

# Kapitel 4

## Experimenteller Teil

### 4.1 Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Reagenzien wurden von den Firmen Acros, Aldrich, Merck, Sigma und Fluka bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die organischen Lösungsmittel wurden in der handelsüblichen Reinheit verwendet. Wasserfreies THF und Acetonitril wurden durch intensives Trocknen über Natrium bzw. Phosphorpentaoxid nach den in der Laborpraxis üblichen Methoden hergestellt. Das CO-Gas wurde von der Firma Linde Gas AG in der käuflichen Reinheit ( $\geq 99\%$ ) bezogen und ohne weitere Trocknung zur Synthese des  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  eingesetzt.

Folgende Edukte wurden nach in der Literatur beschriebenen Methoden synthetisiert:

- $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$  [134]
- $[\text{TcNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  [135]
- $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  [37] mit leichten Modifikationen, wie sie in [40] beschrieben sind.
- $[\text{Tc}(\text{CO})_3(9\text{aneS}_3)]$  [39] mit  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  an Stelle von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$  als Edukt.
- $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) [136]

- $[\text{ReNCl}_2(\text{PR}_2\text{Ph})_3]$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ) [137], die Synthese für  $\text{R} = \text{Et}$  wurde analog mit  $\text{PEt}_2\text{Ph}$  an Stelle von  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  als Ligand durchgeführt.
- $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  [138]
- $[\text{Re}(\text{NPh})\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) [121], die Synthese für  $\text{R} = \text{Br}$  wurde analog mit  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$  an Stelle von  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  als Edukt durchgeführt.

## 4.2 Untersuchungsmethoden

- Alle Infrarotspektren wurden von KBr-Presslingen mit einem FTIR-Spektrometer 8300 der Firma Shimadzu aufgenommen.
- Die  $\text{FAB}^+$ -Massenspektren wurden mit dem Gerät TSQ (Finnigan) aufgenommen. Als Matrix diente Nitrobenzylalkohol.
- Die Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalte erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennen in einem Elementaranalysator der Firma Heraeus (vario EL).
- Die Bestimmung der Technetiumgehalte erfolgte durch Messung der Radioaktivität der Proben in einem Flüssigszintillationszähler der Firma Beckman (LS 6500). Aus den so bestimmten Zählraten ließ sich über die spezifische Aktivität des Technetiums ( $6.3 \times 10^5 \text{ Bq/mg}$ ) der Technetiumgehalt berechnen.
- Die Zytotoxizitätstests wurden in Kooperation mit der Gruppe von Prof. R. Gust, Institut für Pharmazie der FU Berlin durchgeführt. Es handelt sich dabei um einen Standardtest zur Bestimmung der Zytotoxizität gegenüber der hormonabhängigen Brustkrebszelllinien MCF-7.

## 4.3 Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Einkristalle für alle Messungen bei Raumtemperatur wurden mit Sekundenkleber auf einem Glasfaden montiert. Für die Tieftemperaturmessungen wurden die Kristalle mit KEL-F Fett fixiert.

Die Registrierung der Intensitäten wurde auf drei unterschiedlichen Diffraktometern durchgeführt:

1. Ein automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius mit Graphitmonochromator. Dabei wurden anhand von 25 genau vermessenen Reflexen mit einer Ausgleichsrechnung die Gitterkonstanten der Elementarzelle bestimmt. Die Messung der Reflexe erfolgte mit MoK $\alpha$ -Strahlung. Die Daten wurden zu Intensitäten reduziert und wenn nötig eine empirische (DIFABS) bzw. eine semiempirische (PSI-Scans) Absorptionskorrektur durchgeführt.
2. Ein *Bruker*-SMART-CCD-1000-M. Die Messung erfolgte unter Stickstoffkühlung mit MoK $\alpha$ -Strahlung und nachgeschaltetem Graphitmonochromator. Die Daten wurden zu Intensitäten reduziert und wenn nötig, eine semiempirische Absorptionskorrektur durch Annäherung symmetrieäquivalenter Reflexe (SADABS) vorgenommen.
3. Ein STOE IPDS II T. Die Messung erfolgte unter Stickstoffkühlung mit MoK $\alpha$ -Strahlung und nachgeschaltetem Graphitmonochromator. Die Daten wurden zu Intensitäten reduziert und wenn nötig, eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt (Gaußsche Integrationsmethode).

Details zu den einzelnen Kristallstrukturmessungen sind in den Tabellen im Anhang zusammengestellt.

Mit dem Programm CHECK [139] konnten anhand von systematischen Auslöschungen die Raumgruppen bestimmt werden. Zur Strukturlösung wurden die Programme SIR 97 [140], SHELXS 97 oder SHELXS 86 [141] verwendet. Nachfolgende Verfeinerungen mit dem Programm SHELXL 97 [142] ergaben die Lagen der Nichtwasserstoffatome, die zunächst isotrop, später (falls nicht anders vermerkt) anisotrop verfeinert wurden. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Die Lagen der Wasserstoffatome H1 in den Verbindungen [TcO<sub>3</sub>(9aneN<sub>3</sub>)]Br und (HL<sup>i</sup>-Pr)Cl wurden aus den Ergebnissen der Differenzfouriersynthesen entnommen.

Nähere Angaben zu den Messungen der Einkristalle und den Strukturrechnungen sind in den Tabellen im kristallographischen Anhang zu finden.

### 4.3.1 Definition von R-Werten und $U_{eq}$

Die Güte einer Verfeinerung gegen F-Werte (Strukturfaktoren) wird in der Regel mit dem R-Wert (Residual- oder Reliability-Faktor) angegeben. Dabei unterscheidet man zwischen  $R_1$ - und  $wR_2$ -Wert.

Der  $R_1$ -Wert gibt Auskunft über die Übereinstimmung der berechneten Intensitätsdaten  $F_c$  anhand eines vorliegenden Strukturmodells mit den gemessenen Werten  $F_o$ .

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

Der  $wR_2$ -Wert ist der gewichtete R-Wert und der Gütefaktor für eine Verfeinerung gegen  $F^2$ -Werte. In der Regel ist dieser Wert zwei bis dreimal so groß wie der  $R_1$ -Wert.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}}$$

Das Gewichtungsschema  $w$  errechnet sich hierbei nach:

$$w = \frac{1}{[\sigma^2 F_o^2 + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]}$$

mit

$$P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

Die Parameter a und b werden so angepasst, dass möglichst eine Gleichverteilung der gewichteten Fehlerquadrate über die verschiedenen Beugungswinkel und Intensitätsbereiche erreicht wird.

