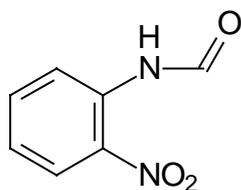
$\delta = 134, 133, 125, 124, 120$ (Ar-C, zwei Signale fallen zusammen).

CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	43.91	2.46	34.14
gef.:	43.80	2.47	34.10

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

2123 (vs, N_3), 1523, 1353 (vs, NO_2), 742 (s, 1,2-Disubstitution des Aromaten).

Nitrophenylformamid 9

19.7 g Natriumformiat (0.29 mol) werden 8 h bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet. Nach Abkühlen auf RT werden 100 ml Diethylether zugegeben. Zu der weißen Suspension werden 10.3 ml Acetylchlorid (0.145 mol) gegeben und 12 h gerührt. Das entstandene Acetylformiat wird über eine Umkehrfritte direkt auf 10.0 g Nitroanilin (72 mmol) gegeben. Aus der gelben Lösung scheidet sich innerhalb von 30 min ein gelber Feststoff ab. Nach Abtrennen des Feststoffes erhält man durch Umkristallisation aus Aceton das Produkt analysenrein.

$C_7H_6N_2O_3$ (M = 166.13 g/mol)

Ausbeute: 9.7 g (58 mmol, 81 % d. Th.)

1H -NMR ([D₁]-Chloroform, 200.13 MHz):

δ = 10.3 (b, 1H, N-H), 8.8 (m, 1H, Ar-H) 8.6 (s, 1H, CO-H), 8.3, 7.7, 7.2 (m, 3H, Ar-H).

^{13}C -NMR ([D₁]-Chloroform, 50.32 MHz):

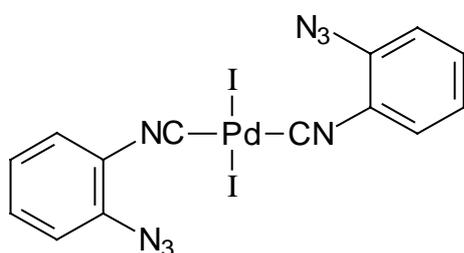
δ = 159 (CO), 135, 133, 125, 123, 122 (Ar-C).

CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	50.61	3.64	16.86
gef.:	50.60	3.61	16.87

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

3284 (s, NH), 1684 (vs, Amid I), 1506 (vs, Amid II) 1652, 1337 (s, NO₂), 738 (s, 1,2-Disubstitution des Aromaten).

***trans*-Di(2-azidophenylisocyanid)diiodopalladium(II) 10**

150 mg Palladium(II)iodid (0.42 mmol) werden in 50 ml Acetonitril suspendiert. Unter Rühren werden 120 mg **3** (0.84 mmol) zugegeben. Fast unmittelbar darauf ist ein Farbumschlag von schwarz nach orange zu sehen. Es bildet sich eine orange klare Lösung. Zur vollständigen Umsetzung

wird weitere 5 h gerührt. Hierbei wird nach einiger Zeit die Bildung eines gelben Feststoffes beobachtet.

Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird in Dichlormethan gelöst und das in Dichlormethan nicht lösliche Palladium(II)iodid abfiltriert.

$C_{14}H_8I_2N_8Pd$ (M = 648.50 g/mol)

Ausbeute: 207.8 mg (0.32 mmol, 76.3 % d. Th.)

1H -NMR ($[D_1]$ -Chloroform, 250.13 MHz):

$\delta = 7.2$ (m, 8H, Ar-H).

^{13}C -NMR ($[D_1]$ -Chloroform, 62.70 MHz):

$\delta = 138, 132, 128, 125, 119, 118$ (Ar-C), Isocyanid-C kann nicht beobachtet werden.

CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	25.93	1.24	17.28
gef.:	25.90	1.38	17.32

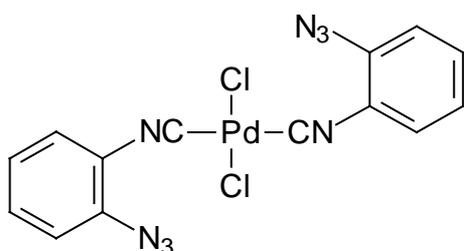
IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

2205(vs, CN), 2131 (vs, N_3), 749 (s, 1,2-Disubstitution des Aromaten).

MS (\oplus FAB; DMSO/CH₂Cl₂/m-NO₂-Benzyl-OH/Xe; m/z; rel. Int.)

648 (0,3, M⁺), 521 (1; M-I), 144 (100, Azidophenylisocyanid) alle Isotopenmuster stimmen mit den berechneten überein).

Di(2-azidophenylisocyanid)dichloropalladium(II) 11



62 mg Palladium(II)chlorid (0.34 mmol) werden in 40 ml Acetonitril gelöst. Zu der orangenen Lösung werden 100 mg **3** (0.7 mmol) gegeben. Nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung grün. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum

erhält man den Komplex in Form eines grünen Pulvers.

C₁₄H₈N₈PdCl₂ (M = 465.59 g/mol)

Ausbeute: 153 mg (33 mmol, 97 % d. Th.)

¹H-NMR ([D₆]-Aceton, 250.13 MHz):

δ = 9.8, 9.6, 9.4(m, 8H, Ar-H).

¹³C-NMR ([D₆]-Aceton, 62.70 MHz):

δ = 144, 133, 129, 126, 121(Ar-C), Isocyanid-C kann nicht beobachtet werden.

CHN-Analyse:

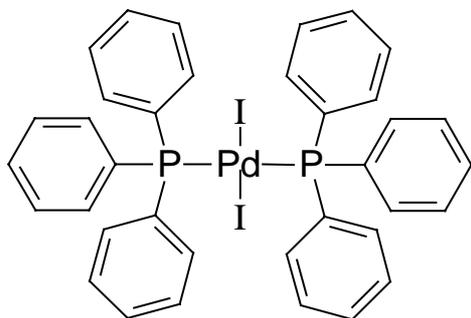
	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	36.12	1.73	24.07
gef.:	40.10	2.36	26.57

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹):

2223 (vs, CN), 2126 (vs, N₃), 765 (s, 1,2-Disubstitution des Aromaten).

MS (\oplus FAB; CH₂Cl₂/m-NO₂-Benzyl-OH/Xe; m/z; rel. Int.)

431 (2,4, M-Cl); 897 (0,025; Dimer-Cl); alle Isotopenmuster stimmen mit den berechneten überein).

***trans*-Diiodobis(triphenylphosphan)palladium(II) 12**

400 mg Palladium(II)iodid (1.1 mmol) werden in 50 ml warmen Acetonitril suspendiert. Zu der Suspension werden 600 mg Triphenylphosphan (2.3 mmol) gelöst in 20 ml Acetonitril gegeben. Es wurde 1 h bei RT gerührt. Der entstandene rote Niederschlag wurde abgetrennt, mit Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$C_{36}H_{30}I_2P_2Pd$ (M = 884.81 g/mol)

Ausbeute: 885 mg (1 mmol, 91 % d. Th.)

1H -NMR ($[D_1]$ -Chloroform, 200.13 MHz):

$\delta = 7.7, 7.4$ (m, 30H, Ar-H).

^{13}C -NMR ($[D_1]$ -Chloroform, 50.32 MHz):

$\delta = 134, 132, 129, 126$ (Ar-C).

^{31}P -NMR ($[D_1]$ -Chloroform, 81.01 MHz):

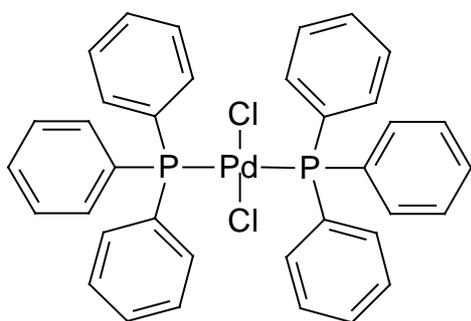
$\delta = 12$ (s, 2P, P-Ph₃).

CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]
ber.:	48.87	3.42
gef.:	48.96	3.44

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

3043 (w, CH), 1436, 1433 (vs, PC).

***trans*-Dichlorobis(triphenylphosphan)palladium(II) 13**

290 mg Palladium(II)chlorid (1.6 mmol) werden in 40 ml Acetonitril gelöst. Zu dieser Lösung werden bei 40 °C 890 mg Triphenylphosphan (3.4 mmol) gelöst in 20 ml Acetonitril gegeben. Die Mischung wird 1 h gerührt. Der gelbe Niederschlag abgetrennt, dreimal mit Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$C_{36}H_{30}Cl_2P_2Pd$ ($M = 701.90$ g/mol)

Ausbeute: 1.05 g (1.5 mol, 94 % d. Th.)

1H -NMR ($[D_1]$ -Chloroform, 200.13 MHz):

$\delta = 7.6, 7.3, 6.9$ (m, 30H, Ar-H).

^{31}P -NMR ($[D_1]$ -Chloroform, 81.01 MHz):

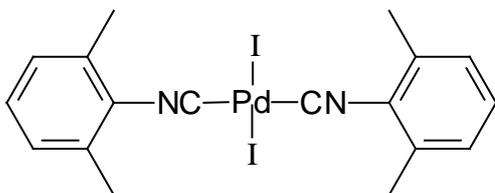
$\delta = 22.6$ (s, 2P, P-Ph₃).

CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]
ber.:	61.60	4.31
gef.:	61.65	4.64

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

3043 (w, CH), 1436, 1433 (vs, PC).

***trans*-Diiodobis(2,6-dimethylphenylisocyanid)palladium(II) 14**

100 mg **12** (0.11 mmol) werden in 10 ml THF suspendiert. Zu der orangen Suspension werden 44 mg 2,6-Dimethylphenylisocyanid (0.34 mmol) gelöst in 5 ml THF zugegeben.

Nach 20 min wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der dunkle, orange Feststoff wird säulenchromatographisch gereinigt (Säule 1 cm x 10 cm, Kieselgel neutral 4% Wasser, Et₂O/CH₂Cl₂ 1/1, R_f= 0.76). Man erhält **14** als orange Kristalle. Einkristalle können durch Rekristallisation aus CH₂Cl₂ erhalten werden.

C₁₈H₁₈I₂N₂Pd (M = 622.58 g/mol)

Ausbeute: 65 mg (0.1 mmol, 95 % d. Th.)

¹H-NMR ([D₁]-Chloroform, 200.13 MHz):

δ = 7.2, 7.0 (m, 6H, Ar-H), 2.5 (s, 12H, CH₃).

¹³C-NMR ([D₁]-Chloroform, 50.32 MHz):

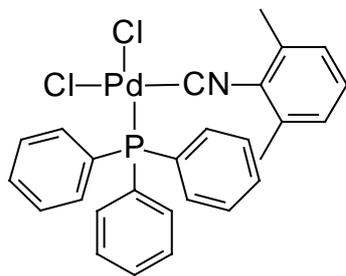
δ = 136, 130, 128 (Ar-C), 19 (Me).

CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	34.73	2.91	4.50
gef.:	34.55	2.78	4.33

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹):

2194 (vs, NC), 767 (vs, 1,2,3-Trisubstitution des Liganden).

cis-Dichloro(2,6-dimethylphenylisocyanid)(triphenylphosphan)palladium(II) 15

100 mg **13** (0.14 mmol) werden in 10 ml THF suspendiert. Zu der Suspension wird eine klare Lösung von 60 mg 2,6-Dimethylphenylisocyanid (0.46 mmol) in 5 ml THF gegeben. Nach der Zugabe erhält man eine klare orange Lösung. Nach 40 min Rühren bei RT wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert und bei -20 °C gelagert.

$C_{27}H_{24}Cl_2NPPd$ (M = 569.01 g/mol)

Ausbeute: 57 mg (0.1 mmol, 71 % d. Th.)

1H -NMR ([D₁]-Chloroform, 200.13 MHz):

δ = 7.5 (m, 15H, PPh₃-H), 7.0 (m, 3H, CNAr-H), 2.1, 1.9 (C-H₃).

^{31}P -NMR ([D₁]-Chloroform, 80.01 MHz):

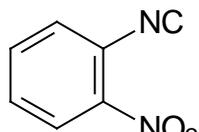
δ = 26 (b, 1P, PPh₃).

CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]
ber.:	61.60	4.31
gef.:	61.66	4.37

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹):

3050 (w, CH), 2205 (s, CN), 1434 (s, P-Ph), 787 (m, 1,2,3-Trisubstitution des Aromaten des Isocyanids), 746, 691 (Monosubstitution des Aromaten des Phosphans).

Nitrophenylisocyanid 16

2.1 g **9** (12.7 mmol) werden zusammen mit 6.5 ml abs. Triethylamin (48 mmol) in 70 ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und über einen Zeitraum von 30 min werden 1.5 ml Chlorameisensäuretrichlormethylester (12 mmol) zugegeben. Danach wird das Eisbad entfernt und die Reaktionslösung 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird rasch in 50 ml 10 %ige Kaliumcarbonatlösung gegossen. Die organische Phase wird noch einmal mit 50 ml 10 %iger Kaliumcarbonatlösung und dreimal mit 30 ml Wasser gewaschen. Die wäßrige Phase wird mit Dichlormethan gegengewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Säule 5 cm x 10 cm, Kieselgel 4 % Wasser, CH₂Cl₂, R_f = 0.61). Man erhält das Produkt nach dem Entfernen des Lösungsmittel im Vakuum als analysenreinen hellgelben Feststoff.

C₇H₄N₂O₂ (M = 148.12 g/mol)

Ausbeute: 1.5 g (10 mol, 79.8 % d. Th.)

¹H-NMR ([D₁]-Chloroform, 200.13 MHz):

δ = 8.1, 7.7 (m, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR ([D₁]-Chloroform, 50.32 MHz):

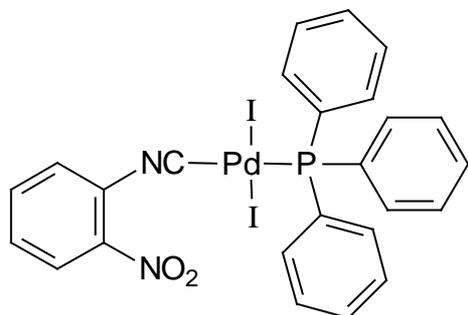
δ = 173 (NC), 148, 143, 134, 130, 129, 125 (Ar-C).

CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	56.76	2.72	18.91
gef.:	56.23	2.48	18.63

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹):

2128 (vs, CN), 1531, 1344 (vs, NO₂), 739 (s, 1,2-Disubstitution des Aromaten).

***trans*-Diiodo(2-nitrophenylisocyanid)(triphenylphosphan)palladium(II) 17**

100 mg **12** (0.11 mmol) werden in 10 ml THF suspendiert und 80 mg **16** (0.55 mmol) in fester Form zugegeben. Die Suspension wird klar und zeigt einen Farbumschlag nach rot. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Säule 5 cm x 10 cm, Kieselgel 4 % Wasser, CH₂Cl₂, R_f = 0.51).

CH₂Cl₂, R_f = 0.51).

C₂₅H₁₉I₂N₂O₂PPd (M = 770.64 g/mol)

Ausbeute: 60 mg (0.08 mmol, 72 % d. Th.)

¹H-NMR ([D₁]-Chloroform, 200.13 MHz):

δ = 7.5 (m, 19H, Ar-*H*).

¹³C-NMR ([D₁]-Chloroform, 50.32 MHz):

δ = 141, 134, 132, 131, 131, 128, 128 (Ar-C).

³¹P-NMR ([D₁]-Chloroform, 81.01 MHz):

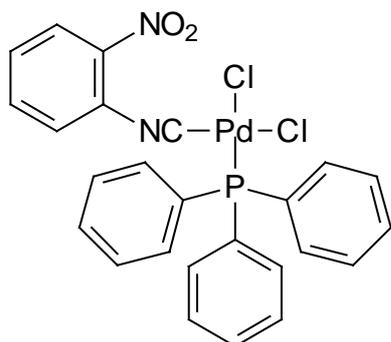
28 (s, 1P, *P*-Ph₃).

CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	38.96	2.49	3.64
gef.:	39.20	2.55	3.71

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹):

2183 (vs, CN), 1579, 1343 (s, NO₂), 1434 (s, PC_{ArYl}), 743, 737, 690 (s, Mono- und 1,2-Disubstitution der Aromaten).

cis-Dichloro(2-nitrophenylisocyanid)(triphenylphosphan) 18

100 mg **13** (0.14 mmol) werden in 10 ml THF suspendiert und 100 mg **16** in fester Form zugegeben. Die Suspension wird klar und zeigt einen Farbumschlag nach gelb. Nach etwa 1 h fällt das Produkt in Form eines gelben, feinkristallinen, analysenreinen Niederschlags aus, der abgetrennt werden kann.

$C_{25}H_{19}Cl_2N_2O_2PPd$ ($M = 587.73$ g/mol)

Ausbeute: 53 mg (0.09 mol, 64 % d. Th.)

1H -NMR ([D_1]-Chloroform, 200.13 MHz):

$\delta = 7.6 - 7.3$ (m, 19h, Ar-*H*).

^{13}C -NMR ([D_1]-Chloroform, 50.32 MHz):

$\delta = 135, 135, 134, 131, 128, 128$ (Ar-*C*).

^{31}P -NMR ([D_1]-Chloroform, 81.01 MHz):

28 (s, 1P, *P*-Ph₃).

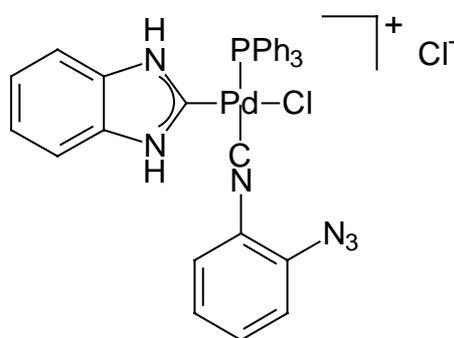
CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	51.09	3.26	4.77
gef.:	51.01	3.22	4.66

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

2218 (s, CN), 1520, 1344 (s, NO₂), 1434 (s, PC_{Ar}yl), 783, 739, 691 (s, Mono- und 1,2-Disubstitution der Aromaten).

Dichloro(2-azidophenylisocyanid)(benzimidazol-2-yliden)(triphenylphosphan)-palladium(II) 19



100 mg **13** (0.14 mmol) werden in 10 ml THF suspendiert und 60 mg **3** (0.42 mmol) gelöst in 5 ml THF zugegeben. Die Suspension wird klar und zeigt einen Farbumschlag nach orange. Nach etwa 1 h fällt das Produkt in Form eines farblosen, feinkristallinen Niederschlags aus und wird abgetrennt.

C₃₂H₂₆Cl₂N₆PPd (M = 702.89 g/mol)

Ausbeute: 56 mg (0.08 mmol, 57 % d. Th.)

¹H-NMR ([D₆]-DMSO, 200.13 MHz):

δ = 12.8 (b, 2H, NH), 8.3 (s, 15H, P-Ar-H), 7.8 - 7.1 (m, Carben- und Isocyanidaromaten-H).

¹³C-NMR ([D₆]-DMSO, 50.32 MHz):

δ = 135, 133, 132, 132, 132, 128 (Ar-C).

³¹P-NMR ([D₆]-DMSO, 81.01 MHz):

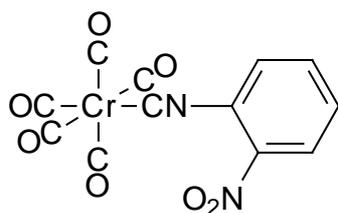
30 (s, 1P, P-Ph₃).

CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	54.68	3.73	11.96
gef.:	53.26	3.79	11.25

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹):

3424 (b, NH), 3055 (m, CH), 2204 (s, CN), 2125 (s, N₃), 1436 (s, P-C_{Aryl}), 746, 722, 694 (Mono- und 1,2-Disubstitution der Aromaten).

Pentacarbonyl(2-nitrophenylisocyanid)chrom 20

1.6 g Hexacarbonylchrom (7.2 mmol) werden in 250 ml THF gelöst und 7 h mit einer Hochdruckquecksilberdampf-lampe bestrahlt. Anschließend wird 1 g **16** (6.7 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das

Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Säule 5 cm x 20 cm, Kieselgel neutral 4 % Wasser, CH₂Cl₂/PE 1/10, R_f = 0.706). Man erhält das Produkt in Form eines roten Pulvers. Die aus Aceton erzeugten Kristalle können der Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden.

C₁₂H₄CrN₂O₇ (M = 340.16 g/mol)

Ausbeute: 1.3 g (3.8 mmol, 57 % d. Th.)

¹H-NMR ([D₁]-Chloroform, 200.13 MHz):

δ = 8.1(d, 1H, Ar-H), 7.6, 7.5, 7.5 (m, 3H, Ar-H).

¹³C-NMR ([D₁]-Chloroform, 50.32 MHz):

δ = 215 (*trans* CO), 213 (*cis*-CO), 184 (CN), 143, 134, 129,129, 125 (Ar-C).

CHN-Analyse:

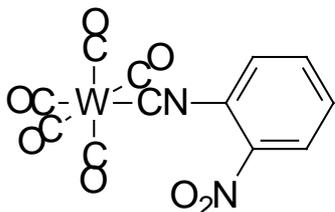
	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	42.37	1.19	8.24
gef.:	41.91	1.24	8.34

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹):

2143 (s, CN), 2045 (vs, *trans* CO), 1931 (vs, *cis* CO), 1530, 1332 (m, NO₂), 743 (m, 1,2-Disubstitution des Aromaten).

MS (EI, 70 eV, m/z, rel. Int.):

340 (M⁺, 0.8), 312 (M⁺ - CO, 0.05), 284 (M⁺ - 2 CO, 0.12), 256 (M⁺ - 3 CO, 0.35), 228 (M⁺ - 4 CO, 0.55), 200 (M⁺ - 5 CO, 0.7), 108 (Cr(CO)₂⁺, 0.3), 68 (Cr(CO)⁺, 8), 52 (Cr⁺, 67), 28 (CO⁺, 100).

Pentacarbonyl-2-nitrophenylisocyanidwolfram 21

4 g Hexacarbonylwolfram (11.4 mmol) werden in 250 ml THF gelöst und 9 h mit einer Hochdruckquecksilberdampflampe bestrahlt. Anschließend werden 1.5 g **16** (10.1 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt

und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Säule 5 cm x 12 cm, Kieselgel neutral 4 % Wasser, CH₂Cl₂/PE 1/1, R_f = 0.477). Das Produkt fällt in Form eines tief roten Pulvers an.

C₁₂H₄N₂O₇W (M = 472.02 g/mol)

Ausbeute: 3.2 g (6.8 mol, 68 % d. Th.)

¹H-NMR ([D₁]-Chloroform, 200.13 MHz):

δ = 8.2, 7.8, 7.4 (m, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR ([D₁]-Chloroform, 50.32 MHz):

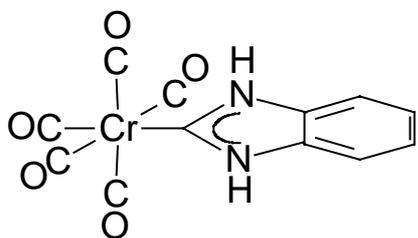
δ = 195 (*trans* CO), 193 (*cis* CO), 163 (CN), 144, 134, 129, 129, 126, 121 (Ar-C).

CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	30.53	0.85	5.93
gef.:	30.30	0.93	5.95

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹):

2135 (m, CN), 2046 (m, *trans* CO), 1928 (vs, *cis* CO), 1575, 1333 (m, NO₂).

Benzimidazol-1*H*-2-ylidenpentacarbonylchrom 22

500 mg **20** (1.47 mmol) werden in 20 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe einer Spatelspitze Raney-Nickel wird unter Eiskühlung innerhalb von 2 h 1 ml Hydrazinhydrat (20.6 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf RT erwärmt und weitere 10 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels lässt sich das Rohprodukt säulenchromatographisch reinigen (Säule 3 cm x 15 cm, Kieselgel neutral 4 % Wasser, CH₂Cl₂, R_f = 0.32). Das Produkt fällt in Form eines hellgelben Pulvers an.

C₁₂H₆CrN₂O₅ (M = 310.18 g/mol)

Ausbeute: 190 mg (0.61 mmol, 41 % d. Th.)

¹H-NMR ([D₆]-DMSO, 200.13 MHz):

δ = 12.7(s, 1H, NH), 12.2 (s, 1H, NH), 7.4(m, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR ([D₆]-DMSO, 50.32 MHz):

δ = 222 (*trans* CO), 217 (*cis* CO), 193 (CN), 131, 122, 109 (Ar-C).

CHN-Analyse:

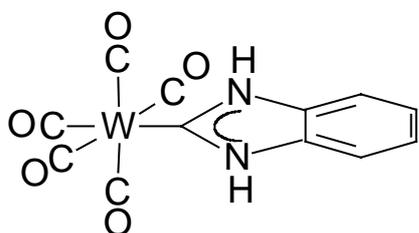
	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	46.47	1.95	9.03
gef.:	46.55	2.01	8.77

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹):

3464, 3430 (m, NH), 2059 (s, *trans* CO), 1886 (vs, *cis* CO), 755 (m, 1,2-Disubstitution des Aromaten).

MS (EI, 70 eV, m/z, rel. Int.):

310 (M⁺, 1.5), 281 (M⁺-CO, >0.1), 254 (M⁺-2CO, 1), 226 (M⁺-3CO, >0.1), 198 (M⁺-4CO, 1), 170 (M⁺-5CO, 10), 118 (1*H*-Benzimidazol-2-yliden⁺, 7) 108 (Cr(CO)₂⁺, 40), 80 (Cr(CO)⁺, 55), 52 (Cr⁺, 55), 28 (CO⁺, 100).

Benzimidazol-1*H*-2-ylidenpentacarbonylwolfram 23

Weg A: 275 mg **21** (0.6 mmol) werden in 10 ml THF gelöst. Nach Zugabe einer Spatelspitze Raney-Nickel wird unter Eiskühlung innerhalb von 2 h 1 ml Hydrazinhydrat (20.6 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung lässt man langsam auf RT kommen und weitere 10 h rühren. Nach Entfernen des Lö-

sungsmittels lässt sich das Rohprodukt durch Rekristallisation in Et₂O/Aceton reinigen. Man erhält ein hellgelbes Pulver.

Weg B: 1 g **211** (2.1 mmol) werden in 100 ml THF gelöst und der orangen Lösung 600 mg Zink zugesetzt. Bei 5 °C tropft man 5 ml halbkonzentrierte Salzsäure langsam zu. Nach 20 h werden noch einmal 990 mg Zink und 5 ml halbkonzentrierte Salzsäure zugesetzt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Säule 3 cm x 10 cm, Alox 4% Wasser, Et₂O, R_f= 0.21).

C₁₂H₆N₂O₅W (M = 442.04 g/mol)

Ausbeute **Weg A:** 130 mg (0.29 mmol , 49 % d. Th.)

Weg B: 320 mg (0.76 mmol, 36 % d. Th.)

¹H-NMR ([D₈]-THF, 200.13 MHz):

δ = 11.7(s, 1H, NH), 11.7 (s, 1H, NH), 7.3(m, 4H, Ar-H).

¹³C-NMR ([D₈]-THF, 50.32 MHz):

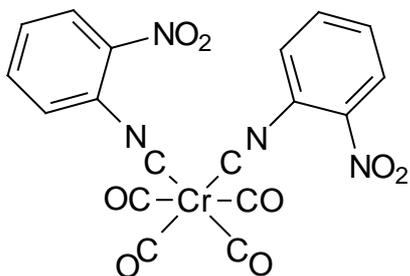
δ = 203 (*trans* CO), 198 (*cis* CO), 192 (CN), 132, 124, 112 (Ar-C).

CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	32.61	1.37	6.34
gef.:	32.01	1.22	6.24

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹):

3457 (m, NH), 2065 (s, *trans* CO), 1878 (vs, *cis* CO), 739 (m, 1,2-Disubstitution des Aromaten).

cis-Tertacarbonyldi(2-nitrophenylisocyanid)chrom 24

1 g **24a** (3.9 mmol) wird in 50 ml THF gelöst. 1.1 g **16** werden in 5 ml THF zugegeben und die Reaktionslösung 72 h bei RT gerührt. Die gelbe Reaktionslösung zeigt einen Farbumschlag nach dunkelrot. Nach Aufziehen auf Kieselgel kann das Produkt säulenchromatographisch gereinigt werden (Säule

3 cm x 10 cm, Kieselgel neutral 4 % Wasser, Et₂O/Pentan 2/1, R_f = 0.08). Das Produkt fällt in Form dunkelroter Nadeln an.

C₁₈H₈CrN₄O₈ (M = 461.89 g/mol)

Ausbeute: 1.5 g (3.4 mmol, 88 % d. Th.)

¹H-NMR ([D₁]-Chloroform, 200.13 MHz):

δ = 8.1, 7.7, 7.5, 7.4 (m, 8H, Ar-H).

¹³C-NMR ([D₁]-Chloroform, 50.32 MHz):

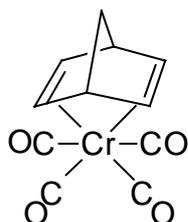
δ = 218 (CO *trans* CN), 215 (CO *trans* CO), 187 (CN), 143, 134, 129, 128, 125, 121 (Ar-C).

CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	46.97	1.75	12.17
gef.:	46.04	1.61	12.03

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹):

2143 (s, CN), 2074, 2012, 1999, 1951, 1920 (vs, CO), 1530, 1340 (NO₂), 743 (m, 1,2-Disubstitution des Aromaten).

Tetracarbonylnorborna-2,5-dienchrom 24a

5 g Hexacarbonylchrom (22.7 mmol) werden in 70 ml Methylcyclohexan suspendiert. Zu der Suspension werden 8 ml Norborna-2,5-dien (79 mmol) gegeben und die Mischung 36 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt durch Sublimation gereinigt. Man erhält **24a** als orangen, kristallinen Feststoff.

$C_{11}H_8CrO_4$ (M = 257.16 g/mol).

Ausbeute: 1.88 g (7.3 mmol, 32 % d. Th.)

1H -NMR ([D₁]-Chloroform, 200.13 MHz):

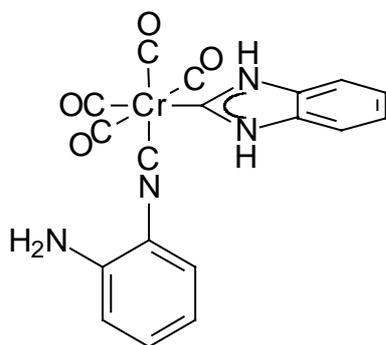
δ = 4.4 (s, 4H, HC=CH), 3.7 (s, 2H, tert C-H), 1.3 (s, 2H, CH₂).

^{13}C -NMR ([D₁]-Chloroform, 50.32 MHz):

δ = 228 (CO *trans* CO), 225 (CO *trans* Norborna-2,4-dien), 74 (CH₂), 61 (tert. C), 47 (H₂C=CH₂).

CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]
ber.:	51.57	3.15
gef.:	51.35	3.12

cis-2-Aminophenylisocyanid-1H-benzimidazol-2-ylidenpentacarbonylchrom 25

400 mg **24** (0.9 mmol) werden in 20 ml THF gelöst. Unter Eiskühlung wird etwas Raney Nickel zugegeben. Über den Zeitraum von 30 min werden 2 ml Hydrazinhydrat zugegeben. Nach 20 h Rühren werden noch einmal 2 ml Hydrazinhydrat zugegeben. Nach weiteren 48 h wird das Raney Nickel entfernt, die Lösung kurz über Cellite filtriert und anschließend unter Absolutbe-

dingungen chromatographisch gereinigt (Säule 3 cm x 10 cm, Kieselgel neutral 4 % Wasser, CH₂Cl₂, R_f = 0.81).

C₁₈H₁₂CrN₄O₄ (M = 401.93 g/mol)

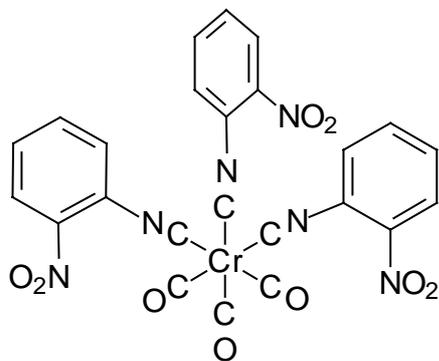
Ausbeute: 67 mg (0.2 mmol, 22 % d. Th.)

¹H-NMR ([D₁]-Chloroform, 200.13 MHz):

δ = 11.9 (s, 2H, NH-Carben), 7.7, 7.3, 6.8 (m, 8H, Ar-H), 3.9 (b, 2H, NH₂).

¹³C-NMR ([D₁]-Chloroform, 50.32 MHz):

δ = 223 (CO *trans* Carben), 218 (CO *trans* CO), 215 (CO *trans* CN), 195 (Carben C), 141, 137, 134, 122, 120, 118, 116, 115, 110 (Ar-C).

fac-Tricarbonyltri(2-nitrophenylisocyanid)chrom 26

Weg A: 400 mg **16** (2.7 mmol) und 150 mg **26b** (0.66 mmol) werden in 50 ml Benzol gelöst. Anschließend wird für 60 min auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Säule 3 cm x 20 cm, Kieselgel neutral 4 % Wasser, CH₂Cl₂, R_f = 0.51).

Weg B: 1.5 g **16** (10 mmol) werden in 50 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung werden 1.01 g **26a** (3.3 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 72 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Säule 3 cm x 20 cm, Kieselgel neutral 4 % Wasser, PE/CH₂Cl₂ 1/1, R_f = 0.64).

Man erhält das Produkt in Form eines tief roten Pulvers.

C₂₄H₁₂CrN₆O₉ (M = 580.39 g/mol)

Weg A: Ausbeute: 348 mg (0.6 mmol, 90 % d. Th.)

Weg B: Ausbeute: 1.2 g (2 mmol, 60 % d. Th.)

¹H-NMR ([D₁]-Chloroform, 200.13 MHz):

δ = 8.1, 7.6, 7.5, 7.3, 7.2 (m, 12H, Ar-H).

¹³C-NMR ([D₁]-Chloroform, 50.32 MHz):

δ = 220 (CO), 191 (CN), 144, 134, 129, 127, 125, 122 (Ar-C).

CHN-Analyse:

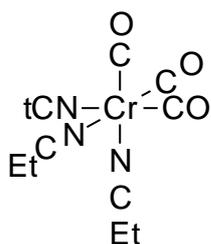
	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	49.67	2.08	14.48
gef.:	49.76	2.51	17.19

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹):

3106 (w,CH), 2138, 2055, 1998 (s, CN), 1954, 1930, 1895 (s, CO), 1529, 1340 (s, NO₂), 736 (m, 1,2-Disubstitution des Aromaten).

MS (ESI):

Das Isotopenmuster des simulierten Molekülionenpeaks stimmt genau mit dem gefundenen überein.

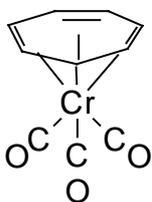
fac-Tricarbonyltri(propionitril)chrom 26a

5 g Hexacarbonylchrom (22 mmol) werden in 100 ml Propionitril suspendiert. Die Suspension wird 72 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionskontrolle erfolgt per IR-Spektrum. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen dunklen gelben Feststoff. Zur

Reinigung wird das Rohprodukt in Diethylether aufgenommen. Beim Einengen der Lösung fällt das Produkt analysenrein als gelber Feststoff an. Auf eine Analytik wird verzichtet. Überschüssiges Hexacarbonylchrom kann wiedergewonnen werden.

$C_{12}H_{15}CrN_3O_3$ (M = 301.28 g/mol)

Ausbeute: 3.0 g (9.9 mmol, 45 % d.Th.)

fac-Tricarbonylcycloheptarienchrom 26b

2.5 g **26a** (8.3 mmol) werden im 50 ml Methylcyclohexan gelöst. Zu der gelben Lösung werden 6.3 ml Cycloheptatrien (60.9 mmol) gegeben. Die Mischung wird für 4 h zum Sieden erhitzt, wobei sie sich nach dunkelrot verfärbt. Die noch heiße Lösung wird unter Argon filtriert. Das Filtrat wird auf die Hälfte eingeeengt. Bei -4 °C fällt das Produkt in Form

langer roter Nadeln analysenrein an.

$C_{10}H_8CrO_3$ (M = 229.06 g/mol)

Ausbeute: 1.6 g (7.0 mmol, 84 % d. Th.)

1H -NMR ([D₁]-Chloroform, 200.13 MHz):

δ = 6.0, 4.8, 3.3, 2.9, 1.7 (Cycloheptatrien-H).

^{13}C -NMR ([D₁]-Chloroform, 50.32 MHz):

δ = 231 (CO), 100, 98, 56 (C-H), 24 (C-H₂).

CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]
ber.:	52.63	3.50
gef.:	51.71	3.54

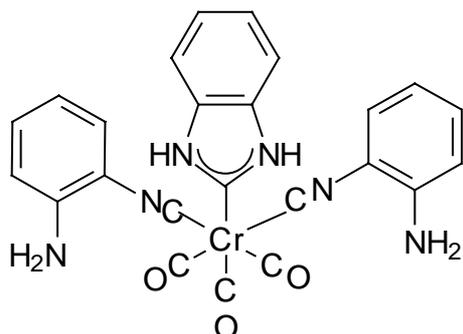
IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

2909, 2852 (w, CH), 1959, 1900, 1856 (CO).

MS (EI, 70 eV, m/z, rel. Int.):

228 (M^+ , 50), 200 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 13), 172 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$, 25), 144 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$, 100).

***cis/trans*-Di(2-aminophenylisocyanid)(1*H*-benzimidazol-2-yliden)tricarbonylchrom 27**



200 mg **26** (0.34 mmol) werden in 60 ml Methanol und 6 ml Dichlormethan gelöst und eine Spatelspitze Raney-Nickel zugesetzt. Zu der dunkelroten Lösung werden unter Eiskühlung innerhalb von 60 min 2 ml Hydrazinhydrat gegeben und die Lösung langsam auf RT gebracht. Nach 24 h werden noch einmal 2 ml Hydrazinhydrat zu-

gegeben. Die Lösung zeigt einen Farbumschlag von rot nach grüngelb. Das Rohprodukt wird unter Argon chromatographiert (Säule 3 cm x 10 cm, Kieselgel neutral 4 % Wasser, Et_2O , $R_f = 0.65$). Das Produkt fällt als gelbes Pulver an.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{CrN}_6\text{O}_3$ (M = 492,60 g/mol)

Ausbeute: 110 mg (0.22 mmol, 64 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 200.13 MHz):

$\delta = 9.9, 9.7, 9.5$ (m, 2H, Carben-NH), 7.2, 7.1, 6.7, 6.6 (m, 12H, Ar-H), 4.1 (s, 4H, NH_2).

^{13}C -NMR ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 50.32 MHz):

$\delta = 228$ (CO *trans* Carben), 225 (CO *trans* CO), 222 (CO *trans* CN), 194 (Carben-C), 190 (CN), 143, 133, 128, 124, 122, 118, 115, 109 (Ar-C).

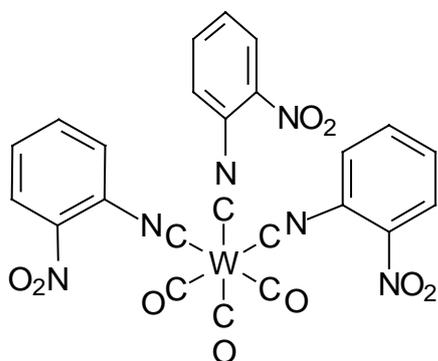
CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	58.78	3.70	17.14
gef.:	58.20	3.55	16.89

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

3416 (b, NH_2), 2093(m, CN), 2000(b, CN), 1912 (s, CO), 1856(b, vs, CO), 1617 (m, NH_2), 743 (m, 1,2-Disubstitution des Aromaten).

fac-Tricarbonyltri(2-nitrophenylisocyanid)wolfram 28



2 g **16** (12.6 mmol) und 1.5 g **28b** (4.2 mmol) werden in 50 ml Toluol gelöst. Anschließend wird für 1 h auf 90 °C erhitzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Säule 3 cm x 20 cm, Kieselgel neutral 4 % Wasser, CH_2Cl_2 , $R_f = 0.59$). Man erhält das Produkt in Form eines tiefroten Pulvers.

$\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_9\text{W}$ (M = 712.24 g/mol)

Ausbeute: 600 mg (0.8 mmol, 19 % d. Th.)

^1H -NMR ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 200.13 MHz):

$\delta = 8.1, 7.6, 7.2$ (m, 12H, Ar-H).

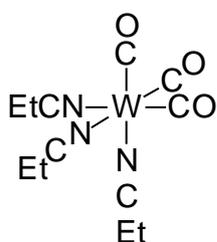
CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	49.67	2.08	14.48
gef.:	49.76	2.51	17.19

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

3105 (w, CH), 2129, 2053 (s, CN), 2017, 1925 (s, CO), 1581, 1346 (s, NO_2),
741 (m, 1,2-Disubstitution des Aromaten).

fac-Tricarbonyltri(propionitril)wolfram 28a



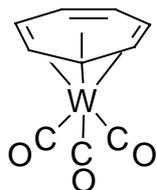
5 g Hexacarbonylwolfram (14.2 mmol) werden in 100 ml Propionitril suspendiert. Die Suspension wird 6 Tage zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionskontrolle erfolgt per IR-Spektrum. Nach Filtration an Cel-
lite und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen dunklen gelben Feststoff. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in

Diethylether aufgenommen. Beim Einengen der Lösung fällt das Produkt analysenrein als gelber Feststoff an. Auf eine Analytik wird verzichtet. Überschüssiges Hexacarbonylwolfram kann wiedergewonnen werden.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{W}$ (M = 433.11 g/mol)

Ausbeute: 3.2 g (7.4 mmol, 52 % d. Th.)

fac-Tricarbonylcycloheptarienwolfram 28b



1.4 g **28a** (4.0 mmol) werden im 100 ml Methylcyclohexan suspendiert. Zu der gelben Lösung werden 5.39 ml abs. Cycloheptatrien (52.0 mmol) gegeben. Die Mischung wird für 24 h zum Sieden erhitzt, wobei sie sich dunkelrot verfärbt. Die noch heiße Lösung wird unter Argon filtriert. Das Eluat wird auf die Hälfte eingeeengt. Bei $-4\text{ }^\circ\text{C}$ fällt das

Produkt in Form langer roter Nadeln analysenrein an.

$C_{10}H_8O_3W$ ($M = 360.02$ g/mol)

Ausbeute: 1.6 g (7.0 mmol, 84 % d. Th.)

1H -NMR ($[D_2]$ -Dichlormethan, 200.13 MHz):

$\delta = 6.1$ (d, 2H), 4.8 (dd, 2H), 3.5 (s, 2H) 3.4 (d, 2H, 1H(Cycloheptatrien-*H*)).

^{13}C -NMR ($[D_2]$ -Dichlormethan, 50.32 MHz):

$\delta = 211$ (CO), 114, 107, 65 (C-H), 41 (C-H₂).

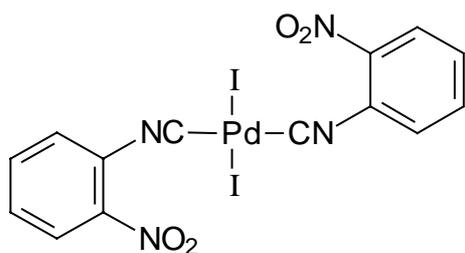
CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]
ber.:	33.36	2.24
gef.:	33.40	2.41

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

2909, 2847 (w, CH), 1965, 1904, 1846 (CO).

Di(2-nitrophenylisocyanid)diiodopalladium(II) 29



200 mg Palladium(II)iodid (0.56 mmol) werden in 10 ml Acetonitril suspendiert. Unter Rühren werden 240 mg 16 (1.62 mmol) zugegeben. Nach etwa 30 min bei 90 °C ist ein Farbumschlag von schwarz nach orange zu sehen. Es bildet sich eine orange klare Lösung. Bei -30 °C fällt das

Produkt in Form eines orangen Pulvers an. Der Feststoff wird mehrmals mit Diethylether gewaschen.

$C_{14}H_8I_2N_4O_4Pd$ ($M = 656.47$ g/mol)

Ausbeute: 315 mg (0.48 mmol, 85.7 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran, 200.13 MHz):

$\delta = 8.2, 7.8, 7.7, 7.6$ (m, 8H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran, 50.32 MHz):

$\delta = 143, 134, 131, 129, 125, 124$ (Ar-C), Isocyanid-C kann nicht beobachtet werden.

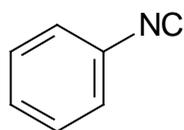
CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	25.61	1.23	8.53
gef.:	25.59	1.08	8.53

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

2200 (vs, CN), 1533, 1340 (s, NO_2), 740 (s, 1,2-Disubstitution des Aromaten).

Phenylisocyanid 30



Weg A: 1.55 g **30a** (12.8 mmol) werden in 100 ml Dichlormethan gelöst. Unter Eiskühlung werden zu dieser Lösung 8.5 ml Triethylamin (61 mmol) gegeben. Bei maximal 10 °C werden langsam 1.4 ml Chlorameisensäuretrichlormethylester (11.6 mmol) zugetropft. Nach der Zugabe wird noch 30 min unter Eiskühlung gerührt. Anschließend lässt man die Reaktionsmischung auf RT kommen. Die Lösung wird noch 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird rasch in 50 ml 10 %ige Kaliumcarbonatlösung gegossen. Die organische Phase wird noch einmal mit 50 ml 10 %iger Kaliumcarbonatlösung und dreimal mit 30 ml Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen werden mit Dichlormethan zurückgewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man das Produkt als farblosen Feststoff analysenrein.

Weg B: 17.1 g frisch destilliertes Anilin (0.18 mol) werden mit 29 ml Chloroform (0.36 mol) einer Spatelspitze Phasentransferkatalysator (Benzyltriethylammoniumbromid) in 70 ml Dichlormethan und 60 ml 50%iger Natronlauge für etwa 4 Stunden gerührt. Die Reinigung der organischen Phase erfolgt analog zu Weg A.

$C_7H_5N_4$ ($M = 103.12$ g/mol)

Ausbeute: **Weg A** 1.21 g (11.8 mmol, 92 % d. Th.)

Weg B 14.8 g (0.144 mol, 80 % d. Th.)

1H -NMR ([D_1]-Chloroform, 200.13 MHz):

$\delta = 7.2$ (m, 4H, Ar-H).

^{13}C -NMR ([D_1]-Chloroform, 50.32 MHz):

$\delta = 164$ (CN), 150, 128, 125, 125 (Ar-C).

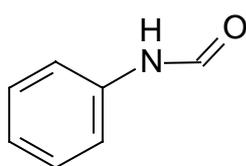
CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	81.53	4.89	13.58
gef.:	80.97	4.70	13.44

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

2121 (vs, CN), 754, 692 (s, Monosubstitution).

