

Metallkomplexe von Farbstoffen, XII [1] Halbsandwich-Komplexe von Ruthenium, Cobalt, Rhodium, Iridium mit Iminocarboxylaten aus 4-(4'-Nitrophenylazo)anilin (Disperse Orange 3) oder 4,4'-Diaminoazobenzol und 2-Oxocarboxylaten

Metal Complexes of Dyes, XII [1] Halbsandwich Complexes of Ruthenium, Cobalt, Rhodium, Iridium with Iminocarboxylates from 4-(4'-Nitrophenylazo)aniline (Disperse Orange 3) or 4,4'- Diaminoazobenzene and 2-Oxocarboxylates

Frank Kühlwein^[a] und Wolfgang Beck^{*[a]}

In Memory of Professor Herbert Schumann

Keywords: 4-(4'-Nitrophenylazo)aniline (Disperse Orange 3); 4,4'-Diaminoazobenzene; 2-Iminocarboxylate; p-Cymene; Ruthenium; Cobalt

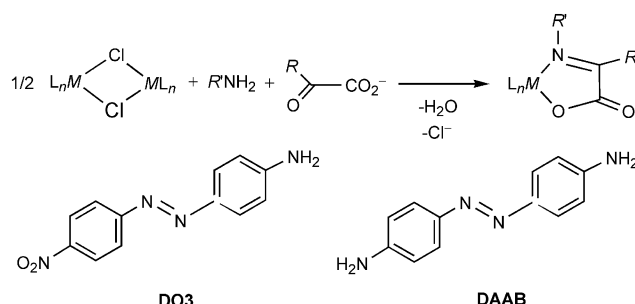
Abstract. The condensation of the amino groups of 4-(4'-nitrophenylazo)aniline or of 4,4'-diaminoazo-benzene with 2-oxocarboxylates at chlorido bridged half-sandwich complexes $[(C_5Me_5)MCl_2]_2$ ($M = Rh$,

Ir), $[(p\text{-cymene})RuCl_2]_2$ or of $[(C_5Me_5)(Co(CO)_2)]_2$ provides a convenient way to attach azodyes to a metal ion via an 2-iminocarboxylate ligand.

Einleitung

2-Iminocarboxylat-Komplexe können in einer Eintopf-Reaktion aus Amin, 2-Oxocarboxylaten und einer Metall-Verbindung erhalten werden und solche Komplexe wurden nach dieser Methode mit Cu^{II} [2] und Pd^{II} [3, 4], mit Fe^{III} [5], mit Co^{III} [6, 7], mit Halbsandwich-Komplexen von Mo^{II} [8], Ru^{II} , Co^{III} , Rh^{III} , Ir^{III} [4, 9, 10] sowie mit $[(H)(OC)(Ph_3P)_2Ru]^+$ [10] synthetisiert. Als Aminkomponenten finden α -Aminosäuren, Aminosäureester sowie aliphatische und aromatische Amine Verwendung. Mit Diaminen entstehen zweikernige Komplexe [10]. Die Reaktionen von Lanthanoid(III)-chlorid mit Tris-(2-aminoethyl)amin und 2-Oxocarboxylat führte zu oligomeren Komplexen mit neuartigen tripodalen Poly(iminocarboxylat)-Liganden [11].

Nach den Pionier-Arbeiten von Sargeson et al. [6] ist als Mechanismus für diese "Templat"-Reaktion ein intramolekularer nukleophiler Angriff des koordiniertenamins an das 2-Oxocarboxylat plausibel. Die Amin-Zwischenprodukte für die Bildung von $(H)(Cl)(Ph_3P)_2Ru[N(R)=C(R)CO_2]$ konnten isoliert werden [10].



In Fortführung unserer Arbeiten über metallorganische Komplexe von Farbstoffen [1, 12] lag es nahe, Farbstoffe mit freien Aminogruppen als Aminkomponenten einzusetzen. Hierzu wurden die Azofarbstoffe [13] 4-(4'-Aminophenylazo)anilin (Disperse Orange 3, DO3 [14]) und 4,4'-Diaminoazobenzol (DAAB) [15] sowie als metallorganische Ausgangsverbindungen die von Maitlis [16] und Bennett [17] eingeführten und für vielfältige Umsetzungen [16–18] – auch für die Synthese von metallorganischen Komplexen von Aminosäuren [18a] und verschiedenen Farbstoffen [18b] – überaus nützlichen chloridoverbrückten Halbsandwich-Komplexe ausgewählt. Arylazo-Verbindungen haben im Hinblick auf die Anwendung in der optischen Datenspeicherung und für die nichtlineare Optik (NLO) Interesse gefunden, auch solche mit Ferrocenyl-Substituenten [19]. Eine Reihe von Halbsandwich-Komplexen von

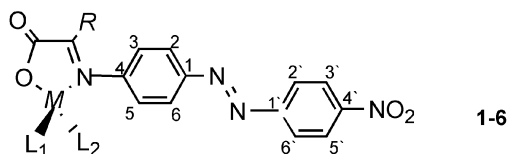
* Prof. Dr. W. Beck
E-Mail: wbe@cup.uni-muenchen.de
[a] Department Chemie
Ludwig-Maximilians-Universität
Butenandtstr. 5–13
81377 München, Germany

Ruthenium, Rhodium und Iridium mit N-koordinierten Arylazoimidazol-Chelat-Liganden wurde beschrieben [20].

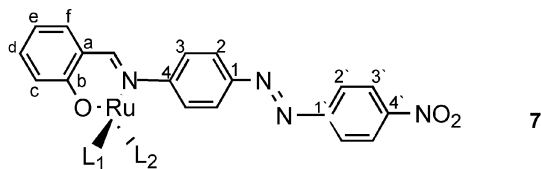
Ergebnisse und Diskussion

Synthese

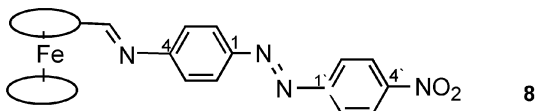
Die Komplexe **1–6**, sowie **9–16** bilden sich in einer Eintopf-Reaktion aus Metallkomplex $[(C_5Me_5)MCl_2]_2$ ($M = Rh, Ir$) [21], $[(p\text{-cymol})RuCl_2]_2$ [22] bzw. $[(C_5Me_5)Co(CO)I_2]$ [23]), Natrium-2-oxocarboxylat und Disperse Orange 3 bzw. 4,4'-Diaminoazobenzol in Methanol.



