

Mononucleare Oxalamidinkomplexe von Kupfer(I), Palladium(II) und Ruthenium(II) durch gekoppelte Kation-/Anionkoordination

Lars Böttcher, Alexander Scholz, Dirk Walther*, Nancy Weisbach und Helmar Görls

Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juni 2003.

Professor Bernt Krebs zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Oxalamidine $R^1N=C(NHR^2)-C(=NHR^2)=NR^1$ (H_2A : $R^1 = R^2 = p\text{-tolyl}$; H_2B : $R^1 = R^2 = \text{mesityl}$) reagieren mit $[Cu(CH_3CN)_4](BF_4)/PPh_3$ unter Bildung der Einkernkomplexe $\{[(Ph_3P)_2Cu]AH_2(F_4B)\}$ (**1**) und $\{[(Ph_3P)Cu]BH_2(F_4B)\}$ (**2**). Die Kristallstrukturanalysen von Einkristallen zeigen, dass Cu^I an die 1,4-Diazadieneinheit koordiniert ist, während Tetrafluoroborat über Wasserstoffbrücken an die 1,2-Diamineinheit gebunden ist („gekoppelte Kation-/Anionkoordination“). $[(allyl)PdCl_2]$ reagiert mit H_2A

zum Allylkomplex $[(allyl)PdAH_2 \cdots Cl_2(allyl)Pd]$ (**3**). Mit H_2B wird die analoge Verbindung **4** gebildet. In diesen Komplexen ist das $(allyl)Pd^+$ -Fragment an den 1,4-Diazadienteil des neutralen Oxalamidinliganden koordiniert und das Anion $[allylPdCl_2]^-$ über Wasserstoffbrücken an der gegenüberliegenden 1,2-Diaminseite gebunden. Durch analoge gekoppelte Kation-/Anionkoordination lassen sich auch Ru^{II} -Komplexe, z. B. $[(p\text{-Cymol})Ru(Cl)CH_2 \cdots Cl]$ (**6**) und $[(4,4',4''\text{-tri-}t\text{-butyl-terpyridin})(Cl)RuAH_2 \cdots Cl]$ (**9**) herstellen.

Mononuclear Complexes of Copper(I), Palladium(II), and Ruthenium(II) with Oxalic Amidine-Type Ligands by Coupled Cation-/Anion coordination

Abstract. Oxalamidines $R^1N=C(NHR^2)-C(=NHR^2)=NR^1$ (H_2A : $R^1 = R^2 = p\text{-tolyl}$; H_2B : $R^1 = R^2 = \text{mesityl}$) react with $[Cu(CH_3CN)_4](BF_4)/PPh_3$ to form the mononuclear complexes $\{[(Ph_3P)_2Cu]AH_2(F_4B)\}$ (**1**) and $\{[(Ph_3P)Cu]BH_2(F_4B)\}$ (**2**). X-ray diffraction measurements of single crystals show that Cu^I is coordinated at the 1,4-diazadiene unit. Tetrafluoroborate is bonded at the 1,2-diamine unit via hydrogen bonds („coupled cation-/anion coordination“). $[(allyl)PdCl_2]$ reacts with H_2A to form the allyl complex

$[(allyl)PdAH_2 \cdots Cl_2(allyl)Pd]$ (**3**). With H_2B the analogous compound **4** is formed. In these complexes the $(allyl)Pd^+$ -fragment is coordinated at the 1,4-diazadiene part of the neutral oxalic amidine ligand. In addition, $[allylPdCl_2]^-$ coordinates at the 1,2-diamine site. By analogous coupled cation-/anion coordination some Ru^{II} complexes, e. g. $[(p\text{-cymol})Ru(Cl)CH_2 \cdots Cl]$ (**6**), and $[(4,4',4''\text{-tri-}t\text{-butyl-terpyridin})(Cl)RuAH_2 \cdots Cl]$ (**9**) can be prepared.