$U_{eq}$  ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors (anisotroper Temperaturfaktor) definiert:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

## 4.4 Synthesen

Alle Manipulationen unter inerten Bedingungen wurden, falls nicht anders vermerkt, mit Standardschlenktechnik durchgeführt.

### 4.4.1 Liganden

#### 4.4.1.1 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene

Die 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene wurden nach einer Literaturvorschrift durch Reduktion der entsprechenden 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2(*3H*)-thione in THF mit Kalium dargestellt [60]. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Zugabe einer definierten Menge absoluten Tetrahydrofurans lassen sich Carbenlösungen bekannter Konzentrationen herstellen. Das ermöglichte bei allen folgenden Reaktionen eine einfache Dosierung des Carbens. Die leicht gelbliche Carbenlösung ist unter absolutem Ausschluss von Feuchtigkeit mehrere Wochen stabil. Beim Eindringen von Feuchtigkeit wird eine rasche Verfärbung der Lösung von gelborange nach dunkelbraun sichtbar.

#### 4.4.1.2 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden

1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden wurde nach einer Literaturvorschrift [61, 62] durch thermisches Zersetzen von 5-Methoxy-1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol im Hochvakuum bei 80 °C dargestellt. Der Feststoff wurde anschließend in einer definierten Menge THF gelöst. Diese Lösung wurde als Stammlösung für spätere Reaktionen eingesetzt. Auch diese Lösung ist bei Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mehrere Wochen stabil. Das Eindringen von Feuchtigkeit macht sich durch eine zügige Verfärbung von orange nach dunkelbraun bemerkbar.

### 4.4.2 Tc-Komplexe

<sup>99</sup>Tc ist ein schwacher  $\beta^-$ -Strahler. Die Strahlung wird von der Glaswand der Geräte oder dünnen Plexiglasscheiben vollständig absorbiert. Alle Reaktionen mit diesem Element wurden in einem speziell ausgerüsteten Labor zur Vermeidung von Kontaminationen durchgeführt. Bei Verwendung von größeren Mengen von <sup>99</sup>Tc-Verbindungen ist auf geeignete Abschirmmaßnahmen für die dann auftretende Bremsstrahlung zu achten.

#### 4.4.2.1 [TcO(9aneN<sub>3</sub>)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)]Br

50 mg (0.1 mmol) (NBu<sub>4</sub>)[TcOCl<sub>4</sub>] wurden in 10 ml THF gelöst und 48 mg (0.2 mmol) 1,4,7-Triazacyclononan hinzugegeben. Die Suspension wurde mit 12 mg (0.2 mmol) Ethylenglycol versetzt und es wurden 2 Tropfen Triethylamin hinzugegeben. Nach 2-stündigem Rühren bei Raumtemperatur färbte sich die Reaktionslösung graublau und ein Feststoff fiel aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert und aus Wasser durch Zugabe von NaBr umkristallisiert. Es bildeten sich tiefblaue Kristalle der Zusammensetzung [TcO(9aneN<sub>3</sub>)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)]Br · H<sub>2</sub>O.

Ausbeute: 12 mg (30% berechnet für Tc).

IR(KBr): 3500 (m), 3082 (st), 2962 (w), 2835 (w), 1261 (m), 1114 (m), 1099 (m), 1049 (m), 991 (m), 949 (st), 903 (m), 868 (m), 833 (w), 806(m), 656 (st), 610 (st), 525 (m), 451 (w) cm<sup>-1</sup>.

#### 4.4.2.2 [TcO<sub>3</sub>(9aneN<sub>3</sub>)]Br

20 mg (0.05 mmol) [TcO(9aneN<sub>3</sub>)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)]Br · H<sub>2</sub>O wurde in 2 ml Wasser gelöst und an der Luft stehen gelassen. Die Lösung verfärbte sich langsam von tiefblau über grün nach gelb. Nach einer Woche wurde das Lösungsmittelvolumen stark reduziert. Es bildeten sich gelbe Kristalle.

Ausbeute: 13 mg (74% berechnet für Tc).

#### 4.4.2.3 [TcCl<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)(9aneN<sub>3</sub>)]Cl

20 mg (0.05 mmol) [TcO(9aneN<sub>3</sub>)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)]Br · H<sub>2</sub>O wurden in 4 ml 1 M HCl gelöst und 2 h am Rückfluss erhitzt. Die tiefblaue Reaktionslösung verfärbte sich dabei nach grün. Das Lösungsmittelvolumen wurde anschließend stark reduziert. Über Nacht bildeten sich bei 4 °C grüne Plättchen.

Ausbeute: 9 mg (52% berechnet für Tc).

#### 4.4.2.4 $[\text{TcO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4][\text{TcO}_4]$

50 mg (0.1 mmol)  $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$  wurden in 5 ml THF gelöst und 108 mg (0.6 mmol) 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden in 3 ml THF dazu gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittelvolumen wurde im Vakuum auf 1 ml reduziert und die Lösung über Nacht bei 4 °C aufbewahrt. Es bildeten sich dabei gelbe Platten.

Ausbeute: 25 mg (25% berechnet für Tc).

IR(KBr): 3441 (w), 2978 (st), 2939 (st), 1643 (w), 1462 (m), 1381 (m), 1346 (st), 1285 (w), 1200 (w), 1107 (m), 895 (st), 783 (st), 750 (w), 702 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 4.55 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$ ), 2.3 (s, 6 H,  $\text{CH}_3_{\text{arom.}}$ ), 1.70 ppm (d, 12 H,  $\text{CH}_3_{\text{i-Pr}}$ ,  $J=7\text{Hz}$ ).

#### 4.4.2.5 $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4][\text{TcO}_4](\text{PF}_6)$

50 mg (0.1 mmol)  $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$  wurden in 2 ml THF gelöst und 91 mg (0.6 mmol) 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden in 3 ml THF dazugegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Der sich bildende gelbe Niederschlag wurde anschließend abfiltriert und in mit  $(\text{NH}_4)(\text{PF}_6)$  gesättigtem Methanol gelöst. Nach Reduzierung des Lösungsmittelvolumens kristallisierte  $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4][\text{TcO}_4](\text{PF}_6)$  in Form grüner Stäbe aus dieser Lösung aus.

Ausbeute: 22 mg (21% berechnet für Tc).