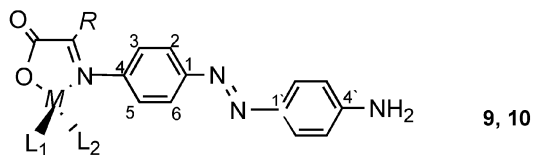
1–6



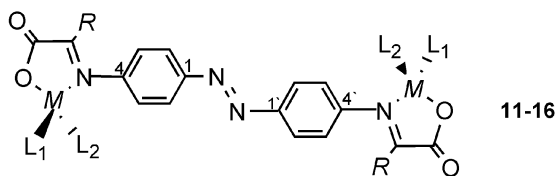
7



8



9, 10



11–16

	Metal <i>M</i>	Ligand <i>L</i> ₁	Ligand <i>L</i> ₂	<i>R</i>
1	Rh	C ₅ Me ₅	Cl	CH ₃
2	Ir	C ₅ Me ₅	Cl	CH ₃
3	Ru	<i>p</i> -Cymol	Cl	CH ₃
4	Ru	<i>p</i> -Cymol	Cl	CH ₂ CH(CH ₃) ₂
5	Ir	C ₅ Me ₅	Cl	CH ₂ CH ₃
6	Ru	<i>p</i> -Cymol	Cl	H
7	Ru	<i>p</i> -Cymol	Cl	-
9	Co	C ₅ Me ₅	I	C ₆ H ₅
10	Co	C ₅ Me ₅	I	CH ₂ CH(CH ₃) ₂
11	Ir	C ₅ Me ₅	Cl	H
12	Rh	C ₅ Me ₅	Cl	CH ₂ CH ₃
13	Ir	C ₅ Me ₅	Cl	CH ₂ CH ₃
14	Co	C ₅ Me ₅	I	CH ₂ CH(CH ₃) ₂
15	Ir	C ₅ Me ₅	Cl	CH ₃
16	Co	C ₅ Me ₅	I	CH ₂ CH ₃

Für die Herstellung von **7** wurde die Schiff-Base aus Salicylaldehyd und Disperse Orange 3 hergestellt. Die Komplexe **1–6** und **9–16** sind schwerlöslich in Methanol und können so einfach isoliert werden. Die Verbindungen **2–7**, **9–16** sind in Dichlormethan bzw. Chloroform löslich und können z.B. durch Umfällen mit *n*-Pentan gereinigt werden.

Bei den Umsetzungen mit 4,4'-Diaminoazobenzol entstehen die zweikernigen Komplexe **11–16**. Wie die C,H,N-Analysen zeigen, entsteht hier stets auch das monometallische Produkt. Die Verbindungen **10** und **14** lassen sich auch durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht voneinander trennen. Sie sind jedoch im Massenspektrum nachzuweisen (vgl. Experimenteller Teil). 4,4'-Bis(benzalimino)azobenzol (aus 4,4'-Diaminoazobenzol und Benzaldehyd) ist bekannt [24].

Die Schiff-Base **8** entsteht durch Umsetzung von Disperse Orange 3 mit Ferrocenlaldehyd und kann den ferrocenhaltigen Arylazo-Verbindungen von *Boldt* und *Kersten* [19] an die Seite gestellt werden.

Alle Komplexe enthalten ein "tetraedrisches asymmetrisches" Metallatom [25]. Bei den zweikernigen Komplexen können sich daher Diastereoisomere bilden (vgl. unten). Die meisten hier synthetisierten Komplexe enthielten nach der Aufarbeitung noch Wasser gebunden. In dieser Form unterscheiden sie sich von den wasserfreien Spezies durch bessere Löslichkeit in Chlorkohlenwasserstoffen.

NMR Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren der "freien" Farbstoffe DO3 und DAAB sind bekannt [26]. Nach der Lage der Signale hat das α-Iminocarboxylat-Metallfragment in **1–6** und **9** eindeutig Akzeptoreigenschaft, da 3-H, 5-H und C-1, -3, -4, -5 entschirmt sind. Die chemische Verschiebung der beiden orthoständigen H-Atome liegt bei den Komplexen **1–6** sowie **9** zwischen δ = 7.15 und 7.95 und damit um 1 ppm höher als bei den freien Farbstoff-Liganden.

Für die zweikernigen Komplexe **11–16** sollten zusätzlich 3', 5'-H und C-1', -3', -4', -5' entschirmt sein. **11** zeigt diesen Effekt am deutlichsten. Hier ist das Signal der *ortho*-stehenden Protonen um mehr als 1.0 ppm tieffeld verschoben. Die erwarteten Diastereoisomere von **11–16** sind durch das Auftreten von zwei ¹H-NMR-Signalen für den Cp*-Ring zu erkennen. Eine Verdoppelung des ganzen Signalsatzes ist nicht für alle Signale zu beobachten. Komplex **7** verfügt über ein erweitertes π-System an delokalisierten Elektronen und unterscheidet sich im ¹H-NMR-Spektrum von **1–6**. So ist die Entschirnung am 3-H und 5-H mit δ = 7.00 nicht so groß wie bei den entsprechenden α-Iminocarboxylat-Komplexen **1–6**. Der Imino-Salicylrest hat damit geringere Elektronenakzeptoreigenschaft.

Die chemische Verschiebung des Imino-H-Atoms von **8** ist bemerkenswert hoch, liegt aber mit δ = 8.44 im Bereich vergleichbarer 4-[4'-(N-Ferrocenylmethin)amino]phenylazo-Verbindungen [19]. Das Signal des Imino-C-Atoms zeigt eine Verschiebung von δ = 164–173 und unterscheidet sich damit deutlich von der Lage des Carbonylsignals (ca. 170–180 ppm).