N-Phenylformamid 30a



29.92 g Natriumformiat (0.44 mol) werden 8 h bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet. Nach Abkühlen auf RT werden 100 ml absoluter Diethylether zugegeben. Zu der farblosen Suspension werden 15.6 ml Acetylchlorid (0.22 mol) gegeben und 12 h gerührt. Der Feststoff wird unter Absolutbedingungen abgetrennt, und zu dem entstandenen Acetylformiat werden 10 ml frisch destilliertes Anilin (0.11 mol) gegeben. Nach 2 h Rühren bei RT werden die flüchtigen Komponenten am Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt fällt als farbloser Feststoff an. Das analysenreine Produkt erhält man durch Destillation des Rohproduktes im Hochvakuum.

C_7H_7NO ($M = 121.13$ g/mol)

Ausbeute: 12 g (9.9 mol, 90 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ -Aceton, 200.13 MHz):

$\delta = 9.22$ (b, 1H, N-H), 8.4 (s, 1H, CO-H), 7.7, 7.3, 7.0 (m, 5H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ -Aceton, 50.32 MHz):

$\delta = 159$ (CO), 138, 129, 129, 124, 119, 118 (Ar-C).

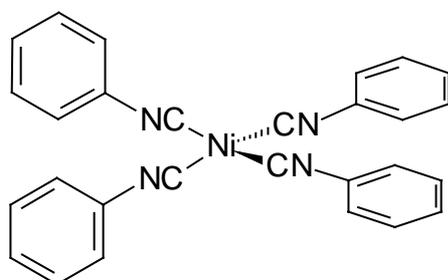
CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	69.41	5.82	11.56
gef.:	68.36	5.51	11.27

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

1682 (b, Amid I), 1601 (vs, Amid II), 754, 692 (s, Monosubstitution des Aromaten).

Tetra(phenylisocyanid)nickel(0) **31**



100 mg Bis(cyclooctadien)nickel(0) (0.36 mmol) werden in 50 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung werden innerhalb von 1 h 200 mg **30** (1.94 mmol) gelöst in 10 ml Toluol zugegeben. Die Lösung verfärbt sich nach der Zugabe von zwei Äquivalenten Isocyanid zuerst dunkel, nach der vollständigen Zu-

gabe von vier Äquivalenten Isocyanid wird die Lösung wieder gelb. Die Reaktionslösung wird auf die Hälfte eingeeengt und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Dabei fällt das Produkt in Form gelber Nadeln an. Durch Umkristallisation aus Toluol können Einkristalle erhalten werden.

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Ni}$ ($M = 471.18\text{ g/mol}$)

Ausbeute: 142 mg (30.1 mmol, 83.7 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 200.13 MHz):

$\delta = 7.36$ (b, 20H, Ar-H).

^{13}C -NMR ($[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 50.32 MHz):

$\delta = 169$ (CN), 130, 129, 126, 124 (Ar-C).

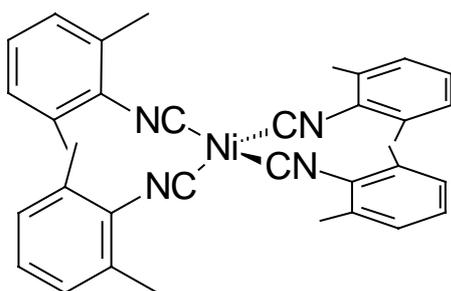
CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	71.38	4.28	11.89
gef.:	71.33	4.19	11.77

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

2031, 1986 (vs, CN), 749, 684 (Monosubstitution des Aromaten).

Tetrakis(2,6-dimethylphenylisocyanid)nickel(0) 32



300 mg Bis(cyclooctadien)nickel(0) (1.1 mmol) werden in 20 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung werden innerhalb von 1 h 715 mg 2,6-Dimethylphenylisocyanid (5.5 mmol) gelöst in 10 ml Toluol zugegeben. Die Lösung zeigt einen Farbumschlag nach orange. Nach Einengen der Lösung auf etwa

10 ml fällt bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ das Produkt in Form eines orangen Pulvers an. Durch Umkristallisation aus Toluol können Einkristalle erhalten werden.

$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Ni}$ ($M = 583.39$ g/mol)

Ausbeute: 565.8 mg (0.97 mmol, 88.9 % d. Th.)

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 200.13 MHz):

$\delta = 6.78$ (b, 12H, Ar-H), 2.39 (b, 24H, C-H₃).

^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 50.32 MHz):

$\delta = 176$ (CN), 134, 131, 127, 125 (Ar-C).

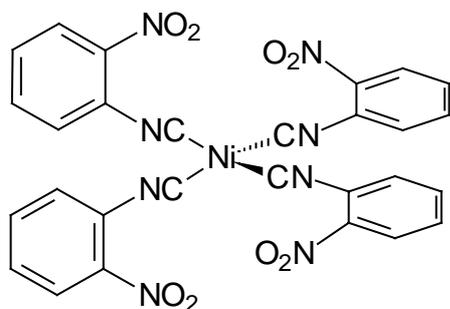
CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	74.12	6.22	9.60
gef.:	73.26	6.10	9.40

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

2947, 2918 (vw, CH), 2029, 1999 (vs, CN), 763 (1,2,3-Trisubstitution des Aromaten).

Tetra(2-nitrophenylisocyanid)nickel(0) **33**



100 mg Bis(cyclooctadien)nickel(0) (0.36 mmol) werden in 20 ml Toluol gelöst. Es werden 300 mg **16** (1.8 mmol) gelöst in 10 ml Toluol zugegeben. Die Lösung zeigt einen sofortigen Farbumschlag nach dunkelblau und es fällt ein violetter Feststoff aus. Der Feststoff wird unter Schutzgas filtriert und mehrmals mit kleinen Mengen Toluol gewaschen.

Das so erhaltene Produkt ist analysenrein. Durch Umkristallisieren in Toluol können Einkristalle gewonnen werden.

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{NiO}_8$ ($M = 651.17$ g/mol)

Ausbeute: 200 mg (0.3 mmol, 83 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 200.13 MHz):

$\delta = 8.0, 7.7, 7.5$ (m, 16H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -THF, 50.32 MHz):

$\delta = 134, 130, 127, 124$ (Ar-C).

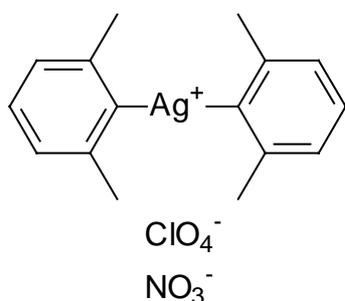
CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	51.65	2.48	17.21
gef.:	52.67	2.75	16.96

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

3100 (w, CH), 2037, 2003 (vs, CN), 1524, 1343 (s, NO_2).

trans*-Bis(2,6-dimethylphenylisocyanid)silber(I)perchlorat **34** und -nitrat **35*



34: 100 mg **32** (0.17 mmol) werden in 40 ml Toluol gelöst. Zu der Mischung werden 80 mg Silberperchlorat (0.38 mmol) gegeben. Innerhalb von 24 h fällt ein grauer Feststoff aus, der abgetrennt wird. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus THF umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle.

Die Darstellung von **35** erfolgte auf dem selben Weg mit Silbernitrat als Silbersalz.

34: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{AgClO}_4$ (M = 417.63 g/mol)

Ausbeute: 62 mg (0.15 mol, 88 % d. Th.)

35: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{AgNO}_3$ (M = 380.19 g/mol)

Ausbeute: 53 mg (0.14 mol, 82 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 200.13 MHz):

$\delta = 7.3, 7.2, 7.1$ (m, 3H, Ar-H), 2.4 (s, 6H, C- H_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 50.32 MHz):

$\delta = [150$ (CN)], 136, 130, 128 (Ar-C).

CHN-Analyse:

34	C[%]	H[%]	N[%]	35	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	46.02	4.34	0.00		50.55	4.77	3.68
gef.:	45.89	4.33	0.00		50.44	4.36	3.21

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

2192 [2180] (vs, CN), 791, 770 (1,2,3-Trisubstitution des Aromaten).

***trans*-Dichlorotetrakis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II) 36**

1 g Trichlororuthenium(III) Hydrat (~3 mmol) werden in 5 ml DMSO gelöst. Die rot-braunen Lösung wird für 5 min in einem auf 190 °C erhitzten Ölbad zum Sieden erwärmt. Anschließend wird die Lösung auf die Hälfte eingengt und mit 10 ml Aceton versetzt. Dabei fällt das Produkt in Form eines gelben Pulvers an. Dieses wird durch mehrmaliges Waschen mit Aceton gereinigt.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{RuS}_4$ (M = 484.49 g/mol)

Ausbeute: 1.22 g (2.52 mmol, 84 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 200.13 MHz):

$\delta = 3.5, 3.4, 3.4, 3.3, 2.7$ (m, 24H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 50.32 MHz):

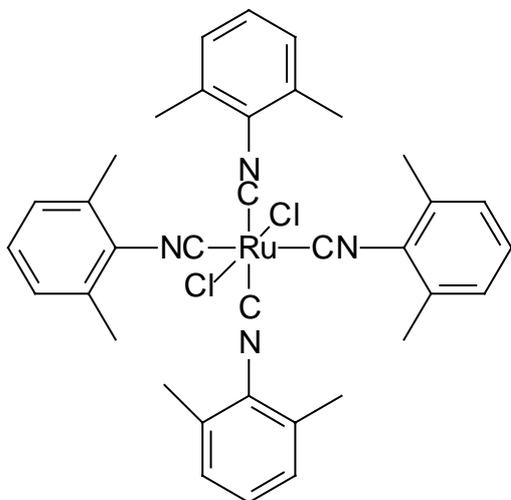
$\delta = 47, 46, 44, 38$ (S(O)- CH_3).

CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]
ber.:	19.83	4.99
gef.:	19.56	4.87

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

2997, 2917 (w, CH), 1240 (vs, SO).

***trans*-Dichlorotetrakis(2,6-dimethylphenylisocyanid)ruthenium(II) 37**

275 mg **36** (0.57 mmol) werden in 20 ml Toluol suspendiert. Zu der gelben Suspension werden 450 mg 2,6-Dimethylphenylisocyanid gegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h zum Sieden erhitzt und anschließend 10 h bei RT gerührt. Das Rohprodukt kann säulenchromatographisch gereinigt werden (Säule 3 cm x 10 cm, Alox 4 % Wasser, CH₂Cl₂, R_f = 0.65). Durch Kristallisation aus CH₂Cl₂ erhält man

Einkristalle.

C₃₆H₃₆Cl₂N₄Ru (M = 696.68 g/mol)

Ausbeute: 325 mg (0.47 mol, 82 % d. Th.)

¹H-NMR ([D₁]-Chloroform, 200.13 MHz):

δ = 7.1 (m, 3H, Ar-H), 2.5 (s, 6H, CH₃).

¹³C-NMR ([D₁]-Chloroform, 50.32 MHz):

δ = 169 (CN), 135, 128, 127, 127 (Ar-C).

CHN-Analyse:

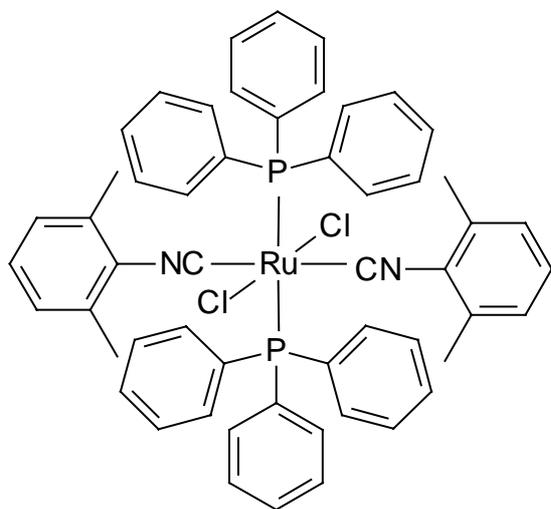
	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	62.06	5.21	8.04
gef.:	61.06	5.15	7.90

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹):

2120 (vs, CN), 779 (Substitutionsmuster der 1,2,3-Trisubstitution des Aromaten).

MS (EI, 70 eV, m/z, rel. Int.):

661 ([M-Cl]⁺), 565 ([M-Ligand]⁺), 530 ([M-Ligand-Cl]⁺), 131 (Ligand⁺).

all-*trans*-Dichlorobis(2,6-dimethylphenylisocyanid)bis(triphenylphosphan)-ruthenium(II) 38

300 mg RuCl_3 Hydrat werden in 60 ml Methanol gelöst und mit 1.8 g Triphenylphosphan (deutlicher Überschuß) 24 h bei RT gerührt. Das Zwischenprodukt fällt als brauner Feststoff aus und kann abgetrennt werden. Der Feststoff wird mehrmals mit kleineren Mengen Diethylether gewaschen und anschließend getrocknet. Man erhält eine Mischung aus Tris- und Tetrakis(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid. 287 mg

dieses Produktgemisches (~ 0.3 mmol) werden mit 160 mg 2,6-Dimethylphenylisocyanid (1.2 mmol) umgesetzt und über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das gelbe Rohprodukt in Hexan zum Reinigen digeriert. Durch Kristallisation aus Dichlormethan können Einkristalle gewonnen werden.

$\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}$ ($M = 958.91$ g/mol)

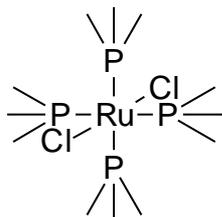
Ausbeute: 172 mg (0.18 mmol, 60 % d. Th.)

^{31}P -NMR ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 81.01MHz):

$\delta = 33$ (s, 1P, $P\text{-Ph}_3$).

IR (CH_2Cl_2 , $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

2122 (vs, CN).

***trans*-Dichloroterakis(trimethylphosphan)ruthenium(II) 39**

300 mg **36** (0.62 mg) werden in 40 ml absolutem CH_2Cl_2 gelöst. Zu der gelben Lösung werden 5 ml 1 M Trimethylphosphan-Lösung in Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 h auf 40°C erhitzt. Die Reaktionskontrolle erfolgt durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das

Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Säule 3 cm x 10 cm, Alox 4 % Wasser, CH_2Cl_2 , $R_f = 0.55$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Ru}$ (M = 476.28 g/mol)

Ausbeute: 230 g (48 mmol, 78 % d. Th.)

^1H -NMR ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 200.13 MHz):

$\delta = 1.52$ (s, 36H, CH_3).

^{13}C -NMR ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 50.32 MHz):

$\delta = 17$ (CH_3).

^{31}P -NMR ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 81.01 MHz):

$\delta = -7$ (s, 4P, PMe_3).

CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]
ber.:	30.26	7.76
gef.:	30.65	7.03

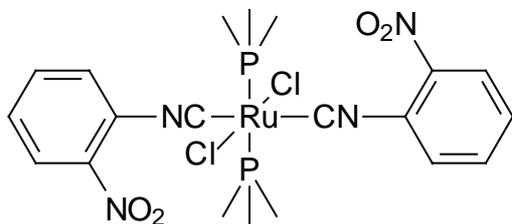
IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

2911 (w, CH), 944 (m, PC).

MS (EI, 70 eV, m/z, rel. Int.):

478 ($[\text{M}]^+$), 402 ($[\text{M}-\text{PMe}_3]^+$), 365 ($[\text{M}-\text{PMe}_3-\text{Cl}]^+$), 324 ($[\text{M}-2\text{PMe}_3]^+$), 76 (Ligand $^+$).

all-*trans*-dichlorodi(2-nitrophenylisocyanid)bis(trimethylphosphan)-ruthenium(II) 40



200 mg **39** (0.4 mmol) werden in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst. Dazu werden 300 mg **16** gegeben. Die Lösung zeigt einen Farbumschlag nach rot. Nach 2 Tagen fällt ein gelber Feststoff aus. Der Feststoff kann nicht weiter analysiert werden.