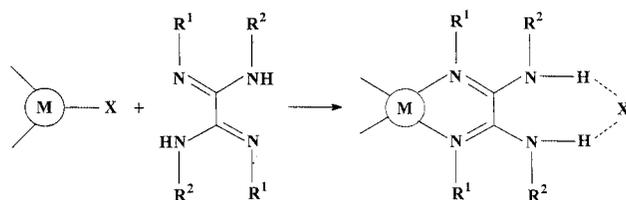
Keywords: Copper; Ruthenium; Palladium; Hydrogen bonds

Einleitung

Oxalamidine sind, wie sich in jüngster Zeit gezeigt hat, vielseitig verwendbare und flexible Chelatliganden, die als Neutralliganden oder als dianionische Liganden mono-, bi- oder oligonucleare Metallverbindungen bilden können [1–11]. Dabei hängt es in sehr subtiler Weise sowohl von der Natur der zur Koordination angebotenen Metallfragmente als auch von den sterischen Ansprüchen der N-Substituenten am Oxalamidinliganden ab, welcher Verbindungstyp entsteht.

Die Bildung von *mononuclearen* Komplexen mit Oxalamidinen als Neutralliganden wird begünstigt, wenn man eine Metallverbindung $[L_nMX_m]$ durch „gekoppelte Kation-/Anionkoordination“ mit dem Chelatliganden reagie-

ren lässt [12]. Dabei wird ein positiv geladenes Metallkomplexfragment an den 1,4-Diazadienteil koordiniert, während ein Anion über Wasserstoffbrückenbindungen an der gegenüberliegenden 1,2-Diaminseite gebunden wird (Schema 1). Auf diese Weise werden Kontaktionenpaare erzeugt, in denen der Diaminteil wirksam geschützt ist, so dass z.B. die Bildung von Koordinationspolymeren erschwert wird. Auch die untypisch guten Löslichkeiten vieler dieser Verbindungen in organischen Lösungsmitteln gehen auf die besondere Art der Bindung des Anions zurück. Die entstandenen „Metalloliganden“ lassen sich zum Aufbau von Heterobi- oder Oligometallverbindungen einsetzen.



Schema 1 Allgemeine Reaktionsgleichung zur Kation-/Anionkoordination

* Prof. D. Walther
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Jena, August-Bebel-Straße 2
D-07743 Jena
Fax: (+49) (0)3641 948102
e-mail: cdw@rz.uni-jena.de

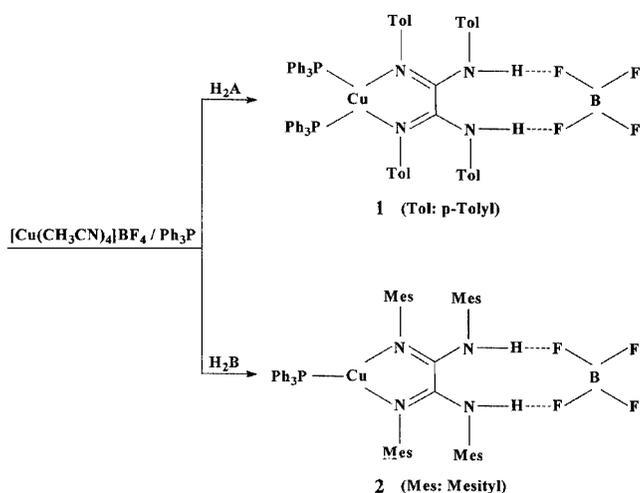
Das den Oxalamidinen strukturell ähnliche Bibenzimidazol kann in analoger Weise zu Einkernkomplexen mit über Wasserstoffbrücken gebundenen Anionen reagieren [13–19]; in vielen Fällen werden dabei aber polymere Netzwerke gebildet [20–23]. Unlängst haben wir gefunden, dass auch komplexere Einheiten erhältlich sind, z. B. supramolekulare Kombinationen zwischen der $[(\text{bipy})_2\text{Ru}(\text{bibenzimidazol})]^{2+}$ - und der $[(\text{OOC-bipy})(\text{bipy})_2\text{Os}]^+$ -Einheit, in der nach Lichtanregung des Ru-Atoms ein wirkungsvoller Energietransfer zum Os-Atom über eine lange Distanz stattfindet [24].