In **1–7** erfahren C-3, -5 sowie C-3', -5' bei **11** durch die Substitution der Aminogruppe eine Entschirnung um ca.

10 ppm. Ebenfalls bei tieferem Feld findet man die Signale für C-1 und C-4 sowie C-1' und C-4'.

IR Spektren

Die IR-Daten von **1–13**, **15**, **16** sowie der freien Farbstoff-Liganden sind in Tabelle 1 angegeben. In den meisten Fällen können die $\nu(\text{C}=\text{N})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ Absorptionen als getrennte Banden erkannt werden. Die stets intensivere Bande bei ca. $1650\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ wird der Iminogruppe zugeordnet, die Absorption bei $1625\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ der Carboxylatgruppe. Die Lage dieser Banden stimmt exakt mit der von anderen Iminocarboxylat-Komplexen [8–10] überein.

UV/Vis Spektren

Die UV/Vis-Banden der hergestellten Farbstoff-Komplexe sowie der Ausgangsverbindungen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die längstwelligen Banden der organometallsubstituierten Azobenzole liegen im Bereich $338\text{ nm--}400\text{ nm}$ (für **1–6**) und $350\text{ nm--}400\text{ nm}$ (für **11**, **13**, **15**). Die stark hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande der Verbindungen **1–6**, **11**, **13**, **15** könnte auf die Akzeptorwirkung des α -Iminocarboxylatmetallfragments und/oder auf eine nicht mehr planare Iminomethylen-Gruppe zurückzuführen sein. Die roten Verbindungen **7** und **8** zeigen keine Hypsochromie gegenüber dem eingesetzten Farbstoff. Hier wirkt der Iminomethiniferrocenyl- bzw. Iminomethinsalicyl-Rest als mit $-\text{NH}_2$ vergleichbarer [13] Elektronendonator. Verstärkt wird dieser Effekt durch die Erweiterung des π -Systems in **7**. Die grünen Cobaltkomplexe **9** und **16** zeigen zusätzlich eine Absorption bei ca. 600 nm .

Experimenteller Teil

Die chloridoverbrückten Komplexe $[(p\text{-cymene})\text{RuCl}_2]_2$ [22], $[(\text{C}_5\text{Me})\text{MCl}_2]_2$ [21] sowie $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ [23] und 4,4'-Diaminoazobenzol [15] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Disperse Orange 3 war Handelsprodukt.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Verbindungen 1–6

Der chloridoverbrückte Metallkomplex (0.2 mmol), α -Oxocarbonsäure-Natriumsalz (0.4 mmol) und 4-(4'-Nitroazophenyl)anilin (96.8 mg, 0.4 mmol) wurden in trockenem Methanol (10 mL) 16–18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene, gefärbte Niederschlag wurde abgetrennt und mehrmals mit MeOH und schließlich mit Diethylether gewaschen. Die Verbindungen wurden 1 d bei $40\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ im Ölpumpenvakuum getrocknet.

1: Beigebraunes Pulver; in Aceton, Chloroform wenig löslich. $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{ClIrN}_4\text{O}_4\text{Rh}$ (584.9): ber. C 51.34, H 4.48, N 9.58; gef. C 51.07, H 4.55, N 9.42 %. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.51$ (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.17 (s, 3 H, N = CCH₃), 7.65 (m, 2 H, 3,5-H), 8.10 (m, $J = 9.0\text{ Hz}$, 4 H, 2,2', 6,6'-H), 8.42 (d, $J = 9.3\text{ Hz}$, 2 H, 3',5'-H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.7$ (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 19.7 (s, N = CCH₃), 94.0 und 94.1 (2s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 122.8 (s, C-3,5), 123.6 (s, C-2,6), 124.5 (s, C-3',5'), 124.7 (s, C-2', 6'), 149.0 (s, C-1), 150.1 (s, C-4), 151.1 (s, C-4'), 155.3 (s, C-1'), 169.8 (s, N=CCH₃), 176.1 (s, COO).

2: Beigebraunes Pulver; löslich in Chloroform, Dichlormethan und Aceton. $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{ClIrN}_4\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (692.2): ber. C 43.38, H 4.08, N 8.09; gef. C 43.38, H 3.95, N 7.96 %. $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.45$ (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.18 (s, 3 H, N = CCH₃), 7.20 (d, $J = 8.7\text{ Hz}$, 2 H, 3,5-H), 7.95 (m, $J = 8.9$ und 4.1 Hz , 2 H, 2,6-H), 8.12 (m, $J = 8.9$ und 4.1 Hz , 2 H, 2', 6'-H), 8.42 (m, $J = 9.0\text{ Hz}$, 2 H, 3', 5'-H). $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 8.0$ (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 19.1 (s, N=CCH₃), 85.5 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 122.7 (s, C-3,5), 123.2 (s, C-2,6), 124.0 (s, C-3', 5'), 124.4 (s, C-2', 6'), 148.7 (s, C-1), 150.0 (s, C-4), 151.2 (s, C-4'), 155.1 (s, C-1'), 172.8 (s, N=CCH₃), 174.2 (s, COO).

Tabelle 1. IR-spektroskopische Daten $/\text{cm}^{-1}$ von **1–13**, **15**, **16** sowie den freien Farbstoff-Liganden (charakteristische Banden in KBr).