IR(KBr): 3749 (m), 2298 (m), 2962 (m), 1651 (m), 1516 (m), 1458 (m), 1381 (m), 1342 (w), 1261 (m), 1096 (st), 1022 (st), 998 (w), 895 (m), 840 (st), 802 (st), 698 (w), 556 (w), 513 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.73 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.27 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.43 (s, 3 H,  $\text{CH}_3_{\text{arom.}}$ ), 2.37 (s, 3 H,  $\text{CH}_3_{\text{arom.}}$ ), 1.01 (tr, 3 H,  $\text{CH}_3_{\text{Ethyl}}$ ,  $J = 7 \text{ Hz}$ ), 0.90 ppm (tr, 3 H,  $\text{CH}_3_{\text{Ethyl}}$ ,  $J = 7 \text{ Hz}$ ).

#### 4.4.2.6 $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$

60 mg (0.1 mmol)  $[\text{TcNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  wurden in 4 ml THF gelöst. 76 mg (0.5 mmol) 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden gelöst in 2.5 ml THF wurden hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 2 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung verfärbte sich dabei von gelb nach tiefrot. Der sich bildende gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und aus  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  umkristallisiert. Es bildeten sich orangegelbe Kristalle.

Ausbeute: 47 mg (59% berechnet für Tc).

Elementaranalyse:

Gef.: Tc, 12.4%.

Ber. für  $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{N}_9\text{Tc}$ : Tc, 12.5%.

IR(KBr): 3421.5 (st), 2978 (m), 2943 (m), 2878 (w), 1655 (m), 1636 (m), 1605 (m), 1458 (m), 1447 (m), 1385 (st), 1342 (st), 1258 (w), 1103 (m), 1092 (m), 968 (w), 899 (w), 810 (w), 725 (w), 691 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 4.52 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.96 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.17 (s, 3 H,  $\text{CH}_3^{\text{arom.}}$ ), 2.16 (s, 3 H,  $\text{CH}_3^{\text{arom.}}$ ), 1.08 (tr, 3 H,  $\text{CH}_3^{\text{Ethyl}}$ ,  $J = 7$  Hz), 0.77 ppm (tr, 3 H,  $\text{CH}_3^{\text{Ethyl}}$ ,  $J = 7$  Hz).

Bei der Umkristallisation des gelben Niederschlages aus Acetonitril unter inerten Bedingungen konnten geringe Mengen der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung  $[\text{TcCl}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$  in kristalliner Form isoliert werden.

#### 4.4.2.7 $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$

Starkes Einengen der unter 4.4.2.6 beschriebenen tiefroten Mutterlösung führte zur Bildung von orangeroten Kristallen.

Ausbeute: 12 mg (20% berechnet für Tc).

Elementaranalyse:

Gef.: Tc, 17.2%.

Ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_5\text{O}_3\text{Si}_2\text{Tc}$ : Tc, 17.0%.

IR(KBr): 2947 (m), 2897 (w), 1682 (w), 1659 (w), 1474 (m), 1458 (m), 1400 (m), 1373 (m), 1342 (m), 1258 (m), 1238 (m), 1092 (m), 995 (st), 961 (st), 941 (m), 860 (w), 779 (m), 613 (w), 486 (w), 455 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .



$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 4.12 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.97 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.14 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$  arom.), 1.11 (tr, 6 H,  $\text{CH}_3$  Ethyl,  $J = 7$  Hz), -0.07 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ), -0.09 ppm (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ).

#### 4.4.2.8 $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$

60 mg (0.1 mmol)  $[\text{TcNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  wurden in 4 ml Acetonitril gelöst. 76 mg (0.5 mmol) 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden gelöst in 2.5 ml THF wurden hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 2 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung färbte sich dabei tiefrot. Nach Reduzierung des Lösungsmittelvolumens auf ca. 0.5 ml bildeten sich über Nacht bei 4 °C rote Kristalle.

Ausbeute: 6 mg (11% berechnet für Tc).

Elementaranalyse:

Gef.: Tc, 17.5%.

Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_3\text{PSi}_2\text{Tc}$ : Tc, 17.5%.

IR(KBr): 3051 (w), 2951 (m), 2893 (w), 1682 (w), 1655 (w), 1636 (w), 1566 (w), 1470 (m), 1412 (m), 1393 (m), 1346 (m), 1261 (m), 1238 (m), 1084 (m), 999 (st), 968 (st), 907 (w), 802 (m), 779 (st), 748 (m), 694 (w), 644 (w), 606 (w), 482 (m), 451 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.6 – 7.2 (m, 5 H, Phenyl), 4.01 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.68 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.34 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.83 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.10 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$  arom.), 2.05 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$  arom.), 1.70 (d wegen gehinderter Rotation, 3 H,  $\text{CH}_3$  Phosphan,  $J = 9$  Hz), 1.64 (d wegen gehinderter Rotation, 3 H,  $\text{CH}_3$  Phosphan,  $J = 9$  Hz), 1.20 (tr, 3 H,  $\text{CH}_3$  Ethyl,  $J = 7$  Hz), 1.15 (tr, 3 H,  $\text{CH}_3$  Ethyl,  $J = 7$  Hz), 0.10 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.09 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.04 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.03 ppm (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 17.5 ppm (breit).

### 4.4.3 Re-Komplexe

#### 4.4.3.1 $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4][\text{ReO}_4]$

83 mg (0.1 mmol)  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  wurden zu einer Lösung aus 110 mg (0.6 mmol) 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden in 10 ml THF gegeben und für 6 h an der Luft gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung filtriert und das Lösungs-

mittelvolumen im Vakuum auf wenige Milliliter reduziert. Die Lagerung bei 0 °C führt über Nacht zur Bildung von großen orangefarbenen Kristallen.

Ausbeute: 35 mg (62% berechnet für Re).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 45.6; H, 6.5; N, 8.3%.

Ber. für  $C_{48}H_{88}N_8O_6Re_2$  (1 THF pro Komplex): C, 45.6; H, 7.0; N, 8.9 %.

IR(KBr): 3425 (w), 2974 (st), 2936 (st), 1643 (w), 1462 (m), 1381 (m), 1346 (st), 1288 (st), 1200 (m), 1134 (m), 1111 (m), 907 (st), 775 (st), 752 (w), 710 (m), 544 (w)  $cm^{-1}$ .