Die rote Lösung wird im Vakuum eingengt. Durch Kristallisation aus Aceton erhält man Einkristalle.

C₂₀H₂₆Cl₂N₄O₄P₂Ru (M = 620.37 g/mol)

Ausbeute: 25 mg (0.04 mmol, 10 % d. Th.)

¹H-NMR ([D₁]-Chloroform, 200.13 MHz):

δ = 7.6, 7.2 (m, 8H, Ar-H), 1.7(m, 18H, CH₃).

³¹P-NMR ([D₁]-Chloroform, 81.01 MHz):

δ = 21 (s, PMe₃).

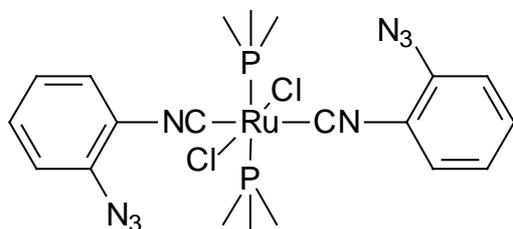
IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹):

2148, 2054 (vs, CN), 1526, 1340 (s, NO₂), 944 (s, PC), 740 (s, 1,2-Disubstitution des Aromaten).

MS (MALDI):

585 ([M-Cl]⁺), 437([M-Cl-16]⁺).

all-*trans*-Di(2-azidophenylisocyanid)dichlorobis(trimethylphosphan)-ruthenium(II) 41



100 mg **39** (0.21 mmol) werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit 150 mg **3** (1.04 mmol) versetzt. Die gelbe Lösung zeigt einen Farbumschlag nach orange. Die Lösung wird eingeeengt und in Hexan gefällt. Das Produkt wird in Form eines hellbeigen Pulvers erhalten.

$C_{20}H_{26}Cl_2N_8P_2Ru$ (M = 612.40 g/mol)

Ausbeute: 90 mg (0.14 mmol, 70 % d. Th.)

1H -NMR ([D₁]-Chloroform, 200.13 MHz):

δ = 7.2 (m, 8H, Ar-H), 1.5 (m, 18H, P(C-H)₃).

^{13}C -NMR ([D₁]-Chloroform, 50.32 MHz):

δ = 139, 136, 135, 129, 127, 125, 123, 119, 115 (Ar-C), 16, 15, 15 (P-C).

^{31}P -NMR ([D₁]-Chloroform, 81.01 MHz):

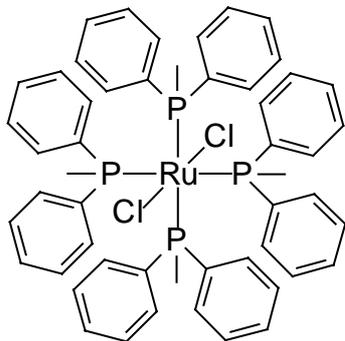
δ = -5 (s, 2P, P-Me₃).

CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	39.23	4.28	18.30
gef.:	38.67	4.10	17.95

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹):

2119 (vs, N₃), 2072 (vs, CN), 1485 (s, PC_{Phenyl}), 762, 672 (Mono- und 1,2-Disubstitution der Aromaten).

***trans*-Dichlorotetrakis(methyldiphenylphosphan)ruthenium(II) 42**

500 mg **36** (0.64 mmol) werden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst. Es werden 640 mg Methyldiphenylphosphan (3.2 mmol) in 6.4 ml THF zugegeben. Die Lösung zeigt einen Farbumschlag nach rot. Beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein rotes Öl. Dieses wird mit THF versetzt und zeigt dabei einen Farbumschlag nach grün. Aus dieser Lösung fällt beim

Abdampfen des Lösungsmittels das Produkt in Form eines orangen Pulvers an. Es können aus THF Einkristalle erhalten werden.

$\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Ru}$ (M = 972.85 g/mol)

Ausbeute: 610 mg (0.63 mmol, 98 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 200.13 MHz):

$\delta = 7.7, 7.4, 7.1$ (m, 40H, Ar-H), 1.9, 1.7, 1.3 (m, 12H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_1]$ -Chloroform, 50.32 MHz):

$\delta = 132, 131, 130, 128$ (Ar-C), 13(CH_3).

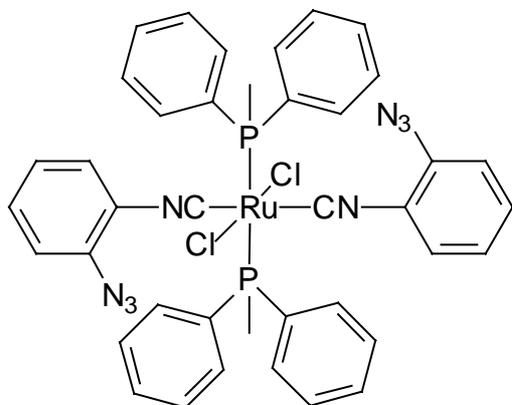
CHN-Analyse:

	C[%]	H[%]
ber.:	64.20	5.39
gef.:	64.37	5.84

IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}):

3053 (m, CH-Aryl), 2929, 2855 (m, CH-Alkyl), 1433 (vs, PC-Phenyl), 894 (vs, PC-Methyl), 740, 692 (s, Monosubstitution am Aromaten).

all-*trans*-Dichlorodi(2-azidophenylisocyanid)bis(methyldiphenylphosphan)-ruthenium(II) 43



300 mg **42** (0.3 mmol) werden in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst. Dazu werden 200 mg **3** gegeben. Die grüne Lösung zeigt einen Farbumschlag nach rot und es kann eine Gasentwicklung beobachtet werden. Nach 60 min hat sich die Lösung gelb verfärbt. Die Reaktionsmischung wird auf die Hälfte eingeeengt. Bei -20 °C fällt das Produkt in Form eines hellgelben Pulvers an.

C₄₄H₄₈Cl₂N₈P₂Ru (M = 922.84 g/mol)

Ausbeute: 120 mg (0.13 mmol, 43 % d. Th.)

¹H-NMR ([D₁]-Chloroform, 200.13 MHz):

δ = 7.9 (m, 10H, P-ArH), 7.2 (m, 10H, P-ArH), 7.5, 6.9, 6.5 (m, 8H, CN-ArH), 2.3 (t, 6H, CH₃).

¹³C-NMR ([D₁]-Chloroform, 50.32 MHz):

δ = 168 (CN), 136, 132, 132, 132, 129, 128, 128, 127, 127, 124, 118 (Ar-C), 14 (CH₃).

³¹P-NMR ([D₁]-Chloroform, 81.01 MHz):

12.8 (Ru-P).

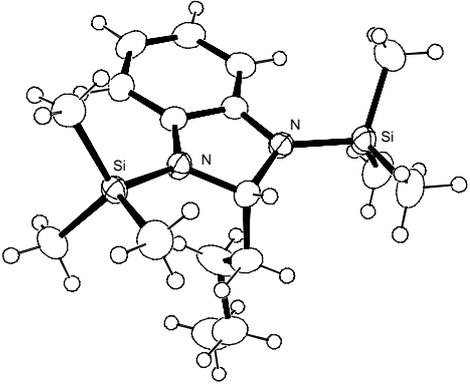
CHN-Analyse:

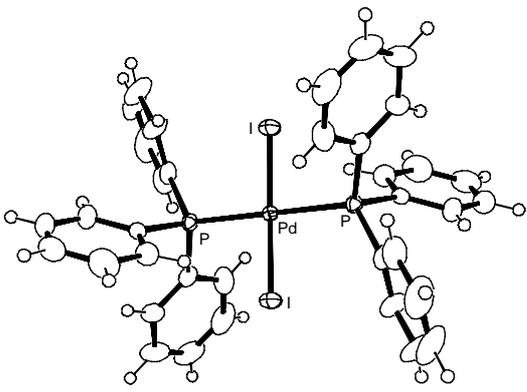
	C[%]	H[%]	N[%]
ber.:	57.27	5.24	12.14
gef.:	57.10	5.12	11.89

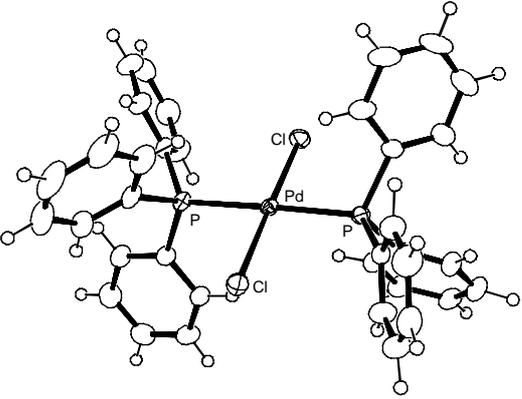
IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹):

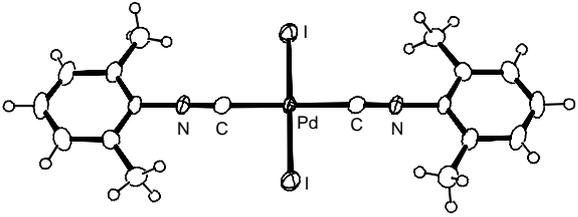
2124 (s, N₃), 2082 (vs, NC), 1488, 1451 (m, PC_{Ar}yl), 889 (PC_{Alkyl}), 748 (m, 1,2-Disubstitution des Isocyanidaromaten), 731, 695 (m, Monosubstitution des Phosphanaromaten).

10. Kristallographische Daten

Kristallographische Daten von 2		Strukturlösung: Thomas Lügger
		Empirische Formel $C_{17}H_{32}N_2Si_2$
		Gitterkonstanten a [Å] = 14.0324(1) α [°] = 90.00 b [Å] = 21.9753(2) β [°] = 90.00 c [Å] = 12.8340(1) γ [°] = 90.00 V [Å ³] = 3957.6(6) T [°C] = -120
Molmasse 320.63 g mol ⁻¹	Kristallfarbe farblos	Kristallabmessung 0.30 x 0.10 x 0.10
Formeleinheit pro Zelle $Z = 8$	Berechnete Dichte 1.076 g cm ⁻³	gemessene Reflexe -16 ≤ h ≤ 16, -26 ≤ k ≤ 26, -15 ≤ l ≤ 15
Kristallsystem orthorhombisch	Raumgruppe Aba2	Auflösung [(sinθ)/λ] _{max} = 0.60 Å ⁻¹
Strahlung MoK _α (λ = 0.71073 Å)	Monochromator Graphit	Messverfahren ω- und ψ- Scan
Absorptionskoeffizient μ = 1.77 cm ⁻¹	Absorpt.-Koeff. (Meth.) SADABS	Absorptionskorrektur min: 94.9%; max: 98.3%
Gesamtreflexzahl 25562	Unabhängige Reflexe 3509	Beobachtete Reflexe 3296
Verfeinerte Parameter 317	R-Wert 0.0318	R _w ² -Wert 0.0827
Restelektronendichte ρ = 0.20 (-0.14) e Å ⁻³	GOF 1.050	Bemerkungen

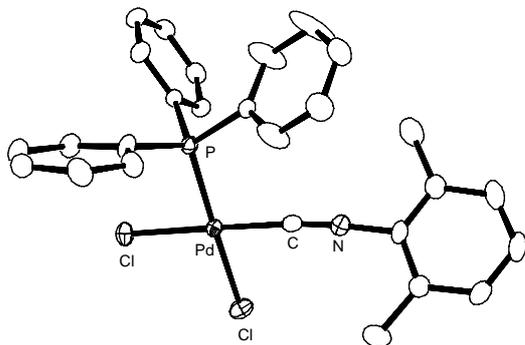
Kristallographische Daten von 12		Strukturlösung: Thomas Lügger
		Empirische Formel $C_{40}H_{38}I_2OP_2Pd$
		Gitterkonstanten $a [\text{Å}] = 12.2805(12)$ $\alpha [^\circ] = 90.00$ $b [\text{Å}] = 15.0811(15)$ $\beta [^\circ] = 91.323(1)$ $c [\text{Å}] = 20.070(2)$ $\gamma [^\circ] = 90.00$ $V [\text{Å}^3] = 3716.2(6)$ $T [^\circ\text{C}] = -120$
Molmasse 956.84 g mol ⁻¹	Kristallfarbe orange	Kristallabmessung 0.26 x 0.22 x 0.02
Formeleinheit pro Zelle Z = 2	Berechnete Dichte 1.710 g cm ⁻³	gemessene Reflexe -17 ≤ h ≤ 17, -21 ≤ k ≤ 21, -28 ≤ l ≤ 27
Kristallsystem monoklin	Raumgruppe C 2/c	Auflösung [(sinθ)/λ] _{max} = 0.70 Å ⁻¹
Strahlung MoK _α (λ = 0.71073 Å)	Monochromator Graphit	Messverfahren ω- und ψ- Scan
Absorptionskoeffizient μ = 22.77 cm ⁻¹	Absorpt.-Koeff. (Meth.) SADABS	Absorptionskorrektur min: 49.5%; max: 95.6%
Gesamtreflexzahl 20985	Unabhängige Reflexe 5415	Beobachtete Reflexe 4150
Verfeinerte Parameter 269	R-Wert 0.0298	R _w ² -Wert 0.0792
Restelektronendichte ρ = 0.99 (-0.53) e Å ⁻³	GOF 1.020	Bemerkungen Ein Molekül THF pro asymmetrische Einheit.