	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	sonstige
DO3^{a)}	3497s, 3404s			1598vs, 1589vs, 1507vs		1637vs, $\delta(\text{N-H})$; 1338s, $\nu(\text{NO}_2)$; 1249s, $\nu(\text{C-N})$; 857s, $\delta(\text{C-H})$
1		1658vs, br 1626s		1591s	1374m	1529s, 1346s, $\nu(\text{NO}_2)$; 1228s, $\nu(\text{C-N})$; 856s, $\delta(\text{C-H})$
2		1665vs, br 1617s		1600s, 1593s	1383m	1529s, 1346s, $\nu(\text{NO}_2)$; 1231s, $\nu(\text{C-N})$; 858s, $\delta(\text{C-H})$
3		1653vs 1629m		1599s, 1498s	1387m	1520s, 1342s, $\nu(\text{NO}_2)$; 1232s, $\nu(\text{C-N})$; 859s, $\delta(\text{C-H})$
4		1659vs 1628m		1609w, 1593m	1370m	1523s, 1343s, $\nu(\text{NO}_2)$; 1225s, $\nu(\text{C-N})$; 856s, $\delta(\text{C-H})$
5		1658vs 1624m		1600s, 1595sh, 1500s	1379m	1517s, 1341s, $\nu(\text{NO}_2)$; 1229s, $\nu(\text{C-N})$; 858s, $\delta(\text{C-H})$; 288, 260s, br, $\nu(\text{Ir-Cl})$ ^{b)}
6		1659vs, br verdeckt		1607s, 1591s	1387w, 1375w	1520s, 1343s, $\nu(\text{NO}_2)$; 1220s, $\nu(\text{C-N})$; 861vs, $\delta(\text{C-H})$
7		1610vs		1587s	1361m	1522s, 1341s, $\nu(\text{NO}_2)$; 861s, $\delta(\text{C-H})$
8		1618vs		1581s, br		1518s, 1340s, $\nu(\text{NO}_2)$; 1224s, $\nu(\text{C-N})$; 856s, $\delta(\text{C-H})$
DAAB	3475s, 3455sh, 3382s, 3342s			1592vs, 1506s		1618s, $\delta(\text{N-H})$; 1575s, $\nu(\text{N=N})$; 1302vs, 1241s, $\nu(\text{C-N})$; 838s, $\delta(\text{C-H})$
9	3428s, 3329s	1658vs, br 1625s		1599s, 1505s	1397s	1568w, $\nu(\text{N=N})$; 1298s, 1260s, $\nu(\text{C-N})$; 854m, $\delta(\text{C-H})$
11		1660vs, br verdeckt		1600s	1381m, 1342s	1296s, 1272m, $\nu(\text{C-N})$; 859s, $\delta(\text{C-H})$; 288s, br, $\nu(\text{Ir-Cl})$ ^{b)}
12		1649vs, verdeckt		1599s, 1506w	1377w, 1352w	1223w, $\nu(\text{C-N})$; 874s, $\delta(\text{C-H})$; 273s, br, $\nu(\text{Rh-Cl})$
13		1658vs, br 1624s		1597s	1381w, 1348w	1260m, 1227m, $\nu(\text{C-N})$; 876m, $\delta(\text{C-H})$; 284s, br, $\nu(\text{Ir-Cl})$
15		1662vs, br 1629sh		1598s, 1505w	1382w, 1344w	1231m, $\nu(\text{C-N})$; 877s, $\delta(\text{C-H})$; 283, 267s, br, $\nu(\text{Ir-Cl})$
16		1663vs, br 1622s		1599s, 1505w	1375m, 1356w	1260w, 1223m, $\nu(\text{C-N})$; 874m, $\delta(\text{C-H})$; 378s, $\nu(\text{Co-I})$

a) vgl. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3480\text{ cm}^{-1}$ (NH), 3390 (NH), 1620 (CN), 1420 (NN), 1320 (CN), 1120 (CN) [27]. b) In Polyethylen

Tabelle 2. UV/Vis-spektroskopische Daten von **1–9**, **11**, **13**, **15**, **16** sowie den freien Farbstoffliganden.

	Farbe	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ /nm (log ϵ)
DO3	orange	EtOH	444(4.36), 277(3.98) [27]
		C ₂ H ₄ Cl ₂	426(4.31), 273(3.95) [27]
1	gelborange	CHCl ₃	345(4.03), 330(4.05)
2	gelborange	CHCl ₃	342(3.60)
3	gelborange	CHCl ₃	338(3.27)
4	braungelb	CH ₂ Cl ₂	342(3.20)
5	gelb	CHCl ₃	402(3.03)
6	gelb	DMF	392(3.55)
7	rot	CH ₂ Cl ₂	475(3.87), 331(4.45)
8	rot	DMF	452(3.51), 400(3.50)
DAAB	orange	95 % EtOH	440sh, 400 [13b,28], 397 [29]
9	olivgrün	CH ₂ Cl ₂	600(3.26), 401(4.48), 302(4.42)
11	gelb	CHCl ₃	350(4.51), 240(4.24)
13	gelborange	CH ₂ Cl ₂	356(4.47)
15	gelborange	CH ₂ Cl ₂	354(4.33)
16	olivgrün	CH ₂ Cl ₂	604(3.47), 360(4.48), 334(4.47), 294(4.58)

3: Zusätzlich: Umfällen aus Dichlormethan / *n*-Pentan.

Hellbraunes Pulver; wenig löslich in Chloroform, gut in Dichlormethan. C₂₅H₂₅ClN₄O₄Ru·1.5H₂O (609.0): ber. C 49.31, H 4.63, N 9.20; gef. C 49.02, H 4.47, N 9.14 %. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (d, J = 6.8 Hz, 3 H, ArCH(CH₃)₂), 1.24 (d, J = 6.8, 3 H, ArCH(CH₃)₂), 2.10 (s, 3 H, ArCH₃), 2.16 (s, 3 H, N=CCH₃), 2.63 (sept, 1 H, ArCH(CH₃)₂), 4.99–5.37 (m, 4 H, Ar-H), 7.63 (m, 2 H, 3,5-H), 8.13 (m, J = 9.0 Hz, 4 H, 2,2', 6,6'-H), 8.43 (d, J = 9.2 Hz, 2 H, 3', 5'-H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 18.3 (s, ArCH₃), 19.1 (s, N=CCH₃), 22.0 und 22.3 (2s, ArCH(CH₃)₂), 30.7 (s, ArCH(CH₃)₂), 81.5/82.8/97.2/103.4 (4s, CH₃C₆H₄CH(CH₃)₂), 123.6–124.8 (4s, C-3,5,2,6,3',5',2',6'), 148.9–155.3 (4s, C-1,4,1',4'), 169.9 (s, N=CCH₃), 174.1 (s, COO).