$^1H$  NMR ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 6.01 (m, 2 H,  $CH_{i-Prop.}$ ), 3.67 (m, 2 H, THF  $OCH_2$ ), 2.25 (s, 3 H,  $CH_3_{arom.}$ ), 1.78 (m, 2 H, THF  $OCH_2CH_2$ ), 1.20 (d, 3 H,  $CH_3_{i-Prop.}$ ,  $J = 6$  Hz), 0.78 ppm (d, 3 H,  $CH_3_{i-Prop.}$ ,  $J = 7$  Hz).

$^{13}C$  NMR ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 173.54 ( $C_{Carben}$ ), 126.18 ( $C_{Imidazol}$ ), 50.63 ( $CH_{i-Pr}$ ), 21.33 ( $CH_3_{i-Pr}$ ), 20.39 ( $CH_3_{i-Pr}$ ), 10.69 ppm ( $CH_3_{arom.}$ ).

FAB<sup>+</sup>-MS:  $m/z$  940  $[ReO_2(L^{i-Pr})_4]^+$ , 759  $[ReO_2(L^{i-Pr})_3]^+$ , 579  $[ReO_2(L^{i-Pr})_2]^+$ , 181  $(HL^{i-Pr})^+$ .

#### 4.4.3.2 $[ReNCl(L^{Me})_4]Cl$

77 mg (0.1 mmol)  $[ReNCl_2(PEt_2Ph)_3]$  wurden in 3 ml THF gelöst und 62 mg (0.5 mmol) 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden in 2.5 ml THF dazugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fiel ein orangefarbener Feststoff aus. Dieser wurde unter Schutzgas filtriert.

Ausbeute: 45 mg (59% berechnet für Re).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 43.5; H, 7.1; N, 14.7%.

Ber. für  $C_{28}H_{48}Cl_2N_9Re$ : C, 43.8; H, 6.3; N, 16.4%.

IR(KBr): 3445 (st), 2974 (m), 2943 (m), 1659 (m), 1638 (m), 1574 (m), 1454 (st), 1435 (m), 1366 (st), 1258 (w), 1211 (w), 1161 (w), 1084 (m), 1030 (w), 849 (w), 806 (w), 687 (w)  $cm^{-1}$ .

$^1H$  NMR ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 3.45 (s, 3 H,  $NCH_3$ ), 3.26 (s, 3 H,  $NCH_3$ ), 2.25 (s, 3 H,  $CH_3_{arom.}$ ), 2.17 ppm (s, 3 H,  $CH_3_{arom.}$ ).

FAB<sup>+</sup>-MS:  $m/z$  732  $[ReNCl(L^{Me})_4]^+$ , 716  $[ReO(OH)(L^{Me})_4]^{2+}$ , 696  $[ReN(L^{Me})_4]^{2+}$ , 608  $[ReNCl(L^{Me})_3]^+$ , 574  $[ReN(L^{Me})_3]^{2+}$ , 125  $(HL^{Me})^+$ .

#### 4.4.3.3 $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$

68.5 mg (0.1 mmol)  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  wurden in 3 ml THF gelöst und 76 mg (0.5 mmol) 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden in 2.5 ml THF dazugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss wurde der gebildete farblose Niederschlag unter Schutzgas abfiltriert. Nach Reduzierung des Lösungsmittelvolumens im Vakuum und Lagerung bei 4 °C bildeten sich über Nacht orangefarbene Kristalle.

Ausbeute: 44 mg (50% berechnet für Re).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 50.1; H, 7.6; N, 12.5%.

Ber. für  $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{N}_9\text{Re}$ : C, 49.1; H, 7.3; N, 14.3%.

IR(KBr): 3422 (m), 2974 (st), 2936 (st), 2870 (m), 2758 (w), 2188 (w), 2098 (w), 1659 (m), 1631 (w), 1566 (w), 1462 (st), 1369 (st), 1342 (st), 1288 (m), 1254 (m), 1200 (w), 1092 (m), 1065 (m), 1038 (w), 968 (w), 806 (w), 768 (m), 721 (w), 702 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 4.61 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.24 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.13 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.92 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.82 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.71 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.42 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.26 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ arom.), 2.24 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ arom.), 2.19 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ arom.), 2.17 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ arom.), 1.02 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ Ethyl), 0.75 ppm (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ Ethyl).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 176.04 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 128.28 ( $\text{C}_{\text{Imidazol}}$ ), 128.10 ( $\text{C}_{\text{Imidazol}}$ ), 126.95 ( $\text{C}_{\text{Imidazol}}$ ), 125.48 ( $\text{C}_{\text{Imidazol}}$ ), 44.60 ( $\text{CH}_2$ ), 43.90 ( $\text{CH}_2$ ), 42.39 ( $\text{CH}_2$ ), 41.43 ( $\text{CH}_2$ ), 15.48 ( $\text{CH}_3$ Ethyl), 14.79 ( $\text{CH}_3$ Ethyl), 14.52 ( $\text{CH}_3$ Ethyl), 14.29 ( $\text{CH}_3$ Ethyl), 9.79 ( $\text{CH}_3$ arom.), 9.74 ( $\text{CH}_3$ arom.), 9.16 ( $\text{CH}_3$ arom.), 9.12 ppm ( $\text{CH}_3$ arom.).

FAB<sup>+</sup>-MS:  $m/z$  844  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$ , 827  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$ , 809  $[\text{ReN}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$ , 676  $[\text{ReO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_3]^{2+}$ , 658  $[\text{ReN}(\text{L}^{\text{Et}})_3]^{2+}$ , 524  $[\text{ReO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_2]^{2+}$ , 154  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{Et}})^{2+}$ .

Bei Lagerung in einem nicht vollständig verschlossenen Gefäß konnten nach Wochen bei 4 °C geringe Mengen der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung  $[\{\text{ReN}(\text{OH}_2)(\text{L}^{\text{Et}})_2\}_2\text{O}][\text{ReO}_3\text{N}]$  in kristalliner Form isoliert werden.

#### 4.4.3.4 $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$

293 mg (0.3 mmol)  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  wurden in 2 ml THF suspendiert und 228 mg (1.5 mmol) 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden in 7.5 ml THF zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt.

Dabei fiel ein grünblauer Niederschlag aus. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit wenig EtOH gewaschen.

Ausbeute: 133 mg (45% berechnet für Re).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 49.8; H, 7.6; N, 11.9%.

Ber. für  $C_{49}H_{69}Cl_3N_9Re$ : C, 50.8; H, 7; N, 12.7%.