Bisher ist das Prinzip der „gekoppelten Kation-/Anionkoordination“ nur für die Synthese weniger mononuclearer Komplexe mit Oxalamidinen eingesetzt worden, in denen „1,4-diazadienophile“ Metallkomplexfragmente mit Eisen(II) und Ruthenium(II) als Zentralatomen verwendet wurden. In Fortsetzung dieser Arbeiten berichten wir hier über Synthesen, Eigenschaften und Strukturen von Komplexen mit Cu^I , Pd^{II} und Ru^{II} und zeigen, dass das Reaktionsprinzip verallgemeinerbar ist und nicht nur zahlreiche Metallkomplexfragmente, sondern auch ganz unterschiedliche Anionen, einschließlich des schwach koordinierenden Tetrafluorborats und des Allyldichloropalladats(II) an der 1,2-Diaminseite des neutralen Oxalamidinliganden über Wasserstoffbrücken koordiniert werden können.

Ergebnisse und Diskussion

Einkernkomplexe des $\text{Cu}(I)$ mit H_2A und H_2B als 1,4-Diazadien-Typ-Liganden

Tetra(*p*-tolyl)-oxalamidin (H_2A) reagiert mit Tetra(acetonitril)-kupfer(I)tetrafluorborat und zwei Äquivalenten PPh_3 in glatter Reaktion zum mononuclearen Komplex **1**, der als gelbes Pulver isoliert wurde (Schema 2).



Schema 2 Bildung der Cu-Komplexe **1** und **2**

Im ESI-Massenspektrum von **1** findet man bei $m/z = 1017$ den Peak höchster Masse, der dem berechneten Molekülkation nach Abspaltung einer Methylgruppe entspricht.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CD_2Cl_2) werden alle erwarteten Signale in den entsprechenden Intensitäten gefunden. Die aromatischen Protonen der 4-Tolylringe des Liganden treten als vier Dubletts eines $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystems bei $\delta = 6.07, 6.52, 6.66$ und 6.85 auf. Letzteres ist mit den CH-Protonen der Phenylringe des PPh_3 überlagert. Die Zuordnung erfolgte durch Aufnahme zweidimensionaler H-H- und C-H-Korrelationsspektren. Wird das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in THF-d_8 aufgenommen, zeigen auch die NH-Protonen ein scharfes Singulett bei $\delta = 8.96$. Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ergeben die beiden koordinierten Phosphinliganden ein verbreitertes Singulett bei $\delta = 1.43$. Die Molekülstruktur von **1** wurde durch Kristallstrukturanalyse bestimmt (Abb. 1). Sie zeigt die erwartete verzerrt-tetraedrische Umgebung des Cu^I , das von den beiden sp^2 -hybridisierten N-Donoratomen der 1,4-Diazadien-Gruppierung und zwei Ph_3P -Liganden umgeben ist. Auf der gegenüberliegenden Seite ist das BF_4^- -Anion mit je einem Fluoridliganden über zwei Wasserstoffbrücken an die beiden NH-Gruppen des 1,2-Diaminteils gebunden. Bindungslängen und -winkel liegen im Erwartungsbereich (Abb. 1).

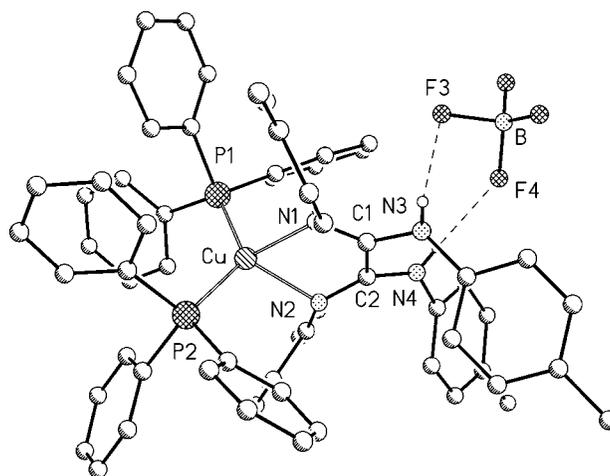


Abb. 1 Molekülstruktur der Verbindung **1** mit ausgewählten Atomabständen/Å und Bindungswinkeln/°:

Cu-P1 2.2701(9), Cu-P2 2.2477(9), Cu-N1 2.142(3), Cu-N2 2.081(3), C1-C2 1.506(5), C1-N1 1.294(4), C1-N3 1.358(4), C2-N2 1.281(4), C2-N4 1.374(4), B-F3 1.341(6), B-F4 1.383(5), N3-F3 2.905(4), N4-F4 2.984(4), P1-Cu-P2 127.60(4), P1-Cu-N1 106.4(1), P1-Cu-N2 109.6(1), P2-Cu-N1 115.4(1), P2-Cu-N2 108.8(1), N1-Cu-N2 78.0(1), N1-C1-N3 132.3(3), N2-C2-N4 125.3(3), N1-C1-C2 113.7(3), N2-C2-C1 116.4(3), N3-C1-C2 113.9(3), N4-C2-C1 118.2(3).

Im analogen Kupfer(I)-Komplex **2** mit dem sterisch anspruchsvolleren Tetra(mesityl)-oxalamidin H_2B sollte das Zentralatom nach unseren Erfahrungen mit binuclearen Cu^I -oxalamidinatkomplexen [25] nicht mehr in der Lage sein, zwei Triphenylphosphinliganden zu binden, da in diesem Fall der sterische Anspruch der Mesitylsubstituenten zu groß ist. Tatsächlich kann unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese von **1** auch bei Verwendung eines Überschusses an Ph_3P nur der Einkernkomplex

2 erhalten werden, der lediglich einen Ph_3P -Liganden enthält und in sehr guten Ausbeuten (93 %) isoliert werden kann (Schema 2). Wie die Kristallstrukturanalyse von Einkristallen ausweist (Abb. 2), hat das Metall, wie erwartet, trigonal-ebene Geometrie und ist von den beiden Stickstoffatomen der 1,4-Diazadieneinheit des Liganden ($\text{C1-N1} = 1,298(3)$ Å bzw. $\text{C2-N2} = 1,294(3)$ Å) und dem Phosphoratom eines Ph_3P -Liganden umgeben.

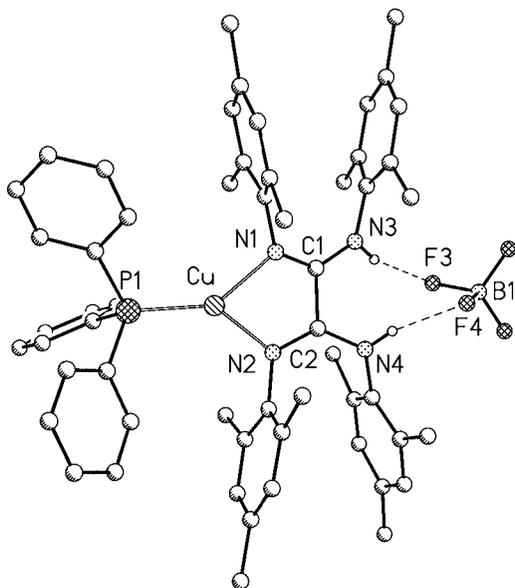


Abb. 2 Molekülstruktur der Verbindung **2** mit ausgewählten Atomabständen/Å und Bindungswinkeln/°:

Cu-P1 2.1588(7), Cu-N1 2.033(2), Cu-N2 2.012(2), C1-N1 1.298(3), C1-N3 1.351(3), C2-N2 1.294(3), C2-N4 1.351(3), C1-C2 1.528(3), B1-F3 1.395(4), B1-F4 1.404(4), N3-F3 2.884(3), N4-F4 2.831(3), P1-Cu-N1 140.64(6), P1-Cu-N2 138.15(6), N1-Cu-N2 81.20(8), N1-C1-N3 131.5(2), N2-C2-N4 128.5(2), N1-C1-C2 113.4(2), N2-C2-C1 114.9(2), N3-C1-C2 115.2(2), N4-C2-C1 116.6(2).