4: Statt Waschen mit Methanol und Ethylether wurde aus Dichlormethan/*n*-Pentan umgefällt.

Beigebraunes Pulver; gut löslich in Chloroform, Dichlormethan und THF. C₂₈H₃₁ClN₄O₄Ru (624.1): ber. C 53.89, H 4.97, N 8.97; gef. C 53.89, H 5.01, N 8.89 %. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 0.75 (d, J = 6.5 Hz, 3 H, CH₂CH(CH₃)₂), 0.84 (d, J = 6.5 Hz, 3 H, CH₂CH(CH₃)₂), 1.21 (d, J = 6.9 Hz, 3 H, ArCH(CH₃)₂), 1.24 (d, J = 6.9 Hz, 3 H, ArCH(CH₃)₂), 2.09 (s, 3 H, ArCH₃), 2.18 (m, J = 6.9 Hz, 1 H, N=CCH₂CH(CH₃)₂), 2.24 (m, J = 6.9 Hz, 1 H, N=CCH₂CH(CH₃)₂), 2.56 (m, J = 6.1 Hz, 1 H, N=CCH₂CH(CH₃)₂), 2.73 (sept, 1 H, ArCH(CH₃)₂), 4.84 (d, J = 5.7 Hz, 1 H, Ar-H), 5.28 (d, J = 5.6 Hz, 1 H, Ar-H), 5.33 (m, 2 H, Ar-H), 7.93 (d, J = 7.3 Hz, 2 H, 3,5-H), 8.11 (m, J = 7.1 Hz, 2 H, 2,6-H), 8.14 (m, J = 7.1 Hz, 2 H, 2', 6'-H), 8.44 (m, J = 7.1 Hz, 2 H, 3', 5'-H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 18.2 (s, ArCH₃), 21.8/22.3 (2s, ArCH(CH₃)₂), 22.4/23.0 (2s, CH₂CH(CH₃)₂), 27.5 (s, CH₂CH(CH₃)₂), 30.6 (s, CH₂CH(CH₃)₂), 40.3 (s, ArCH(CH₃)₂), 81.0/81.9/82.1/83.0/97.1/103.7 (6s, CH₃C₆H₄CH(CH₃)₂), 123.6 und 124.8 (2s, C-3,5,2,6,3', 5', 2', 6'), 149.1/151.2/153.0/155.4 (4s, C-1,4,1',4'), 170.8 (s, C=N), 178.3 (s, COO).

5: Zusätzlich: Umfällen aus Chloroform/*n*-Pentan

Beigebraunes Pulver; löslich in Chloroform, Dichlormethan. C₂₆H₂₈ClIrN₄O₄·0.5CHCl₃ (747.9): ber. C 42.55, H 3.84, N 7.49; gef. C 42.28, H 3.97, N 8.03 %. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.04 (t, J = 7.5 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 1.46 (s, 15 H, C₅(CH₃)₅), 2.48 (m, J = 7.7 und 7.3 Hz, 1 H, N = CCH₂CH₃), 2.63 (m, J = 7.7 und 7.3 Hz, 1 H, N = CCH₂CH₃), 7.17 (d, J = 8.7 Hz, 2 H, 3,5-H), 7.95 (d, J = 8.7 Hz, 1 H, Ar-H), 8.01 (d, J = 9.2 Hz, 1 H, Ar-H), 8.11 (m, 2 H, Ar-H), 8.37 (d, J = 9.0 Hz,

1 H, Ar-H), 8.42 (d, J = 9.0 Hz, 1 H, Ar-H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 8.7 (s, C₅(CH₃)₅), 8.9 (s, N = CCH₂CH₃), 25.5 und 25.8 (2s, N = CCH₂CH₃), 85.9 (s, C₅(CH₃)₅), 123.6 und 124.8 (2s, C-3,5,2,6,3',5',2',6'), 150.2 und 151.3 (2s, C-1,4,4',1'), 172.8 (s, C=N), COO wird nicht beobachtet.

6: Goldorangerfarbene Nadeln aus Dichlormethan. C₂₄H₂₃ClN₄O₄Ru (568.0): ber. C 50.75, H 4.08, N 9.86; gef. C 50.17, H 3.94, N 9.36 %. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (d, J = 6.8 Hz, 6 H, ArCH(CH₃)₂), 2.10 (s, 3 H, ArCH₃), 2.66 (sept, J = 6.8 Hz, 1 H, ArCH(CH₃)₂), 5.20–5.80 (m, 4 H, Ar-H), 7.78 (s, 1 H, CH=N), 7.95 (m, 2 H, 3,5-H), 8.13 (m, J = 8.8 Hz, 4 H, 2,2',6,6'-H), 8.45 (m, 2 H, 3',5'-H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 18.6 (s, ArCH₃), 22.1 und 22.3 (2s, ArCH(CH₃)₂), 31.0 (s, ArCH(CH₃)₂), 81.2/81.6/82.1/83.1/98.7/104.0 (6s, CH₃C₆H₄CH(CH₃)₂), 123.0 (s, C-3,5), 123.7/124.6/124.8 (3s, C-2,2',3',5',6,6'), 149.2 (s, C-1), 152.0 (s, C-4), 153.0 (s, C-4'), 155.2 (s, C-1'), 164.9 (s, C=N), 170.8 (s, COO).

o-(OH)C₆H₄CH=N(C₆H₄N=NC₆H₄NO₂): 4-(4'-Nitroazophenyl)anilin (1.45 g, 6 mmol) und Salicylaldehyd (0.53 mL, 5 mmol) wurden zusammen mit Magnesiumsulfat (3 g) in trockenem Chloroform (50 mL) unter Rückfluss erhitzt. Nach 2 d wurde der Ansatz filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dabei fiel die freie Schiffbase aus. Die Fällung wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen und anschließend getrocknet. Hellorangerfarbendes Pulver, das nicht weiter gereinigt und für die Komplexbildung eingesetzt wurde. C₁₉H₁₄N₄O₃ (346.3): ber. C 65.89, H 4.08, N 16.17; ber. C 62.62, H 4.17, N 15.0 %. IR (KBr): ν = 1616 (C=N), 1590, 1565 (ν NO₂), 1521, 1488, 1342 (ν NO₂), 861 cm⁻¹. UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 405 nm (4.30).