IR(KBr): 2993 (m), 2939 (m), 2882 (w), 1655 (m), 1636 (w), 1458 (m), 1369 (m), 1335 (st), 1285 (w), 1250 (w), 1165 (w), 1091 (w), 772 (w), 698 (w)  $cm^{-1}$ .

$^1H$  NMR ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 7.63 – 7.38 (m, 5H, Ph<sub>Imido</sub>), 4.15 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.90 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.61 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>arom.), 2.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>arom.), 0.73 (tr, 3H, CH<sub>3</sub>Ethyl, J = 7 Hz), 0.51 ppm (tr, 3H, CH<sub>3</sub>Ethyl, J = 7 Hz).

$^{13}C$  NMR ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 159.12 (C<sub>Carben</sub>), 153.50 (NPh), 131.33 (NPh), 129.40 (NPh), 129.09 (C<sub>Imidazol</sub>), 129.03 (C<sub>Imidazol</sub>), 123.86 (NPh), 45.15 (CH<sub>2</sub>), 43.67 (CH<sub>2</sub>), 16.17 (CH<sub>3</sub>Ethyl), 15.20 (CH<sub>3</sub>Ethyl), 10.01 (CH<sub>3</sub>arom.), 9.99 ppm (CH<sub>3</sub>arom.).

FAB<sup>+</sup>-MS:  $m/z$  922  $[Re(NPh)Cl(L^{Et})_4]^{2+}$ , 827  $[ReO_2(L^{Et})_4]^+$ , 769  $[Re(NPh)Cl(L^{Et})_3]^{2+}$ , 675  $[ReO_2(L^{Et})_3]^+$ , 617  $[Re(NPh)Cl(L^{Et})_2]^{2+}$ , 523  $[ReO_2(L^{Et})_2]^+$ .

### 4.4.3.5 $[Re(NPh)Cl(L^{Et})_4](PF_6)_2$

Die Reaktion wurde analog zur Synthese von  $[Re(NPh)Cl(L^{Et})_4]Cl_2$  durchgeführt (s. 4.4.3.4). Nach 2 h Rühren wurde die grünblaue Lösung jedoch am Hochvakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mit 5 ml  $(NH_4)(PF_6)$ -gesättigtem Ethanol aufgenommen und der sich bildenden farblose Niederschlag abfiltriert. Nach Reduktion des Lösungsmittelvolumens fiel  $[Re(NPh)Cl(L^{Et})_4](PF_6)_2$  als blaues Pulver aus. Umkristallisation in MeOH lieferte grünblaue Kristalle.

Ausbeute: 254 mg (70% berechnet für Re).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 39.7; H, 6.1; N, 9.8%.

Ber. für  $C_{42}H_{69}ClF_{12}N_9P_2Re$ : C, 41.6; H, 5.7; N, 10.4%.

IR(KBr):  $\nu$ ( $PF_6$ ) 841  $cm^{-1}$ .

#### 4.4.3.6 $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Br}_2$

312 mg (0.3 mmol)  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_2]$  wurden in 2 ml THF suspendiert und 228 mg (1.5 mmol) 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden in 7.5 ml THF zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fiel ein blauer Niederschlag aus. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit wenig EtOH gewaschen.

Ausbeute: 179 mg (53% berechnet für Re).

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Zusammensetzung  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_4](\text{PF}_6)_2$  konnten durch Umkristallisation des blauen Pulvers aus  $(\text{NH}_4)(\text{PF}_6)$ -gesättigtem MeOH erhalten werden.

Elementaranalyse (des  $(\text{PF}_6)$ -Salzes):

Gef.: C, 38.2; H, 5.9; N, 9.8%.

Ber. für  $\text{C}_{42}\text{H}_{69}\text{BrF}_{12}\text{N}_9\text{P}_2\text{Re}$ : C, 40.2; H, 5.5; N, 9.8.

IR(KBr): 3441 (w), 3179 (w), 3128 (w), 2974 (st), 1659 (m), 1636 (m), 1566 (m), 1458 (m), 1400 (w), 1369 (m), 1335 (m), 1285 (w), 1234 (m), 1200 (m), 1146 (w), 1092 (m), 910 (m), 775 (m), 698 (w), 644 (w), 556 (st)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.65 – 7.01 (m, 5H, Ph<sub>Imido</sub>), 4.09 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.86 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.75 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.51 (s, 3H,  $\text{CH}_3^{\text{arom.}}$ ), 2.43 (s, 3H,  $\text{CH}_3^{\text{arom.}}$ ), 1.30 (tr, 3H,  $\text{CH}_3^{\text{Ethyl}}$ ,  $J = 7$  Hz), 0.67 ppm (tr, 3H,  $\text{CH}_3^{\text{Ethyl}}$ ,  $J = 7$  Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 165.64 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 151.81 (NPh), 133.42 (NPh), 130.93 (NPh), 129.25 ( $\text{C}_{\text{Imidazol}}$ ), 128.75 ( $\text{C}_{\text{Imidazol}}$ ), 125.41 (NPh), 45.37 ( $\text{CH}_2$ ), 43.02 ( $\text{CH}_2$ ), 15.81 ( $\text{CH}_3^{\text{Ethyl}}$ ), 15.17 ( $\text{CH}_3^{\text{Ethyl}}$ ), 9.74 ( $\text{CH}_3^{\text{arom.}}$ ), 9.49 ppm ( $\text{CH}_3^{\text{arom.}}$ ).

FAB<sup>+</sup>-MS:  $m/z$  1046  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Br}^+$ , 893  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_3]\text{Br}^+$ , 828  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{OBr}(\text{L}^{\text{Et}})_3]^+$ , 814  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_3]^{2+}$ , 676  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{OBr}(\text{L}^{\text{Et}})_2]^+$ , 662  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_2]^{2+}$ , 523  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{OBr}(\text{L}^{\text{Et}})]^+$ , 370  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{OBr}]^+$ .

#### 4.4.3.7 $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4](\text{PF}_6)_2$

104 mg (0.1 mmol)  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_2]$  wurden in 2 ml nicht getrocknetem THF suspendiert und 76 mg (0.5 mmol) 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden in 2.5 ml THF zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fiel ein violetter Niederschlag aus. Die analytischen Daten des Pulvers belegen, dass es sich dabei um ein Produktgemisch aus  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Br}_2$ ,  $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{OH})-$

(L<sup>Et</sup>)<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> und protoniertem Carben handelte. Die Umkristallisation des violetten Pulvers aus (NH<sub>4</sub>)(PF<sub>6</sub>)-gesättigtem MeOH lieferte blaugüne ([Re(NPh)Br(L<sup>Et</sup>)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>) und violette ([Re(NPh)(OH)(L<sup>Et</sup>)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>) Kristalle. Die violetten Kristalle wurden aussortiert.