Kristallographische Daten von 13		Strukturlösung: Thomas Lügger
		Empirische Formel $C_{36}H_{30}Cl_2P_2Pd$
		Gitterkonstanten $a [\text{Å}] = 9.1188(5)$ $\alpha [^\circ] = 90.00$ $b [\text{Å}] = 19.3724(10)$ $\beta [^\circ] = 112.331(1)$ $c [\text{Å}] = 9.6724(5)$ $\gamma [^\circ] = 90.00$ $V [\text{Å}^3] = 1580.5(1)$ $T [^\circ\text{C}] = -120$
Molmasse $701.84 \text{ g mol}^{-1}$	Kristallfarbe gelb	Kristallabmessung $0.20 \times 0.01 \times 0.005$
Formeleinheit pro Zelle $Z = 2$	Berechnete Dichte 1.475 g cm^{-3}	gemessene Reflexe $-11 \leq h \leq 11, -25 \leq k \leq 25,$ $-12 \leq l \leq 12$
Kristallsystem monoklin	Raumgruppe $P2(1)/n$	Auflösung $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.54 \text{ Å}^{-1}$
Strahlung $\text{MoK}_\alpha (\lambda = 0.71073 \text{ Å})$	Monochromator Graphit	Messverfahren ω - und ψ - Scan
Absorptionskoeffizient $\mu = 0.882 \text{ cm}^{-1}$	Absorpt.-Koeff. (Meth.) SADABS	Absorptionskorrektur min: 86.8%; max: 99.1%
Gesamtreflexzahl 11402	Unabhängige Reflexe 3604	Beobachtete Reflexe 3103
Verfeinerte Parameter 247	R-Wert 0.0280	R_w^2 -Wert 0.0648
Restelektronendichte $\rho = 0.42 (-0.27) \text{ e Å}^{-3}$	GOF 1.042	Bemerkungen

Kristallographische Daten von 14		Strukturlösung: Thomas Lügger
		Empirische Formel $C_{18}H_{18}I_2N_2Pd$
		Gitterkonstanten $a [\text{Å}] = 8.6998(15)$ $\alpha [^\circ] = 90.00$ $b [\text{Å}] = 16.849(3)$ $\beta [^\circ] = 108.359(4)$ $c [\text{Å}] = 7.0542(12)$ $\gamma [^\circ] = 90.00$ $V [\text{Å}^3] = 981.4(3)$ $T [^\circ\text{C}] = -120$
Molmasse $622.54 \text{ g mol}^{-1}$	Kristallfarbe gelb	Kristallabmessung $0.21 \times 0.03 \times 0.01$
Formeleinheit pro Zelle $Z = 2$	Berechnete Dichte 2.107 g cm^{-3}	gemessene Reflexe $-10 \leq h \leq 8, -19 \leq k \leq 19,$ $-6 \leq l \leq 8$
Kristallsystem monoklin	Raumgruppe $P2(1)/c$	Auflösung $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.54 \text{ Å}^{-1}$
Strahlung $\text{MoK}_\alpha (\lambda = 0.71073 \text{ Å})$	Monochromator Graphit	Messverfahren ω - und ψ - Scan
Absorptionskoeffizient $\mu = 40.92 \text{ cm}^{-1}$	Absorpt.-Koeff. (Meth.) SADABS	Absorptionskorrektur min: 48.0%; max: 96.0%
Gesamtreflexzahl 3471	Unabhängige Reflexe 1704	Beobachtete Reflexe 1543
Verfeinerte Parameter 142	R-Wert 0.0246	R_w^2 -Wert 0.0602
Restelektronendichte $\rho = 0.82 (-0.62) \text{ e Å}^{-3}$	GOF 1.059	Bemerkungen

Kristallographische Daten von **15**

Strukturlösung: Thomas Lügger



Empirische Formel

**Gitterkonstanten**

$$a [\text{\AA}] = 10.144(2) \quad \alpha [^\circ] = 108.04(3)$$

$$b [\text{\AA}] = 11.669(2) \quad \beta [^\circ] = 90.89(3)$$

$$c [\text{\AA}] = 14.551(3) \quad \gamma [^\circ] = 111.03(3)$$

$$V [\text{\AA}^3] = 1512.9(5) \quad T [^\circ\text{C}] = -120$$

Molmasse

$$662.88 \text{ g mol}^{-1}$$

Kristallfarbe

gelb

Kristallabmessung

$$0.20 \times 0.10 \times 0.05$$

Formeleinheit pro Zelle

$$Z = 2$$

Berechnete Dichte

$$1.455 \text{ g cm}^{-3}$$

gemessene Reflexe

$$-12 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13, \\ -17 \leq l \leq 17$$

Kristallsystem

triklin

Raumgruppe

P-1

Auflösung

$$[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.54 \text{ \AA}^{-1}$$

Strahlung

$$\text{MoK}\alpha (\lambda = 0.71073 \text{ \AA})$$

Monochromator

Graphit

Messverfahren

 ω - und ψ - Scan

Absorptionskoeffizient

$$\mu = 0.867 \text{ cm}^{-1}$$

Absorpt.-Koeff. (Meth.)

SADABS

Absorptionskorrektur

min: 84.6%; max: 95.8%

Gesamtreflexzahl

12067

Unabhängige Reflexe

5298

Beobachtete Reflexe

4670

Verfeinerte Parameter

444

R-Wert

0.0280

 R_w^2 -Wert

0.0703

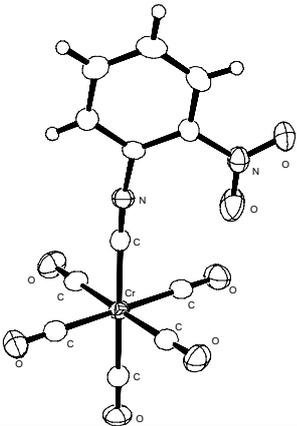
Restelektronendichte

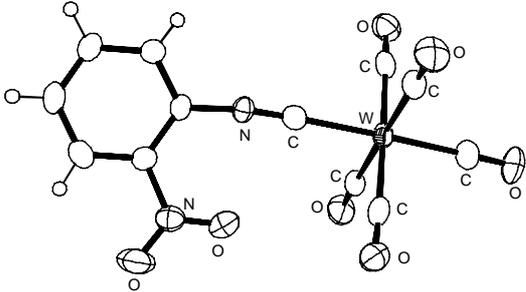
$$\rho = 0.67 (-0.47) \text{ e \AA}^{-3}$$

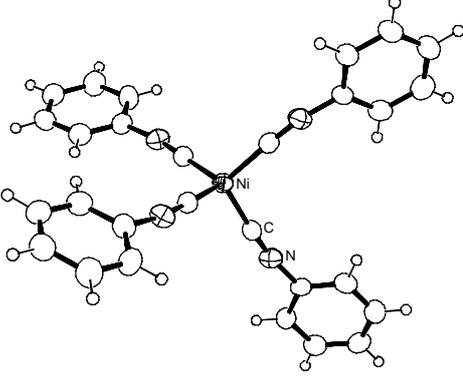
GOF

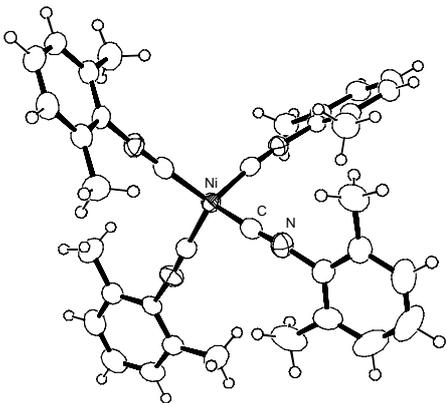
1.041

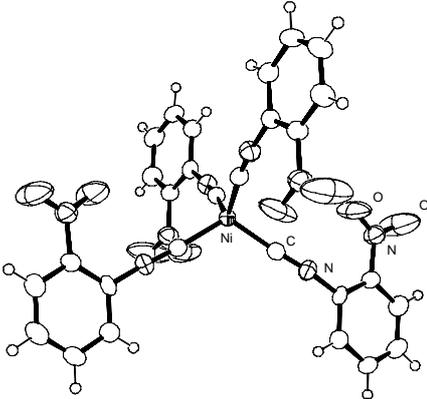
Bemerkungen

Kristallographische Daten von 20		Strukturlösung: Thomas Lügger
		Empirische Formel $C_{12}H_4CrN_2O_7$
		Gitterkonstanten a [Å] = 6.2511(3) α [°] = 90.00 b [Å] = 26.5422(12) β [°] = 95.749(2) c [Å] = 8.0857(4) γ [°] = 90.00 V [Å ³] = 1334.82(1) T [°C] = -120
Molmasse 340.17 g mol ⁻¹	Kristallfarbe rot	Kristallabmessung 0.41 x 0.29 x 0.18
Formeleinheit pro Zelle $Z = 4$	Berechnete Dichte 1.693 g cm ⁻³	gemessene Reflexe $-7 \leq h \leq 7, -31 \leq k \leq 31, -9 \leq l \leq 9$
Kristallsystem monoklin	Raumgruppe P2(1)/c	Auflösung $[(\sin\theta)/\lambda]_{\max} = 0.54 \text{ \AA}^{-1}$
Strahlung MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)	Monochromator Graphit	Messverfahren ω - und ψ - Scan
Absorptionskoeffizient $\mu = 8.95 \text{ cm}^{-1}$	Absorpt.-Koeff. (Meth.) SADABS	Absorptionskorrektur min: 71.0%; max: 85.6%
Gesamtreflexzahl 9138	Unabhängige Reflexe 2332	Beobachtete Reflexe 2123
Verfeinerte Parameter 215	R-Wert 0.0510	R_w^2 -Wert 0.1059
Restelektronendichte $\rho = 0.37 (-0.22) \text{ e \AA}^{-3}$	GOF 1.266	Bemerkungen

Kristallographische Daten von 21		Strukturlösung: Thomas Lügger
		Empirische Formel $C_{12}H_4N_2O_7W$
		Gitterkonstanten a [Å] = 6.4755(4) α [°] = 90.00 b [Å] = 27.633(2) β [°] = 92.913(1) c [Å] = 7.6282(5) γ [°] = 90.00 V [Å ³] = 1363.2(2) T [°C] = -150
Molmasse 472.02 g mol ⁻¹	Kristallfarbe rot	Kristallabmessung 0.30 x 0.25 x 0.15
Formeleinheit pro Zelle $Z = 4$	Berechnete Dichte 2.300 g cm ⁻³	gemessene Reflexe $-7 \leq h \leq 7, -32 \leq k \leq 32, -9 \leq l \leq 9$
Kristallsystem monoklin	Raumgruppe P 2(1)/c	Auflösung $[(\sin\theta)/\lambda]_{\max} = 0.54 \text{ \AA}^{-1}$
Strahlung MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)	Monochromator Graphit	Messverfahren ω - und ψ - Scan
Absorptionskoeffizient $\mu = 85.11 \text{ cm}^{-1}$	Absorpt.-Koeff. (Meth.) SADABS	Absorptionskorrektur min: 18.5%; max: 36.2%
Gesamtreflexzahl 10519	Unabhängige Reflexe 2388	Beobachtete Reflexe 2245
Verfeinerte Parameter 215	R-Wert 0.0279	R_w^2 -Wert 0.0526
Restelektronendichte $\rho = 0.87 (-0.59) \text{ e \AA}^{-3}$	GOF 1.347	Bemerkungen

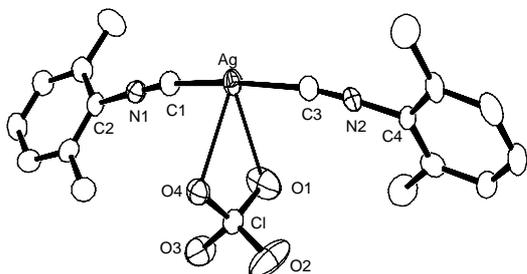
Kristallographische Daten von 31		Strukturlösung: Roland Fröhlich
		Empirische Formel $C_{28}H_{20}N_4Ni$
		Gitterkonstanten a [Å] = 12.575(2) α [°] = 90.00 b [Å] = 12.575(2) β [°] = 90.00 c [Å] = 7.266(1) γ [°] = 90.00 V [Å ³] = 1149.0(3) T [°C] = -75
Molmasse 471.19 g mol ⁻¹	Kristallfarbe gelb	Kristallabmessung 0.50 x 0.07 x 0.07
Formeleinheit pro Zelle $Z = 2$	Berechnete Dichte 1.362 g cm ⁻³	gemessene Reflexe $-18 \leq h \leq 18, -22 \leq k \leq 22, -20 \leq l \leq 20$
Kristallsystem tetragonal	Raumgruppe I-4	Auflösung $[(\sin\theta)/\lambda]_{\max} = 0.65 \text{ \AA}^{-1}$
Strahlung MoK _{α} ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)	Monochromator Graphit	Messverfahren ω -Scan
Absorptionskoeffizient $\mu = 8.67 \text{ cm}^{-1}$	Absorpt.-Koeff. (Meth.) SORTAV	Absorptionskorrektur min: 67.1%; max: 94.2%
Gesamtreflexzahl 4020	Unabhängige Reflexe 1316	Beobachtete Reflexe 1071
Verfeinerte Parameter 75	R-Wert 0.051	R_w^2 -Wert 0.091
Restelektronendichte $\rho = 0.61 (-0.36) \text{ e \AA}^{-3}$	GOF 1.024	Bemerkungen Racemischer Zwilling 50 / 50

Kristallographische Daten von 32		Strukturlösung: Roland Fröhlich
		Empirische Formel $C_{36}H_{36}N_4Ni$
		Gitterkonstanten a [Å] = 11.537(1) α [°] = 106.44(1) b [Å] = 11.803(1) β [°] = 106.70(1) c [Å] = 12.594(1) γ [°] = 98.65(1) V [Å ³] = 1524.5(2) T [°C] = -75
Molmasse 583.40 g mol ⁻¹	Kristallfarbe gelb	Kristallabmessung 0.20 x 0.15 x 0.10
Formeleinheit pro Zelle $Z = 2$	Berechnete Dichte 1.271 g cm ⁻³	gemessene Reflexe $-16 \leq h \leq 16$, $-26 \leq k \leq 26$, $-15 \leq l \leq 15$
Kristallsystem triklin	Raumgruppe P-1	Auflösung $[(\sin\theta)/\lambda]_{\max} = 0.62 \text{ \AA}^{-1}$
Strahlung MoK $_{\alpha}$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)	Monochromator Graphit	Messverfahren ω -Scan
Absorptionskoeffizient $\mu = 6.67 \text{ cm}^{-1}$	Absorpt.-Koeff. (Meth.) SORTAV	Absorptionskorrektur min: 87.8%; max: 93.6%
Gesamtreflexzahl 9010	Unabhängige Reflexe 6133	Beobachtete Reflexe 4308
Verfeinerte Parameter 378	R-Wert 0.055	R_w^2 -Wert 0.102
Restelektronendichte $\rho = 0.35 (-0.46) \text{ e \AA}^{-3}$	GOF 1.020	Bemerkungen

Kristallographische Daten von 33		Strukturlösung: Christiane Holst
		Empirische Formel $C_{28}H_{16}N_8NiO_8$
		Gitterkonstanten a [Å] = 9.671(1) α [°] = 90.00 b [Å] = 9.671(1) β [°] = 90.00 c [Å] = 14.559(1) γ [°] = 90.00 V [Å ³] = 1361.7(2) T [°C] = -75
Molmasse 651.20 g mol ⁻¹	Kristallfarbe schwarz	Kristallabmessung 0.15 x 0.05 x 0.05
Formeleinheit pro Zelle $Z = 2$	Berechnete Dichte 1.588 g cm ⁻³	gemessene Reflexe $-22 \leq h \leq 21$, $-25 \leq k \leq 25$, $-16 \leq l \leq 16$
Kristallsystem tetragonal	Raumgruppe P4(2)/n	Auflösung $[(\sin\theta)/\lambda]_{\max} = 0.65 \text{ \AA}^{-1}$
Strahlung MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)	Monochromator Graphit	Messverfahren ω -Scan
Absorptionskoeffizient $\mu = 7.81 \text{ cm}^{-1}$	Absorpt.-Koeff. (Meth.) SORTAV	Absorptionskorrektur min: 89.2%; max: 96.2%
Gesamtreflexzahl 7391	Unabhängige Reflexe 1566	Beobachtete Reflexe 1115
Verfeinerte Parameter 102	R-Wert 0.047	R_w^2 -Wert 0.111
Restelektronendichte $\rho = 0.51 (-0.64) \text{ e \AA}^{-3}$	GOF 1.037	Bemerkungen

Kristallographische Daten von **34**

Strukturlösung: Thomas Lügger



Empirische Formel



Gitterkonstanten

a [Å] = 13.109(2) α [°] = 91.625(3)
 b [Å] = 10.7607(15) β [°] = 105.722(3)
 c [Å] = 13.802(2) γ [°] = 89.948(3)
 V [Å³] = 1873.4(4) T [°C] = -120

Molmasse

469.6 g mol⁻¹

Kristallfarbe

farblos

Kristallabmessung

0.25 x 0.13 x 0.09

Formeleinheit pro Zelle

 $Z = 4$

Berechnete Dichte

1.665 g cm⁻³

gemessene Reflexe

 $-15 \leq h \leq 15$, $-12 \leq k \leq 12$,
 $-16 \leq l \leq 16$

Kristallsystem

triklin

Raumgruppe

P-1

Auflösung

 $[(\sin\theta)/\lambda]_{\max} = 0.54 \text{ \AA}^{-1}$

Strahlung

MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)

Monochromator

Graphit

Meßverfahren

 ω - und ψ - Scan

Absorptionskoeffizient

 $\mu = 12.44 \text{ cm}^{-1}$

Absorpt.-Koeff. (Meth.)