7: o-(OH)C₆H₄CH=N(C₆H₄N=NC₆H₄NO₂) (207 mg, 0.6 mmol) wurde in Dichlormethan (20 mL) aufgenommen. Bei Zugabe von Natriummethanolat (0.65 mmol) in Methanol verfärbte sich der Ansatz nach dunkelrot. Diese Farbe blieb erhalten, nachdem [η⁶-p-CymolRuCl₂]₂ (183 mg, 0.3 mmol) zugefügt wurde. Die Reaktion war nach 3 h beendet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und es wurde an einer kurzen Säule mit Kieselgel als stationäre Phase chromatographiert (Laufmittel: THF). Das rote Eluat wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und getrocknet. Rotes Pulver. C₂₉H₂₇ClN₄O₃Ru (616.1): ber. C 56.53, H 4.42, N 9.09; ber. C 56.48, H 4.54, N 8.97 %. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.14 (d, J = 6.6 Hz, 3 H, ArCH(CH₃)₂), 1.20 (d, J = 6.8 Hz, 3 H, ArCH(CH₃)₂), 2.17 (s, 3 H, ArCH₃), 2.68 (sept, J = 6.8 Hz, 1 H, ArCH(CH₃)₂), 4.31 (d, J = 5.8 Hz, 2 H, Ar-H), 5.03 (d, J = 5.4 Hz, 2 H, Ar-H), 6.43 (m, J = 7.6 Hz, 2

H, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}=\text{N}$), 7.00 (m, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 3,5-H), 7.18 (m, 2 H, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}=\text{N}$), 7.80 (s, 1 H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.91–8.13 (m, 4 H, 2,2',6,6'-H), 8.42 (m, $J = 9.0$ Hz, 2 H, 3',5'-H). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 18.6$ (s, ArCH_3), 21.7 und 22.7 (2s, $\text{ArCH}(\text{CH}_3)_2$), 30.4 (s, $\text{ArCH}(\text{CH}_3)_2$), 80.2/83.3/86.6/98.3/101.6 (5s, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 114.4 (s, C-c(ortho)), 118.0 (s, C-e (para)), 122.8–124.9 (5s, C-3,5,2,2',3',5',6,6'), 128.2 (s, C-a), 135.4 (s, C-f), 135.9 (s, C-d), 148.8 (s, C-1), 150.6 (s, C-4), 155.5 (s, C-4'), 161.2 (s, C-1'), 164.1 (s, C-O), 165.6 (s, C=N).

8: 4-(4'-Nitroazophenyl)anilin (242 mg, 1.0 mmol), Ferrocenaledehyd (214 mg, 1.0 mmol), Magnesiumsulfat (3–4 g) und *p*-Toluolsulfonsäure (1 Spatelspitze) wurden in trockenem Chloroform (10 mL) unter Rückfluss erhitzt. Nach 3 h wurde der Ansatz abgekühlt und filtriert, das rote Filtrat eingeeengt und anschließend wurde mit *n*-Pentan versetzt. Die Fällung wurde abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Grauviolettes Pulver, in Chloroform zersetzlich. $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{FeN}_4\text{O}_2$ (438.2): ber. C 63.03, H 4.14, N 12.78; gef. C 62.30, H 4.44, N 12.43 %. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 4.28$ (s, 5 H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$), 4.56 (m, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Fe}$), 4.84 (m, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Fe}$), 8.02 (d, $J = 9.3$ Hz, 4 H, Ar-H), 8.39 (d, $J = 9.0$ Hz, 4 H, Ar-H), 8.44 (s, 1 H, $\text{CH}=\text{N}$). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 69.7$ (s, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$), 73.1 (s, C-C=N), 162.7 (s, $\text{CH}=\text{N}$).

Allgemeine Synthesevorschrift für 9–16

4,4'-Diaminoazobenzol (85 mg, 0.4 mmol), α -Ketocarbonsäure-Natriumsalz (0.8 mmol) und der chloridoverbrückter Metallkomplex (0.4 mmol bzw. 0.8 mmol $[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2]$) wurden 16–18 h in trockenem Methanol (10 mL) bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Schiffbasekomplex wurde – wenn nicht anders angegeben – abgetrennt und mit Methanol und schließlich Ethylether gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet.

9: Man erhielt **9** in Form grüner Nadeln durch Eindiffundieren von Petrolether in die Chloroform-Lösung. $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{CoIN}_4\text{O}_2$ (664.4): ber. C 54.23, H 4.55, N 8.43; gef. C 53.97, H 4.29, N 7.91 %. ^1H NMR (CDCl_3 / $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.44$ (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 6.73 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, 3',5'-H), 7.05–7.25 (m, 4 H, 2,3,5,6-H), 7.72 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H, 2',6'-H).

10 und 14: Durch mehrmaliges Umfällen mit Petrolether aus Chloroform wurde ein grünes, kristallines Pulver erhalten. **10:** $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{CoIN}_4\text{O}_2$ (644.4): ber. C 52.19, H 5.32, N 8.69, Co 9.14 %; **14:** $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{Co}_2\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_4$ (1076.6): ber. C 49.09, H 5.24, N 5.20, Co 10.94; gef. C 49.78, H 5.26, N 7.15, Co 8.30 %. IR (KBr): $\nu = 3412$ s, 3326 (s, N-H), 1657 (vs, br, C=N), 1599 s, 1572 (N=N), 1507 (s, C=C), 1398 m, 1374 (s, C-O), 1278 sh, 1239 m, 1221 (m, C-N), 844 (m, C-H). FAB-MS, m/z : 1077.0 [M (**14**)], 949.1 [M –I], 645.2 [M (**10**)], 517.2 [M (**10**)–I], 321.0 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Co}$] cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 0.57$ (t, $J = 6.1$ Hz, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.73 (t, $J = 6.1$ Hz, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.40 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.43 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.87 (m, $J = 6.9$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.37 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.63 (m, $J = 6.1$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.80 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H, Ar-H), 7.88 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H, Ar-H), 8.04 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, Ar-H), 8.22 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H, Ar-H). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 10.20/10.25$ (2s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 22.5/23.1 (2s, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.4/27.5 (2s, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 40.6/40.7 (2s, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 114.7/125.5/150.5/151.7 (Ar-C).