Ausbeute: 29 mg (24% berechnet für Re).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 41.2; H, 6.6; N, 10.3%.

Ber. für C<sub>42</sub>H<sub>70</sub>F<sub>12</sub>N<sub>9</sub>OP<sub>2</sub>Re: C, 42.3; H, 5.9; N, 10.6%.

IR(KBr): 3695 (m), 3429 (w), 2986 (m), 2939 (m), 2885 (w), 1659 (m), 1466 (m), 1373 (st), 1339 (s), 1288 (w), 1250 (w), 1091 (m), 1030 (w), 972 (w), 841 (s), 775 (m), 721 (w), 702 (m), 559 (st) cm<sup>-1</sup>.

#### 4.4.3.8 [ReNCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(HL<sup>Ph</sup>)]

68.5 mg (0.1 mmol) [ReNCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>] wurden in 5 ml Xylol gelöst und 32.1 mg (0.1 mmol) 5-Methoxy-1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 15 min zum Sieden erhitzt und auf ca. 1 ml eingengt. Über Nacht bildeten sich gelbe Kristalle.

Ausbeute: 19 mg (23% berechnet für Re).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 51; H, 4.4; N, 6.6%.

Ber. für C<sub>36</sub>H<sub>37</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Re: C, 51.1; H, 4.4; N, 6.6%.

IR(KBr): 3422 (m), 3055 (m), 2912 (m), 2216 (w), 1595 (m), 1560 (w), 1495 (st), 1435 (st), 1373 (m), 1323 (m), 1294 (m), 1276 (m), 1258 (m), 1184 (m), 1159 (m), 1101 (m), 1074 (w), 1057 (m), 1026 (w), 1001 (w), 970 (m), 947 (st), 910 (st), 843 (m), 764 (st), 743 (st), 723 (m), 694 (st), 644 (w), 540 (m), 490 (m), 421 (m) cm<sup>-1</sup>.

<sup>31</sup>P NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): -23.13 (P *trans* zum Cl), -24.71 ppm (P *trans* zum Carben).

<sup>1</sup>H NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 7.29 (m, 25 H, Ph), 2.29 – 1.22 ppm (m, 12 H, CH<sub>3</sub>).

#### 4.4.3.9 [ReNCl(HL<sup>Ph</sup>)(L<sup>Ph</sup>)]

a) 1.59 g (2 mmol) [ReNCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wurden in 20 ml Xylol suspendiert und 1.97 g (6 mmol) 5-Methoxy-1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol in 5 ml Xylol dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für sechs Stunden am Rückfluss erhitzt und im Anschluss auf 5 ml eingeeengt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene tiefrote Pulver abfiltriert. Anschließend wurde der Feststoff in wenig THF aufgenommen und vom zurückbleibenden farblosen (H<sub>2</sub>L<sup>Ph</sup>)Cl abgetrennt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum fiel analysenreines [ReNCl(HL<sup>Ph</sup>)(L<sup>Ph</sup>)] als violettes Pulver an.

Ausbeute: 1.08 g (65% berechnet für Re).

b) 80 mg (0.1 mmol) [ReNCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wurden in 5 ml THF suspendiert und 89 mg (0.3 mmol) HL<sup>Ph</sup> in 1.5 ml THF dazugegeben. Die Lösung wurde für 1 h am Rückfluss erhitzt und anschließend auf 1 ml eingeeengt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung filtriert. Über Nacht bildeten sich bei 4 °C tiefrote Kristalle.

Ausbeute: 25 mg (30% berechnet für Re).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 59.8; H, 4.1; N, 11.6%.

Ber. für C<sub>40</sub>H<sub>29</sub>ClN<sub>7</sub>Re: C, 57.9; H, 3.5; N, 11.8%.

IR(KBr): 3422 (m), 3042 (m), 1593 (m), 1545 (m), 1495 (st), 1458 (m), 1445 (m), 1375 (m), 1323 (m), 1271 (m), 1180 (w), 1094 (m), 1024 (w), 970 (m), 920 (w), 758 (st), 694 (st), 633 (m), 530 (m) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 8.7 – 6.8 ppm (m, 29 H, Ph).

<sup>13</sup>C NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 200.1 (C<sub>Carben</sub>), 183.1 (C<sub>Carben</sub>), 158.7 ppm (C<sub>orthomet.</sub>).

FAB<sup>+</sup>-MS: *m/z* 829 [ReNCl(HL<sup>Ph</sup>)(L<sup>Ph</sup>)]<sup>+</sup>, 532 [ReNCl(L<sup>Ph</sup>)]<sup>+</sup>, 496 [ReN(L<sup>Ph</sup>)]<sup>2+</sup>, 298 (HL<sup>Ph</sup>)<sup>+</sup>.

#### 4.4.3.10 [ReN(NCS)(HL<sup>Ph</sup>)(L<sup>Ph</sup>)]

a) 83 mg (0.1 mmol) [ReNCl(HL<sup>Ph</sup>)(L<sup>Ph</sup>)] wurden in 3 ml Nitromethan gelöst und 23 mg (0.3 mmol) KSCN zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Nach Reduzierung des Lösungsmittelvolumens an der Luft kristallisierte [ReN(NCS)(HL<sup>Ph</sup>)(L<sup>Ph</sup>)] als roter, mikrokristalliner

Feststoff aus.

Ausbeute: 74 mg (87% berechnet für Re).

b) 84 mg (0.1 mmol)  $[\text{ReN}(\text{NCS})_2(\text{PPh}_2)_2]$  wurden in 5 ml Xylol suspendiert und 99 mg (0.3 mmol) 5-Methoxy-1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol in 3 ml Xylol dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 6 h am Rückfluss erhitzt und im Anschluss auf 5 ml eingengt. Es bildete sich ein tiefroter Niederschlag, der in THF gelöst und vom farblosen Rückstand  $((\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}})\text{Cl})$  abfiltriert wurde. Nach Reduzierung des Lösungsmittels über Nacht bei Raumtemperatur bildeten sich tiefrote Kristalle. Ausbeute: 53 mg (62% berechnet für Re).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 58; H, 3.5; N, 12.8%.