SADABS

Absorptionskorrektur

min: 74.6%; max: 89.6%

Gesamtreflexzahl

18688

Unabhängige Reflexe

6319

Beobachtete Reflexe

5609

Verfeinerte Parameter

477

R-Wert

0.1147

 R_w^2 -Wert

0.3473

Restelektronendichte

 $\rho = 7.801 (-1.894) \text{ e \AA}^{-3}$

GOF

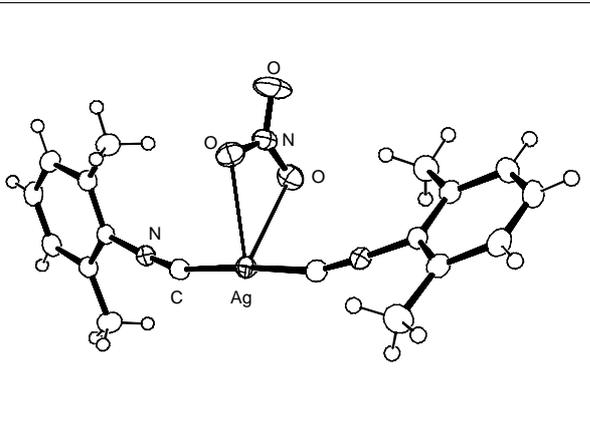
1.593

Bemerkungen

Racemischer Zwilling
50 / 50

Kristallographische Daten von **35**

Strukturlösung: Thomas Lügger



Empirische Formel

**Gitterkonstanten**

a [Å] = 13.727(3) α [°] = 90.00
 b [Å] = 10.387(2) β [°] = 102.018(3)
 c [Å] = 12.390(3) γ [°] = 90.00
 V [Å³] = 1728.0(7) T [°C] = -120

Molmasse

432.22 g mol⁻¹

Kristallfarbe

farblos

Kristallabmessung

0.27 x 0.20 x 0.20

Formeleinheit pro Zelle

 $Z = 4$

Berechnete Dichte

1.661 g cm⁻³

gemessene Reflexe

 $-19 \leq h \leq 19$, $-14 \leq k \leq 14$,
 $-17 \leq l \leq 17$

Kristallsystem

monoklin

Raumgruppe

C 2/c

Auflösung

 $[(\sin\theta)/\lambda]_{\max} = 0.54 \text{ \AA}^{-1}$

Strahlung

MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)

Monochromator

Graphit

Messverfahren

 ω - und ψ - Scan

Absorptionskoeffizient

 $\mu = 11.89 \text{ cm}^{-1}$

Absorpt.-Koeff. (Meth.)

SADABS

Absorptionskorrektur

min: 74.0%; max: 79.7%

Gesamtreflexzahl

9620

Unabhängige Reflexe

2519

Beobachtete Reflexe

2399

Verfeinerte Parameter

151

R-Wert

0.0211

 R_w^2 -Wert

0.0536

Restelektronendichte

 $\rho = 0.62 (-0.42) \text{ e \AA}^{-3}$

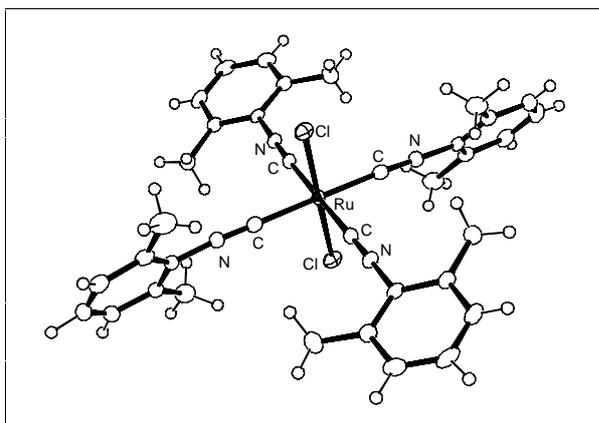
GOF

1.060

Bemerkungen

Kristallographische Daten von **37**

Strukturlösung: Thomas Lügger



Empirische Formel

**Gitterkonstanten**

$a [\text{\AA}] = 16.416(2)$ $\alpha [^\circ] = 90.00$
 $b [\text{\AA}] = 13.4323(15)$ $\beta [^\circ] = 116.283(2)$
 $c [\text{\AA}] = 17.254(2)$ $\gamma [^\circ] = 90.00$
 $V [\text{\AA}^3] = 3411.3(7)$ $T [^\circ\text{C}] = -150$

Molmasse

714.67 g mol⁻¹

Kristallfarbe

gelb

Kristallabmessung

0.50 x 0.50 x 0.20

Formeleinheit pro Zelle

Z = 4

Berechnete Dichte

1.392 g cm⁻³

gemessene Reflexe

 $-23 \leq h \leq 22$, $-18 \leq k \leq 18$,
 $-24 \leq l \leq 24$

Kristallsystem

monoklin

Raumgruppe

C 2

Auflösung

 $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.70 \text{ \AA}^{-1}$

Strahlung

MoK_α (λ = 0.71073 Å)

Monochromator

Graphit

Messverfahren

ω- und ψ- Scan

Absorptionskoeffizient

μ = 6.50 cm⁻¹

Absorpt.-Koeff. (Meth.)

SADABS

Absorptionskorrektur

min: 73.7%; max: 88.1%

Gesamtreflexzahl

19529

Unabhängige Reflexe

9505

Beobachtete Reflexe

9134

Verfeinerte Parameter

550

R-Wert

0.0248

R_w²-Wert

0.0563

Restelektronendichte

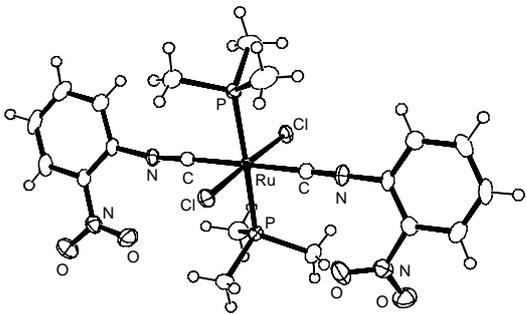
ρ = 0.63 (-0.67) e Å⁻³

GOF

1.004

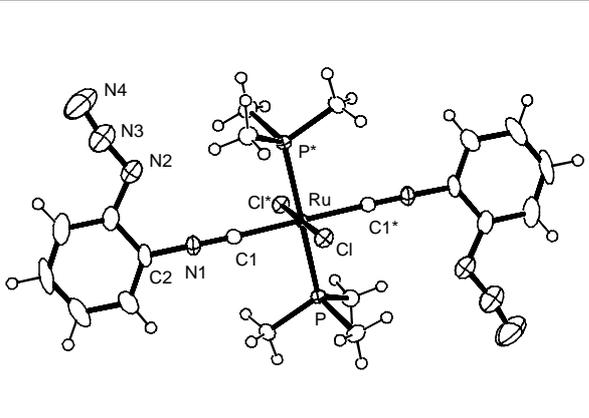
Bemerkungen

1 Molekül THF pro
asymmetrische Einheit.

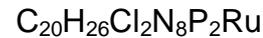
Kristallographische Daten von 40		Strukturlösung: Thomas Lügger
		Empirische Formel $C_{20}H_{26}Cl_2N_4O_4P_2Ru$
		Gitterkonstanten a [Å] = 10.9063(6) α [°] = 90.00 b [Å] = 13.3634(7) β [°] = 91.963(1) c [Å] = 17.4261(9) γ [°] = 90.00 V [Å ³] = 2538.3(2) T [°C] = -120
Molmasse 620.36 g mol ⁻¹	Kristallfarbe dunkelrot	Kristallabmessung 0.33 x 0.16 x 0.10
Formeleinheit pro Zelle $Z = 4$	Berechnete Dichte 1.623 g cm ⁻³	gemessene Reflexe $-14 \leq h \leq 14$, $-17 \leq k \leq 17$, $-22 \leq l \leq 22$
Kristallsystem monoklin	Raumgruppe P 2(1)/n	Auflösung $[(\sin\theta)/\lambda]_{\max} = 0.54 \text{ \AA}^{-1}$
Strahlung MoK $_{\alpha}$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)	Monochromator Graphit	Messverfahren ω - und ψ - Scan
Absorptionskoeffizient $\mu = 9.88 \text{ cm}^{-1}$	Absorpt.-Koeff. (Meth.) SADABS	Absorptionskorrektur min: 73.6%; max: 90.8%
Gesamtreflexzahl 24329	Unabhängige Reflexe 5827	Beobachtete Reflexe 5368
Verfeinerte Parameter 429	R-Wert 0.0227	R_w^2 -Wert 0.0550
Restelektronendichte $\rho = 0.72 (-0.33) \text{ e \AA}^{-3}$	GOF 1.065	Bemerkungen

Kristallographische Daten von **41**

Strukturlösung: Thomas Lügger



Empirische Formel



Gitterkonstanten

$$a [\text{\AA}] = 8.594(3) \quad \alpha [^\circ] = 90.00$$

$$b [\text{\AA}] = 15.445(7) \quad \beta [^\circ] = 90.00$$

$$c [\text{\AA}] = 20.086(5) \quad \gamma [^\circ] = 90.00$$

$$V [\text{\AA}^3] = 2666.1(17) \quad T [^\circ\text{C}] = -120$$

Molmasse

$$612.40 \text{ g mol}^{-1}$$

Kristallfarbe

orange

Kristallabmessung

$$0.40 \times 0.10 \times 0.05$$

Formeleinheit pro Zelle

$$Z = 4$$

Berechnete Dichte

$$1.526 \text{ g cm}^{-3}$$

gemessene Reflexe

$$-12 \leq h \leq 8, -20 \leq k \leq 21, \\ -19 \leq l \leq 28$$

Kristallsystem

orthorhombisch

Raumgruppe

Pbca

Auflösung

$$[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.70 \text{ \AA}^{-1}$$

Strahlung

$$\text{MoK}\alpha (\lambda = 0.71073 \text{ \AA})$$

Monochromator

Graphit

Meßverfahren

 ω - und ψ - Scan

Absorptionskoeffizient

$$\mu = 9.33 \text{ cm}^{-1}$$

Absorpt.-Koeff. (Meth.)

SADABS

Absorptionskorrektur

min: 70.7%; max: 95.5%

Gesamtreflexzahl

9652

Unabhängige Reflexe

3306

Beobachtete Reflexe

2052

Verfeinerte Parameter

154

R-Wert

0.0326

 R_w^2 -Wert

0.0770

Restelektronendichte

$$\rho = 0.82 (-0.039) \text{ e \AA}^{-3}$$

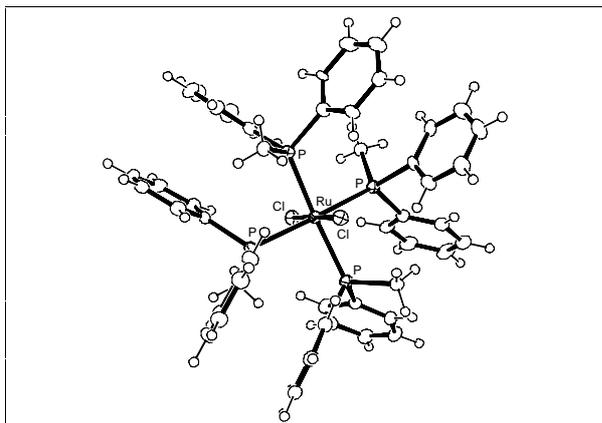
GOF

0.896

Bemerkungen

Kristallographische Daten von **42**

Strukturlösung: Thomas Lügger



Empirische Formel

**Gitterkonstanten**

$$a [\text{\AA}] = 11.5945(13) \quad \alpha [^\circ] = 75.783(2)$$

$$b [\text{\AA}] = 14.1225(15) \quad \beta [^\circ] = 70.484(2)$$

$$c [\text{\AA}] = 17.076(2) \quad \gamma [^\circ] = 82.687(2)$$

$$V [\text{\AA}^3] = 2551.7(5) \quad T [^\circ\text{C}] = -120$$

Molmasse

$$1080.94 \text{ g mol}^{-1}$$

Kristallfarbe

rot

Kristallabmessung

$$0.30 \times 0.02 \times 0.02$$

Formeleinheit pro Zelle

$$Z = 2$$

Berechnete Dichte

$$1.407 \text{ g cm}^{-3}$$

gemessene Reflexe

$$-12 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15, \\ -18 \leq l \leq 18$$

Kristallsystem

triklin

Raumgruppe

P-1

Auflösung

$$[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = \text{\AA}^{-1}$$

Strahlung

$$\text{MoK}\alpha (\lambda = 0.71073 \text{ \AA})$$

Monochromator

Graphit

Messverfahren

 ω - und ψ - Scan

Absorptionskoeffizient

$$\mu = 5.79 \text{ cm}^{-1}$$

Absorpt.-Koeff. (Meth.)

SADABS

Absorptionskorrektur

min: 84.5%; max: 98.9%

Gesamtreflexzahl

16286

Unabhängige Reflexe

6678

Beobachtete Reflexe

4990

Verfeinerte Parameter

575

R-Wert

0.0563

 R_w^2 -Wert

0.1491

Restelektronendichte

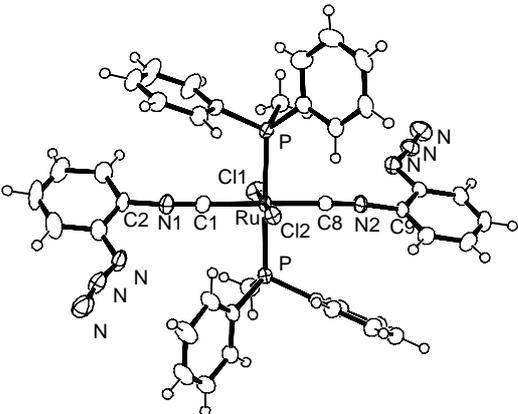
$$\rho = 2.19 (-0.60) \text{ e \AA}^{-3}$$

GOF

1.032

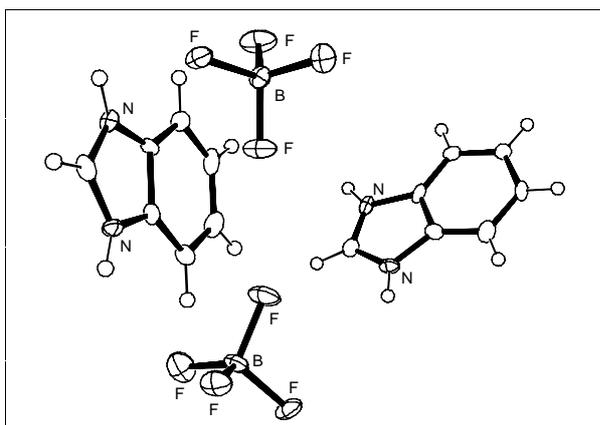
Bemerkungen

1.5 Moleküle THF pro
asymmetrische Einheit.

Kristallographische Daten von 43		Strukturlösung: Tania Pape
		Empirische Formel $C_{40}H_{34}Cl_2N_8P_2Ru$
		Gitterkonstanten a [Å] = 11.7685(14) α [°] = 81.475(2) b [Å] = 11.9531(14) β [°] = 87.339(2) c [Å] = 15.610(2) γ [°] = 61.398(2) V [Å ³] = 1905.8(4) T [°C] = -120
Molmasse 860.66 g mol ⁻¹	Kristallfarbe gelb	Kristallabmessung 0.15 x 0.11 x 0.09
Formeleinheit pro Zelle $Z = 2$	Berechnete Dichte 1.500 g cm ⁻³	gemessene Reflexe -15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 20
Kristallsystem triklin	Raumgruppe P-1	Auflösung [(sinθ)/λ] _{max} = 0.54 Å ⁻¹
Strahlung MoK _α (λ = 0.71073 Å)	Monochromator Graphit	Meßverfahren ω- und ψ- Scan
Absorptionskoeffizient μ = 6.77 cm ⁻¹	Absorpt.-Koeff. (Meth.) SADABS	Absorptionskorrektur min: 90.5%; max: 94.2%
Gesamtreflexzahl 18779	Unabhängige Reflexe 8740	Beobachtete Reflexe 7026
Verfeinerte Parameter 637	R-Wert 0.354	R _w ² -Wert 0.860
Restelektronendichte ρ = 0.935 (-0.745) e Å ⁻³	GOF 1.000	Bemerkungen

Kristallographische Daten von **BenzBF₄**

Strukturlösung: Thomas Lügger



Empirische Formel

**Gitterkonstanten**

$a [\text{\AA}] = 9.7314(11) \quad \alpha [^\circ] = 90.00$

$b [\text{\AA}] = 8.8373(10) \quad \beta [^\circ] = 90.00$

$c [\text{\AA}] = 18.758(2) \quad \gamma [^\circ] = 90.00$

$V [\text{\AA}^3] = 1613.1(3) \quad T [^\circ\text{C}] = -120$

Molmasse

$205.96 \text{ g mol}^{-1}$

Kristallfarbe

farblos

Kristallabmessung

$0.20 \times 0.20 \times 0.01$

Formeleinheit pro Zelle

$Z = 8$

Berechnete Dichte

1.696 g cm^{-3}

gemessene Reflexe

$-11 \leq h \leq 11, -10 \leq k \leq 10, -22 \leq l \leq 21$

Kristallsystem

orthorhombisch

Raumgruppe

Pca2(1)

Auflösung

$[(\sin\theta)/\lambda]_{\max} = 0.60 \text{ \AA}^{-1}$

Strahlung

$\text{MoK}\alpha (\lambda = 0.71073 \text{ \AA})$

Monochromator

Graphit

Messverfahren

 ω - und ψ - Scan

Absorptionskoeffizient

$\mu = 1.67 \text{ cm}^{-1}$

Absorpt.-Koeff. (Meth.)