11: Die erhaltene, mit Methanol gewaschene feste Substanz wurde mit viel Dichlormethan aufgenommen, Ungelöstes wurde abgetrennt und anschließend wurde die Lösung eingeeengt. Nach Übersichten mit Ethylether fiel **11** als feines orangefarbenes Pulver aus. Verbindung **11** löste sich als Hydrat im Gegensatz zur wasserfreien Form gut in den

üblichen, chlorierten Kohlenwasserstoffen und ist stabil bis 280 °C. $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1066.1): ber. C 40.56, H 3.97, N 5.25; gef. C 40.07, H 4.27, N 5.21 %. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.54$ (s, 30 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 7.77 (d, $J = 8.6$ Hz, 4 H, 3,5,3',5'-H), 8.09 (d, 8.4 Hz, 4 H, 2,6,2',6'-H), 8.25 (s, 2 H, $\text{CH} = \text{N}$). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 8.7$ (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 86.3 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).

12: Die erhaltene, mit Methanol gewaschene feste Substanz wurde mit Dichlormethan aufgenommen, Ungelöstes wurde abgetrennt und anschließend wurde die Lösung eingeeengt. Nach Übersichten mit Diethylether fiel **12** bei –20 °C als feines orangefarbenes Pulver aus. ^1H NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CDCl}_3$): $\delta = 0.85$ (m, 6 H, CH_2CH_3), 1.38 und 1.40 (2s, 30 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Rh}_2$ (925.5): ber. C 51.91, H 5.22, N 6.05; gef. C 51.65, H 4.60, N 6.57 %.

13: Die erhaltene, mit Methanol gewaschene feste Substanz wurde mit Dichlormethan extrahiert und die erhaltene Lösung im Vak. eingeeengt. Dabei fiel **13** als feines orangefarbenes Pulver aus. $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_4$ (1104.2): ber. C 43.51, H 4.38, N 5.07; gef. C 40.85, H 4.38, N 5.06 %. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 0.81$ (m, $J = 7.2$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.04 (m, $J = 7.5$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.40 und 1.41 (2s, 30 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.42 (m, $J = 7.5$ Hz, 2 H, $\text{N}=\text{CCH}_2\text{CH}_3$), 2.55 (m, $J = 7.6$ Hz, 2 H, $\text{N}=\text{CCH}_2\text{CH}_3$). ^1H NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.63$ (s, 30 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 6.62 (d, $J = 8.7$ Hz, 4 H, 3,5,3',5'-H), 7.52 (d, $J = 8.7$ Hz, 4 H, 2,6,2',6'-H).

15: Die erhaltene, mit Methanol gewaschene feste Substanz wurde mit Dichlormethan aufgenommen und die erhaltene Lösung wurde filtriert und eingeeengt. Mit *n*-Pentan konnte **15** als feines orangegelbes Pulver ausgefällt werden. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.47$ und 1.48 (2s, 30 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.22 und 2.24 (2s, 6 H, $\text{N}=\text{CCH}_3$). $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1112.2): ber. C 41.04, H 4.35, N 5.04; gef. C 40.28, H 4.30, N 5.08 %.

16: Die erhaltene, mit Methanol gewaschene feste Substanz wurde mit Chloroform aufgenommen, filtriert und die erhaltene Lösung wurde mit *n*-Hexan versetzt. Durch mehrmaliges Umfällen mit Chloroform/*n*-Hexan bzw. *n*-Pentan konnte **16** als feines, grünes Pulver ausgefällt werden. Waschen mit THF verbesserte die Analyse. $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_4$ (1021.5): ber. C 47.03, H 4.74, N 5.48, Co 11.54; gef. C 47.35, H 4.78, N 6.24, Co 8.6 %. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 0.86$ (t, $J = 7.6$ Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.42 und 1.44 (2s, 30 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.43 (m, $J = 7.5$ Hz, 2 H, $\text{N}=\text{CCH}_2\text{CH}_3$), 2.55 (m, $J = 7.5$ Hz, 2 H, $\text{N}=\text{CCH}_2\text{CH}_3$), 6.78 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H, Ar-H), 7.87 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, Ar-H), 8.04 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H, Ar-H), 8.20 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H, Ar-H).

Zum Vergleich sind im folgenden die NMR-Daten der freien Farbstoffe angegeben

Disperse Orange 3(4-(4'-Nitrophenylazo)anilin): ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 113.6$ (C-3,3',5,5'), 123.9 (C-2,2',6,6'), 143.3 (C-1,1'), 151.1 (C-NH₂). ^1H NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 6.53$ (s, 2 H, ArNH_2), 6.72 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, 3,5-H), 7.76 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, 2,6-H), 7.91 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H, 2',6'-H), 8.36 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H, 3',5'-H). ^1H NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CDCl}_3$ [27]): $\delta = 5.24$ (s, 2 H, ArNH_2), 6.77 (d, $J = 8.75$ Hz, 2 H, 3,5-H), 7.82 (d, $J = 8.75$ Hz, 2 H, 2,6-H), 7.91 (d, $J = 9.0$ Hz, 2 H, 2',6'-H), 8.33 (d, $J = 9.0$ Hz, 2 H, 3',5'-H). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 113.6$ (C-3,5), 122.4 (C-2,6), 125.0 und 126.6 (2s, C-2',3',5',6'), 143.2 (C-1), 146.8 (C-NH₂), 154.6 (C-NO₂), 156.4 (C-1'). – 4,4'-Diaminoazobenzol: ^1H NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 5.73$ (s, 4 H, ArNH_2), 6.65 (d, $J = 8.5$ Hz, 4 H, 3,5,3',5'-H), 7.56 (d, $J = 8.7$ Hz, 4 H, 2,6,2',6'-H).