Der Bisswinkel des Liganden beträgt $81,20(8)^\circ$. Die Cu-N-Abstände sind mit $2,012(2)$ Å und $2,0326(19)$ Å sehr ähnlich und ebenso wie der Cu-P-Abstand mit $2,1588(7)$ Å im Vergleich zur Verbindung **1** verkürzt – eine Folge der Dreifachkoordination, aus der stärkere Bindungen zwischen Zentralatom und Liganden resultieren. Auf der 1,2-Diaminseite des Liganden ist das BF_4 -Anion wie in Komplex **1** durch zwei Wasserstoffbrücken gebunden. Die N-F-Abstände sind mit $\text{F3-N4} = 2,831(3)$ und $\text{F4-N3} = 2,885(3)$ Å relativ kurz im Vergleich mit denen in Verbindung **1** ($\text{N3-F4} = 2,905(6)$ und $\text{N4-F1} = 2,984(6)$ Å). Die sehr gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. Toluol spricht dafür, dass die Wasserstoffbrückenbindungen in Lösung nicht aufgebrochen werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) wird kein separates Signal für die NH-Protonen gefunden, die restlichen Signale liegen in erwarteter Zahl und Intensität vor. Die Koordination nur eines PPh_3 -Moleküls hat zur Folge, dass im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **2** eine deutliche Tieffeldverschiebung des ^{31}P -Signals ($\delta = 15.2$) im Vergleich zu **1** gefunden wird. Im ESI-Mas-

senspektrum bildet das Molekülkation bei $m/z = 883$ den Basispeak.

Die Allyl-palladium(II)-Komplexe **3** und **4**

Lässt man zwei Äquivalente Tetra(*p*-tolyl)-oxalamidin mit einem Äquivalent $[(\text{allyl})\text{PdCl}]_2$ in siedendem Toluol reagieren, wird überraschenderweise kein Propen freigesetzt. Stattdessen kann der Komplex **3** isoliert werden. Außerdem wird die Hälfte des eingesetzten Liganden unverändert zurückerhalten. Die Kristallstrukturanalyse von Einkristallen von **3** weist aus, dass ein $(\text{allyl})\text{Pd}^+$ -Fragment an den 1,4-Diazadieneteil des Oxalamidins koordiniert (Abb. 3). Auf der gegenüberliegenden Seite koordiniert das Anion Allyl-dichloropalladat(II) an den 1,2-Diaminteil des neutralen Oxalamidinliganden, und zwar so, dass beide Chloroliganden je eine Wasserstoffbrücke zu einer NH-Funktion der 1,2-Diamineinheit ausbilden. Die N-Cl-Abstände sind mit $\text{N3-Cl1} = 3,194(5)$ Å und $\text{N4-Cl1} = 3,206(5)$ Å zwar relativ lang, doch liegen sie im üblichen Bereich für solche Bindungen.

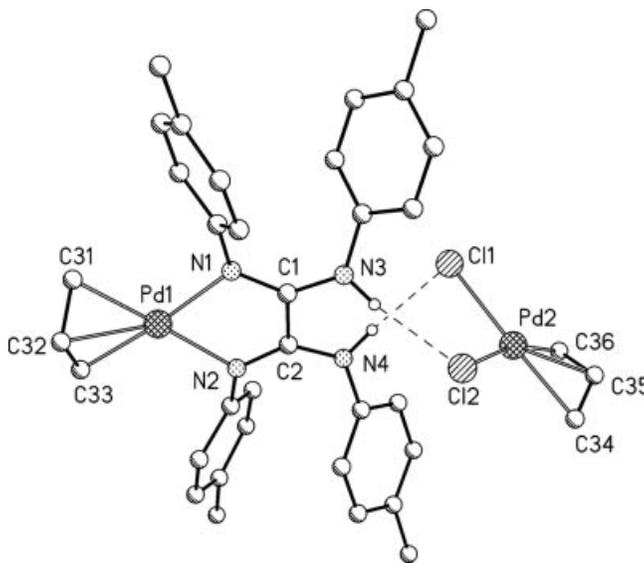


Abb. 3 Molekülstruktur der Verbindung **3** mit ausgewählten Atomabständen/Å und Bindungswinkeln/°:

Pd1-C31 2.110(5), Pd1-C32 2.128(7), Pd1-C33 2.130(5), Pd1-N1 2.114(4), Pd1-N2 2.122(3), C1-C2 1.516(6), C1-N1 1.310(5), C1-N3 1.351(5), C2-N2 1.297(5), C2-N4 1.355(5), Pd2-Cl1 2.388(1), Pd2-Cl2 2.388(1), Pd2-C34 2.100(5), Pd2-C35 2.096(6), Pd2-C36 2.082(6), N3-Cl2 3.194(5), N4-Cl1 3.206(5), N1-Pd1-N2 77.4(1), N1-C1-N3 129.5(4), N2-C2-N4 128.5(4), N1-C1-C2 114.6(4), N2-C2-C1 116.3(4), N3-C1-C2 115.9(3), N4-C2-C1 115.3(4), Cl1-Pd2-Cl2 96.17(4).

Besondere Beachtung verdient, dass die η^3 -gebundenen Allylgruppen nicht unter Deprotonierung der NH-Funktionen des Oxalamidinliganden reagieren – eine Reaktion, die bereits mit wesentlich schwächer basischen Liganden, wie z.B. dem Acetylacetonat in $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ schon bei Raumtemperatur erfolgt [5, 6, 9].

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (THF- d_8) findet man bei Raumtemperatur nur einen Signalsatz für die koordinierten Allylgruppen: zwei Dubletts bei $\delta = 2.88$ und 3.90 , sowie ein Multiplett bei $\delta = 5.41$. Diese Äquivalenz deutet auf einen schnellen Austausch der Allylgruppen in Lösung hin. Die NH-Protonen zeigen ein stark verbreitertes Singulett bei etwa $\delta = 8.7$.

Auch der sterisch anspruchsvollere Ligand H_2B bildet mit $[(\text{allyl})\text{PdCl}]_2$ in analoger Weise den Komplex **4**, der ebenfalls in Form von Einkristallen isoliert werden kann. Die Kristallstrukturanalyse (nicht abgebildet) weist das gleiche Strukturprinzip wie in **3** aus, d. h. der erhöhte sterische Anspruch der vier Mesitylsubstituenten in H_2B hat keinen signifikanten Einfluss auf die Festkörperstruktur. Die N-Cl-Abstände sind mit $\text{N3-C11} = 3.255(6)$ Å und $\text{N4-C12} = 3.234$ Å im Vergleich mit **3** leicht verlängert. ^1H -, $^{13}\text{C-NMR}$ und IR-Spektren zeigen keine Besonderheiten. Im ESI-Massenspektrum zeigen beide Verbindungen als Peak höchster Masse das Molekülkation bei $m/z = 593$ (**3**) bzw. $m/z = 704$ (**4**).

Die bei der Synthese der Verbindungen **3** und **4** beobachtete unsymmetrische Spaltung des Dimeren $[(\text{allyl})\text{PdCl}]_2$, wurde bereits bei der Reaktion des analogen η^3 -Butenylpalladium(II)chlorids mit TMEDA von Hegedus et al. gefunden [26]. Aufgrund fehlender Möglichkeiten zur Wasserstoffbrückenbindung sind in diesem Fall keine Wechselwirkungen zwischen den Ionen zu beobachten. Die Pd-C-, Pd-N- und Pd-Cl-Bindungslängen sind ähnlich mit den von uns erhaltenen Werten.

Die Umsetzung von **3** mit einem Äquivalent Silber(I)-trifluoracetat führt in einer glatten Austauschreaktion zur Bildung des Trifluoracetatkomplexes $[(\text{allyl})\text{PdAH}_2 \cdots \text{OOCF}_3]$ (**5**), in dem beide Sauerstoffatome der Carboxylatgruppe an je eine NH-Funktion des Oxalamidinliganden über Wasserstoffbrücken gebunden sind, wie die durch Kristallstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur ausweist (Abb. 4). Die kurzen N-O-Abstände ($\text{N3-O1} = 2.795(5)$, $\text{N4-O2} = 2.816(5)$ Å) weisen auf eine starke Wechselwirkung des Anions mit der 1,2-Diamingruppe hin.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** findet man neben den Signalen des Oxalamidins und der Allylgruppe ein breites Singulett bei $\delta = 12.45$, das den NH-Protonen zugeordnet werden kann. Diese starke Tieffeldverschiebung im Vergleich zum unkoordinierten Liganden ($\Delta\delta = 3.5$ ppm) weist darauf hin, dass die Wasserstoffbrückenbindung auch in Lösung erhalten bleibt.