Ber. für  $\text{C}_{41}\text{H}_{29}\text{N}_8\text{SRe}$ : C, 57.7; H, 3.4; N, 13.1%.

IR(KBr): 3433 (m), 3053 (m), 2926 (w), 2075 (st), 1593 (m), 1545 (m), 1491 (st), 1443 (m), 1377 (m), 1325 (m), 1265 (m), 1090 (m), 1028 (w), 972 (m), 912 (m), 841 (w), 764 (st), 692 (st), 635 (w), 615 (w), 530 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.5 – 6.6 ppm (m, 29 H, Ph).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 195.2 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 191.2 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 156.2 ppm ( $\text{C}_{\text{orthomet.}}$ ).

FAB<sup>+</sup>-MS:  $m/z$  852  $[\text{ReN}(\text{NCS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]^+$ , 793  $[\text{ReN}(\text{NCS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]^+$ .

#### 4.4.3.11 $[\text{ReN}(\text{NC})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$

83 mg (0.1mmol)  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  wurden in 10 ml Methanol gelöst und 10 mg (0.15 mmol) KCN in 5 ml MeOH dazugegeben. Die Lösung wurde für 30 min am Rückfluss erhitzt und anschließend auf 5 ml eingengt. Ein sich bildender schwerlöslicher Niederschlag wurde abfiltriert und 10 ml iso-Propanol zu dem orangegelben Filtrat gegeben. Die Lösung wurde anschließend auf 1 ml eingengt. Über Nacht bildete sich bei 4 °C ein orangegelber Feststoff, der aus  $\text{CHCl}_3/\text{iso-Propanol}$  umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 65 mg (80% berechnet für Re).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 54.8; H, 3.2; N, 11.4%.

Ber. für  $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{N}_8\text{Re}$ : C, 53.7; H, 3.2; N, 11.9%.



IR(KBr): 3425 (m), 3059 (m), 2970 (w), 2924 (w), 2110 (m), 1593 (m), 1543 (m), 1493 (st), 1443 (m), 1377 (m), 1331 (m), 1269 (m), 1180 (w), 1161 (w), 1096 (m), 1076 (m), 1026 (w), 972 (m), 914 (m), 841 (w), 764 (st), 694 (st), 633 (m), 532 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 9 – 6.5 ppm (m, 29 H, Phenyl).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 199.7 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 187.5 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 154.2 ppm ( $\text{C}_{\text{Orthomet.}}$ ), 147.8 ( $\text{C}_{\text{CN}}$ ).

FAB<sup>+</sup>-MS:  $m/z$  820  $[\text{ReN}(\text{NC})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]^+$ , 793  $[\text{ReN}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]^{2+}$ .

#### 4.4.3.12 $[\text{ReN}(\text{PyS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$

83 mg (0.1 mmol)  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  wurden in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 11.1 mg (0.1 mmol) 2-Mercaptopyridin hinzugegeben. Nach Zugabe von wenigen Tropfen  $\text{NEt}_3$  wurde die Reaktionslösung für 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen und langsamer Reduzierung des Lösungsmittelvolumens bildeten sich orangerote Kristalle.

Ausbeute: 72 mg (79% berechnet für Re).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 60.1; H, 3.5; N, 12.2%.

Ber. für  $\text{C}_{45}\text{H}_{33}\text{N}_8\text{Re}$ : C, 59.8; H, 3.7; N, 12.4%.

IR(KBr): 3425 (m), 3055 (m), 1705 (w), 1593 (m), 1570 (m), 1547 (m), 1493 (st), 1443 (m), 1404 (m), 1377 (m), 1327 (m), 1261 (m), 1180 (w), 1157 (w), 1115 (m), 1084 (m), 1030 (m), 972 (m), 914 (w), 760 (st), 694 (st), 633 (w), 529 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.6 – 6.4 ppm (m, 33 H, Ph + Py).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 203.3 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 199.3 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 156.6 ppm ( $\text{C}_{\text{Orthomet.}}$ ).

FAB<sup>+</sup>-MS:  $m/z$  905  $[\text{ReN}(\text{PyS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]^+$ , 793  $[\text{ReN}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]^{2+}$ , 607  $[\text{ReN}(\text{PyS})(\text{L}^{\text{Ph}})]^+$ .

#### 4.4.3.13 $[\text{ReN}(\text{Ph}_2\text{PS}_2)(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$

Diese Verbindung wurde analog zur Synthese von  $[\text{ReN}(\text{PyS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  hergestellt. Es bildeten sich orangegelbe Kristalle.

Ausbeute: 67 mg (64% berechnet für Re).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 58.5; H, 4; N, 9%.

Ber. für  $\text{C}_{52}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{PS}_2\text{Re}$ : C, 59.9; H, 3.8; N, 9.4%.

IR(KBr): 3425 (m), 3051 (m), 1655 (w), 1636 (w), 1593 (m), 1558 (m), 1543 (m), 1493 (st), 1439 (m), 1389 (m), 1327 (m), 1261 (m), 1180 (w), 1157 (w), 1092 (m), 1072 (w), 1026 (m), 999 (w), 972 (m), 910 (m), 841 (w), 760 (m), 694 (st), 648 (m), 613 (m), 532 (m), 490 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 65.5 ppm.

#### 4.4.3.14 $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{Ph}})]$

83 mg (0.1 mmol)  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  wurden in 2 ml THF suspendiert und 89 mg (0.3 mmol) 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden in 1.5 ml THF hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ging das Edukt in Lösung. Der sich bildende farblose Niederschlag wurde anschließend abfiltriert und das Filtrat mit 1 ml Methanol überschichtet. Nach Reduzierung des Lösungsmittelvolumens bildeten sich violette Kristalle.

Ausbeute: 30 mg (35% berechnet für Re).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 52.2; H, 3.9; N, 4.1%.

Ber. für  $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{PRe}$  (2 MeOH pro Komplex): C, 53.2; H, 4.2; N, 4.5%.

IR(KBr): 3051 (m), 2962 (m), 2912 (m), 1589 (m), 1558 (m), 1493 (m), 1435 (m), 1381 (m), 1327 (m), 1261 (m), 1184 (m), 1161 (w), 1119 (st), 1096 (m), 1072 (m), 1026 (w), 999 (w), 976 (m), 748 (m), 721 (m), 694 (st), 540 (m), 505 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.1 – 6.8 (m, 30 H, Ph), 3.67 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ Methoxo.).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 180.37 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 57.04 ppm ( $\text{C}_{\text{Methoxo.}}$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): -0.42 (s, 1P), -0.60 ppm (s, 1P).