Danksagung

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Literatur

- [1] XI. Mitteilung: F. Kühlwein, R. Gompfer, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 7.
- [2] A. Nakahara, H. Yamamoto, H. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, 37, 1137; Y. Nakao, K. Sakurai, A. Nakahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, 38, 687; Y. Nakao, K. Sakurai, A. Nakahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, 39, 1471.
- [3] H. Yoneda, Y. Morimoto, Y. Nakao, A. Nakahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, 41, 255.
- [4] R. Krämer, H. Wanjek, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2421.
- [5] P. Krumholz, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, 1, 27.
- [6] J. M. Harrowfield, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2634; B. T. Golding, J. M. Harrowfield, G. B. Robertson, A. M. Sargeson, P. O. Whimp, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3691; J. M. Harrowfield, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1514; P. J. Lawson, M. G. McCarthy, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6710; J. M. Harrowfield, A. M. Sargeson, P. O. Whimp, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1792; K. J. Droh, J. M. Harrowfield, S. J. McNiven, A. M. Sargeson, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1993**, 46, 1557.
- [7] E. F. Birse, P. A. Williams, R. S. Vagg, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 148, 57; E. F. Birse, P. A. Williams, F. S. Stephens, R. S. Vagg, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 148, 63.
- [8] W. Beck, W. Petri, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 127, C40; J. Meder, W. Petri, W. Beck, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 827.
- [9] R. Lampeka, R. Bergs, R. Krämer, K. Polborn, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 225; R. Bergs, R. Lampeka, Ch. Robl, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 483.
- [10] K. Severin, R. Bergs, M. Maurus, S. Mihan, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 265.
- [11] A. J. Blake, D. M. J. Doble, W.-S. Li, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3655.
- [12] A. Lenz, Ch. Schmidt, A. Lehmann, B. Wagner, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 474; W. Beck, Ch. Schmidt, R. Wienold, M. Steimann, B. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1529.
- [13] a) Siehe z. B.: H. Zollinger, *Color Chemistry*, 3rd. Ed., Helvetica Chimica Acta, Wiley-VCH, Zürich **2003**;
- [14] CAS Number 730–40–5. Colour Index Number 11005.
- [15] a) P. Santurri, F. Robbins, R. Stubbings, *Organic Syntheses Collective, Vol. 5*, Wiley, New York, **1973**, p. 341; b) P. F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*, Springer, Berlin **1983**, p. 127.
- [16] P. M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 301; R. P. Hughes, G. L. Leigh, R. L. Richards in: *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Vol. 5, p. 367, p. 603, Pergamon, Oxford **1982**; P. R. Sharp, J. D. Atwood in: *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Vol. 8, p. 175, p. 385, Elsevier, Oxford **1995**; E. Peris, P. Lahuerta, M. Peruzzini, C. Bianchini, L. Gonsalvi, in: *Comprehensive Organometallic Chemistry III* (Eds.: D. M. Mingos, R. H. Crabtree), Vol. 7, p. 145, p. 362, Elsevier, Amsterdam **2007**.
- [17] M. A. Bennett, M. I. Bruce, T. W. Matheson, in: *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Vol. 4, p. 796, Pergamon, Oxford **1982**; M. A. Bennett, in: *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Vol. 7, p. 549, Pergamon, Oxford **1995**; J. G. Gimeno, V. Cadierno, P. Crochet, in: *Comprehensive Organometallic Chemistry III* (Eds.: D. M. Mingos, R. H. Crabtree), Vol. 8, p. 516, Elsevier, Amsterdam **2007**.
- [18] a) K. Severin, R. Bergs, W. Beck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1634; Th. Hauck, K. Sünkel, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2305, dort zitierte Literatur; b) F. Kühlwein, K. Polborn, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1211; F. Kühlwein, K. Polborn, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1931; c) K. Severin, *Chem. Commun.* **2006**, 3859; G.-L. Wang, Y.-J. Lin, H. Berke, G.-X. Jin, *Inorg. Chem.* **2010**, published online und dort zitierte Literatur.
- [19] H. Kersten, P. Boldt, *J. Chem. Res. Synopses* **1994**, 366; H. Kersten, P. Boldt, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 129.
- [20] P. Govindaswamy, Y. A. Mozharivskiy, M. R. Kollipara, *Polyhedron* **2007**, 26, 5039; P. Govindaswamy, P. J. Carroll, C. Sinha, M. R. Kollipara, *J. Coord. Chem.* **2007**, 60, 97; P. Govindaswamy, C. Sinha, M. R. Kollipara, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3465.
- [21] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.* **1992**, 29, 228.
- [22] M. A. Bennett, T. N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 74.
- [23] S. A. Frith, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **1985**, 23, 15; S. A. Frith, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 273.
- [24] J. Gopal, M. Srinivasan, *J. Polym. Science A* **1986**, 24, 2789.
- [25] H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 151; H. Brunner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1194; H. Brunner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 905.
- [26] L. Skulski, J. Klepe, *Bull. Acad. Pol. Sciences* **1973**, 21, 859; L. Skulski, W. Waclawek, A. Szurowska, *Bull. Akad. Pol. Sciences* **1970**, 20, 463.
- [27] L. Havlik, C. Csunderlik, A. Toth, R. Bacaloglu, *Rev. Roumaine Chim.* **1983**, 28, 903.
- [28] W. R. Brode, I. L. Seldin, P. E. Spoerri, G. M. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2762.
- [29] K. Ueno, S. Akiyoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3667.

Eingegangen: 8. April 2010
Online veröffentlicht: 23. Juni 2010