Absorptionskorrektur

Gesamtreflexzahl

11685

Unabhängige Reflexe

2824

Beobachtete Reflexe

2637

Verfeinerte Parameter

253

R-Wert

0.0924

 R_w^2 -Wert

0.2174

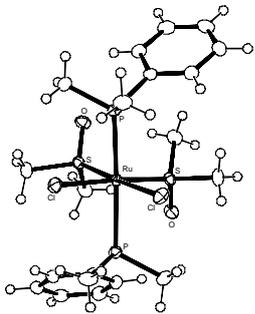
Restelektronendichte

$\rho = 1.69 (-0.45) \text{ e \AA}^{-3}$

GOF

1.087

Bemerkungen
 BF_4^- ist fehlgeordnet, es befindet sich noch Lösungsmittel in der Zelle

Kristallographische Daten von Ru(DMPP)₂		Strukturlösung: Thomas Lügger
		Empirische Formel C₂₀H₃₄Cl₂O₂P₂RuS₂
		Gitterkonstanten a [Å] = 7.989(2) α [°] = 97.469(4) b [Å] = 12.491(3) β [°] = 105.704(4) c [Å] = 14.124(3) γ [°] = 106.926(4) V [Å ³] = 1264.4(5) T [°C] = -120
Molmasse 604.50 g mol ⁻¹	Kristallfarbe gelb	Kristallabmessung 0.28 x 0.28 x 0.06
Formeleinheit pro Zelle Z = 2	Berechnete Dichte 1.588 g cm ⁻³	gemessene Reflexe -11 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19
Kristallsystem triklin	Raumgruppe P 1	Auflösung [(sinθ)/λ] _{max} = 0.54 Å ⁻¹
Strahlung MoK _α (λ = 0.71073 Å)	Monochromator Graphit	Messverfahren ω- und ψ- Scan
Absorptionskoeffizient μ = 11.38 cm ⁻¹	Absorpt.-Koeff. (Meth.) SADABS	Absorptionskorrektur min: 74.1%; max: 93.5%
Gesamtreflexzahl 14475	Unabhängige Reflexe 7249	Beobachtete Reflexe 6498
Verfeinerte Parameter 398	R-Wert 0.0264	R _w ² -Wert 0.0664
Restelektronendichte ρ = 1.02 (-0.72) e Å ⁻³	GOF 1.034	Bemerkungen Ein Molekül H ₂ O pro asymmetrische Einheit.

11. Literaturverzeichnis

- [1] W. Kaim, B. Schwederski, Bioanorganische Chemie: Zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen, 2. Aufl., Stuttgart: Teubner, **1995**, S. 26.
- [2] L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa, J. Russ. Chem. Soc. 47 (**1915**) 776;
L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa, A. Posnjak, Z. Anorg. Chem. 148 (**1925**) 37.
- [3] A. Bruke, A.L. Blach, J.H. Enemark, J. Am. Chem. Soc. 92 (**1970**) 2555;
G. Rouschias, B.L. Shaw, J. Chem. Soc. A **1971**, 2097.
- [4] A. Gautier, Liebigs Ann. Chem. 142 (**1867**) 289;
A. Gautier, Liebigs Ann. Chem. 146 (**1868**) 119;
A. Gautier, Liebigs Ann. Chem. 149 (**1869**) 155.
- [5] A.W. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. 144 (**1867**) 114;
A.W. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. 146 (**1868**) 107.
- [6] I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer, K. Offermann, Angew. Chem. 77 (**1965**) 492; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4 (**1965**) 472.
- [7] I. Ugi (Ed.) Organic Chemistry, A Series of Monographs – Vol. 20, Academic Press Inc., **1971**, S.24.
- [8] F.H. Allen, J.E. Davies, J.J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C.F. Macrae, E.M. Mitchel, G.F. Mitchel, J.M. Smith, D.G. Watson, J. Chem. Inf. Comp. Sci. 31 (**1994**) 187.
- [9] W. P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völkl, A.T. Liu, Chem. Ber. 118 (**1985**) 2235;
U. Plaia, H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, J. Am. Chem. Soc. 107 (**1985**) 2171.
- [10] J.J.P. Steward, MOPAC Manual, 6th Ed. Frank J. Seiler Res. Lab., United States Airforce Acad., Colorado, USA, **1990**.
- [11] M.J.S. Dewar, E.G. Zebisch, E.F. Healy, J.J.P. Steward, J. Am. Chem. Soc. 107 (**1985**) 3902.
- [12] die geometrischen Parameter der auf die selbe Weise berechnete Struktur des 1*H*-Benzimidazol stimmt gut mit der bekannten Kristallstruktur überein.
- [13] a) F.E. Hahn, M. Tamm, Organometallics 14 (**1995**) 2597;
b) F.E. Hahn, M. Tamm, Chem. Comm. **1995**, 569;
c) M. Tamm, F.E. Hahn, Coord. Chem. Rev. 182 (**1999**) 175.

- [14] P. Jutzi, U. Gilge, *J. Organomet. Chem.* 246 (**1983**) 159.
- [15] a) T. Lügger, Diplomarbeit, TU-Berlin, **1993**;
b) T. Lügger, Doktorarbeit, FU-Berlin, **1997**;
c) P. Heim, Doktorarbeit, FU-Berlin, **1997**;
c) L. Imhof, Doktorarbeit, FU-Berlin, **1997**.
- [16] L. Birkofer, P. Richter, A. Ritter, *Chem. Ber.* 93 (**1960**) 2804.
- [17] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1995**, S. 47.
- [18] L.F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch - chemischen Praktikum*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart – New York, **1981**, S. 197.
- [19] I. Korte (Hrsg.), *Methodicum chemicum: Analytical survey of proven methods and their applications in chemistry, natural science and medicine*, Band 6, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Academica Press New York, London, San Fransisco, **1974**, S. 166.
- [20] K.A.N. Rao, P.R. Venkataraman, *J. Ind. Chem. Soc.* 15 (**1938**) 194.
- [21] J. March, *Advanced organic chemistry*, 4th Ed., Wiley-Interscience Publication, **1992**, S. 670.
- [22] I. Korte (Hrsg.), *Methodicum chemicum: Analytical survey of proven methods and their applications in chemistry, natural science and medicine*, Band 6, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Academica Press New York, London, San Fransisco, **1974**, S. 318.
- [23] G.O. Becker, Autorenkollektiv, *Organikum: Organisch chemisches Grundpraktikum*, 20. Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg Leipzig, **1996**, S. 619.
- [24] T. El-Shihi, R. Herrmann, *Z. Naturforsch.* 41b (**1986**) 132.
- [25] C.W. Huffman, *J.Org. Chem.* 23 (**1958**) 727.
- [26] R. Obrecht, R. Herrmann, I. Ugi, *Synthesis* **1985**, 400.
- [27] I. Ugi, W. Betz, U. Fetzer, K. Offermann, *Chem. Ber.* 94 (**1961**) 2814.
- [28] P. Hoffmann, G. Gokel, D. Marquarding, I. Ugi, *Isonitrile Chemistry*, Academica Press, New York, **1971**, S. 9.
- [29] G. Skorna, I. Ugi, *Angew. Chem.* 89 (**1977**) 267; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (**1977**) 259.
- [30] E. Bamberger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 36 (**1903**) 2028;
E. Bamberger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 36 (**1903**) 2042.

- [31] Houben –Weyl, Methoden der organischen Chemie, Stickstoffverbindungen, Bnd. XI/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1957**, S. 363.
- [32] T. Zhang, M. Drouin, P.D. Harvey, Inorg. Chem. 38 (**1999**) 1305;
S.Z. Goldberg, R. Eisenberg, J.S. Miller, A.J. Epstein, J. Am. Chem. Soc. 98 (**1976**) 5173;
J.G. Crossley, A.G. Orpen, Acta Crystallogr., Sect. C 51 (**1995**) 1102.
- [33] W.P. Fehlhammer, T. Bliss, U. Kernbach, I. Brüdgam, J. Organomet. Chem. 490 (**1995**) 149;
R. Fränkel, J. Kinczek, W. Ponikwar, H. Nöth, K. Polborn, W.P. Fehlhammer, Inorg. Chim. Acta 312 (**2001**) 23;
M.V. Baker, B.W. Skelton, A.H. White, C.C. Williams J. Chem. Soc., Dalton Trans. **2001**, 111;
W. P. Fehlhammer, T. Bliß, J. Fuchs, G. Holzmann, Z. Naturforsch. 47b (**1992**) 79.
- [34] F.E. Hahn, M. Foth, J. Organomet. Chem. 585 (**1999**) 241.
- [35] M. Münder, Diplomarbeit, FU-Berlin, **1998**.
- [36] K.G. Caulton, R.F. Fenske, Inorg. Chem. 7 (**1968**) 1273;
P.M. Treichel, Adv. Organomet. Chem. 11 (**1973**) 21.
- [37] V. Langenhahn, Persönliche Mitteilung.
- [38] L. Malatesta, J. Chem. Soc. **1955**, 3924;
L. Malatesta, M. Angoletta J. Chem. Soc. **1957**, 1186.
- [39] H. Staudinger, J. Meyer, Helv. Chim. Acta 2 (**1919**) 635;
R.-Z. Ku, D.-Y. Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-T. Liu, Angew. Chem. 109 (**1997**) 2744; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 36 (**1997**) 2631;
C.-Y. Liu, D.-Y. Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-T. Liu, Organometallics 15 (**1996**) 1055.
- [40] a) G. Ferguson, R. McCrindle, A.J. McAlees, M. Parvez, Acta Crystallogr., Sect. B 38 (**1982**) 2679,
b) J.L. Stark, K.H. Whitmire, Acta Crystallogr., Sect. C 53 (**1997**) 9700007;
c) T. Debaerdmaeker, A. Kutoglu, G. Schmid, L. Weber, Acta Crystallogr., Sect. B 29 (**1973**) 1283;
d) G.W.V. Cave, W. Errington, J.P. Rourke, Acta Crystallogr., Sect. C 55 (**1999**) 320.
- [41] G.R. Newkome, D.W. Evans, F.R. Fronczek, Inorg. Chem. 26 (**1987**) 3500.

- [42] E.M. Georgiev, H. tom Dieck, G. Fendesak, G. Hahn, G. Petrov, M. Kirilov, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1992**, 1311.
- [43] R.D. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 80 th Ed., CRC Press LCC, **1999 - 2000**, **8** - 21.
- [44] Houben - Weyl, Methoden der organischen Chemie, Stickstoffverbindungen, Bnd. X/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1965**, S. 781ff.
- [45] R.C. Larock, Comprehensive organic transformations, A guide to functional group preparations, VCH Publishers Inc., **1989**, S. 411.
- [46] A.F. Hegarty, A. Chandler, Tetrahedron Lett. 21 (**1980**) 885.
- [47] L. Malatesta, F. Bonati, Isocyanid Complexes of Metals, Wiley-Interscience Publication, **1969**.
- [48] I. Ugi (Ed.) Organic Chemistry, A Series of Monographs – Vol. 20, Academic Press Inc., **1971**, S. 217.
- [49] R.B. King, A. Fronzaglia, Inorg. Chem. 5 (**1966**) 1837.
- [50] R.B. King, M.S. Saran, Inorg. Chem. 13 (**1974**) 74.
- [51] Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Bnd. 16, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1975**, S. 302.
- [52] L. Malatesta, F. Bonati, Isocyanid Complexes of Metals, Wiley-Interscience Publication, **1969**, S. 158.
- [53] J.A. Kanters, H.L.L.M. Nijs, P. van der Sluis, Acta Crystallogr., Sect. C 45 (**1989**) 16.
- [54] Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Bnd. 16, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1975**, S. 327;
F. Klages, K. Mönkemeyer, Chem. Ber. 83 (**1950**) 501.
- [55] W.P. Weber, G.W. Gokel, I. Ugi, Angew. Chem. 84 (**1972**) 587; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11 (**1972**) 530.
- [56] A. W. Hofmann, C.R. Acad. Sci. Paris 65 (**1867**) 484;
A.W. Hofmann, Ann. Chim. (Paris) 17 (**1869**) 210;
A.W. Hofmann, Chem. Ber. 3 (**1870**) 766.
- [57] M. Makosza, M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 10 (**1969**) 4659;
C.M. Starks, J. Am. Chem. Soc. 93 (**1971**) 195.
- [58] J.S. Miller, A.L. Balch, Inorg. Chem. 11 (**1972**) 2069.
- [59] L. Tschugaeff, P. Teearu, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47 (**1914**) 568.
- [60] F.A. Cotton, C.S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. 84 (**1962**) 4432.

- [61] Y. Yamamoto, H. Takahata, F. Takei, *J. Organomet. Chem.* 545 (1997) 369.
- [62] Y. Yamamoto, K. Aoki, H. Yamazaki, *Inorg. Chim. Acta* 68 (1982) 75.
- [63] K.M. Lee, C.K. Lee, I.J.B. Lin, *Chem. Commun.* (1997) 899.
- [64] E. Alessio, G. Mestroni, G. Nardin, W.M. Attia, M. Calligaris, G. Sava, S. Zorzet, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4099.
- [65] I.P. Evans, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973, 204.
- [66] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P.L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1978, 826.
- [67] D.J. Doonan, A.L. Balch, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 921.
- [68] T.M. Trnka, R.H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 18.
- [69] S. Thomas, W.L. Reynolds, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1531;
W. Kitching, C.J. Moore, D. Doddrell, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 541.
- [70] T.A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) 945.
- [71] M.I. Bruce, M.A. Bennet, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Band 4, Pergamon, Oxford, 1982, S. 651.
- [72] J. Chatt, R.L. Richards, G.H.D. Royston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973, 1433.
- [73] P. Barthazy, R.M. Stoop, M. Wörle, A. Togni, A. Mezzetti, *Organometallics* 19 (2000) 2844;
M.S. Kirkham, M.F. Mahon, M.K. Whittlesey, *Chem. Commun.* 2001, 813;
R.F. Winter, B.M. Brunner, T. Scheiring, *Inorg. Chim. Acta* 310 (2000) 21.
- [74] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Bnd. 6, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1975, S. 249.