FAB<sup>+</sup>-MS:  $m/z$  828  $[\text{ReOCl}(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{Ph}})]^+$ , 793  $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{Ph}})]^{2+}$ , 601  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{L}^{\text{Ph}})]^+$ , 535  $[\text{ReOCl}(\text{L}^{\text{Ph}})]^{2+}$ .

#### 4.4.3.15 $[\text{ReOBr}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{Ph}})]$

92 mg (0.1 mmol)  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$  wurden analog zur Synthese von  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{Ph}})]$  (s. 4.4.3.14) mit 89 mg (0.3 mmol) 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden in 1.5 ml THF umgesetzt. Es bildeten sich violette Kristalle.

Ausbeute: 24 mg (25% berechnet für Re).

IR(KBr): 3449 (m), 3059 (m), 2905 (m), 2804 (w), 1593 (m), 1558 (m), 1492 (st), 1435 (m), 1381 (m), 1323 (m), 1269 (m), 1115 (m), 1096 (m), 1076 (m), 1026 (w), 976 (m), 953 (st), 918 (w), 768 (m), 748 (m), 694 (st), 529 (st), 505 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.8 – 6.7 (m, 30 H, Ph), 3.68 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ Methoxo.).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 175.90 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 58.59 ppm ( $\text{C}_{\text{Methoxo}}$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.03 (s, 1P), -0.16 ppm (s, 1P).

#### 4.4.3.16 $[\text{ReOCl}_2(\text{OH})(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{Ph}})]$

83 mg (0.1 mmol)  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  wurden in 2 ml THF suspendiert und 89 mg (0.3 mmol) 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden in 1.5 ml THF hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ein farbloser Niederschlag abfiltriert. Das THF-Volumen wurde an der Luft stark reduziert und das sich bildende mikrokristalline violette Pulver abfiltriert. Umkristallisation der Verbindung aus Nitromethan ergab  $[\text{ReOCl}_2(\text{OH})(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{Ph}})]$  in Form violetter Kristalle.

Ausbeute: 28 mg (33% berechnet für Re).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 54.7; H, 3.9; N, 4.4%.

Ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{PRe}$ : C, 53.7; H, 3.7; N, 4.9% .

IR(KBr): 3757 (m), 3449 (m), 3059 (m), 1879 (w), 1713 (w), 1593 (w), 1551 (m), 1489 (st), 1435 (m), 1377 (m), 1323 (m), 1269 (w), 1184 (w), 1165 (w), 1096 (m), 1026 (w), 999 (w), 972 (m), 914 (w), 856 (w), 752 (m), 694 (st), 633 (m), 529 (m), 505 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.7 – 6.8 (m, 30 H, Ph).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 192.73 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): -6.44 (s, 1P), -6.65 ppm (s, 1P).

FAB<sup>+</sup>-MS:  $m/z$  832  $[\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{Ph}})]^+$ , 762  $[\text{ReO}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{Ph}})]^{3+}$ , 571  $[\text{ReOCl}_2(\text{L}^{\text{Ph}})]^+$ .

#### 4.4.3.17 $\{[\text{ReN}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\{[\text{ReO}_3\text{N}]\}_2$

a) 136 mg (0.2 mmol)  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  wurden in 10 ml Methanol gelöst und 54 mg (0.1 mmol) NaOMe in 5 ml MeOH zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für

## Experimenteller Teil

---

eine Stunde am Rückfluss erhitzt und auf ca. 3 ml eingengt. Beim Abkühlen und Lagerung bei 4 °C bildete sich  $[\{\text{ReN}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\}\{\text{ReO}_3\text{N}\}]_2 \cdot 4\text{MeOH}$  über Nacht in Form großer orangeroter Kristalle.

Ausbeute: 69 mg (75% berechnet für Re).

b) 68 mg (0.1 mmol)  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  wurden in 3 ml THF gelöst und anschließend 0.5 mmol 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden in 2.3 ml THF hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ein farbloser Niederschlag abfiltriert und die Reaktionslösung auf wenige Milliliter eingengt. Nach einer Woche bildeten sich orangerote Kristalle.

Ausbeute: 9 mg (10% berechnet für Re).

c) 22 mg (0.4 mmol)  $\text{CH}_3\text{ONa}$  wurden zu 86 mg (0.2 mmol) 3,3'-(*o*-phenylendimethylen)di(1-methylimidazolium)bromid in 5 ml MeOH gegeben. 68 mg (0.1 mmol)  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  wurden hinzugegeben und die Reaktionslösung für 1 h unter Argonatmosphäre gerührt. Der gebildete orangerote Niederschlag wurde abfiltriert und mit wenig MeOH gewaschen.

Ausbeute: 54 mg (59% für Re).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 33.4; H, 4.5; N, 3.2%.

Ber. für  $\text{C}_{52}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}_6\text{Re}_4$ : C, 33.7; H, 4.4; N, 3.0%.

IR(KBr): 3429 (m), 3051 (w), 2978 (w), 2909 (w), 1483 (w), 1431 (m), 1285 (w), 1103 (w), 1080 (m), 1049 (m), 945 (m), 895 (st), 861 (m), 822 (st), 745 (m), 694 (m), 559 (w), 490 (m) 424 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.61 – 6.81 (m, 30H, Ph), 2.4 – 1.41 ppm (m, 36 H, wegen gehinderter Rotation).

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): -0.24 (d, 2P), -23.14 ppm (tr, 1P).

FAB<sup>+</sup>-MS:  $m/z$  1726  $[\{\text{Re}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_6\}\{\text{ReO}_3\text{N}\}]_2^+$ , 1588  $[\{\text{HRe}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_5\}\{\text{ReO}_3\text{N}\}]_2^+$ , 1450  $[\{\text{Re}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4\}\{\text{ReO}_3\text{N}\}]_2^+$ , 1313  $[\{\text{HRe}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\}\{\text{ReO}_3\text{N}\}]_2^+$ , 1174  $[\{\text{Re}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\}\{\text{ReO}_3\text{N}\}]_2^+$ , 725  $[\{\text{ReN}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\}\{\text{ReO}_3\text{N}\}]^+$ .