Ruthenium(II)-Komplexe

Wie wir bereits gezeigt haben, reagiert dimeres $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]$ mit H_2A zu einem Komplex, in dem ein Chlorid-Ion über Wasserstoffbrücken an die 1,2-Diaminsubstruktur des Oxalamidins gebunden ist [12]. Verändert man den Oxalamidinliganden, indem zwei *p*-Tolylgruppen in H_2A durch zwei sterisch anspruchsvollere Mesitylsubstituenten ersetzt werden (Ligand H_2C), kann eine analoge Reaktion beobachtet werden. Im resultierenden Komplex **6**, dessen Fest-

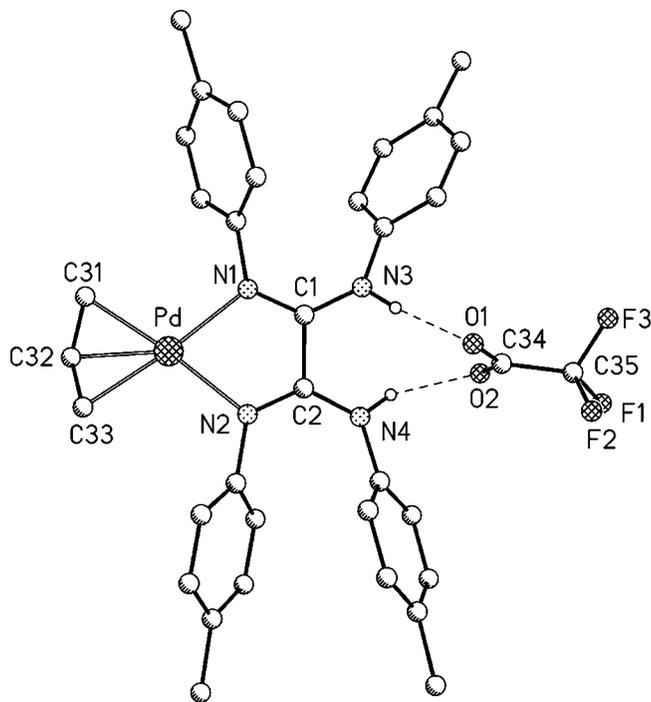


Abb. 4 Molekülstruktur der Verbindung **5** mit ausgewählten Atomabständen/Å und Bindungswinkeln/ $^\circ$:

Pd-C31 2.108(5), Pd-C32 2.111(9), Pd-C33 2.105(5), Pd-N1 2.110(3), Pd-N2 2.100(3), C1-C2 1.522(6), C1-N1 1.310(5), C1-N3 1.345(5), C2-N2 1.302(5), C2-N4 1.350(5), O1-C34 1.250(6), O2-C34 1.246(6), C34-C35 1.474(7), F1-C35 1.297(6), F2-C35 1.424(7), F3-C35 1.322(6), N3-O1 2.795(5), N4-O2 2.816(5), N1-Pd-N2 77.9(1), N1-C1-N3 130.2(4), N2-C2-N4 129.3(4), N1-C1-C2 114.6(4), N2-C2-C1 115.3(4), N3-C1-C2 115.2(3), N4-C2-C1 115.4(4).

körperstruktur durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert wurde (Abb. 5), beobachtet man dabei eine interessante sterische Seitendifferenzierung im Oxalamidingerüst: Die 1,4-Diazadieneinheit, die am Ruthenium(II)-Atom koordiniert, enthält an den N-Donoratomen die schlankeren *p*-Tolylsubstituenten, während das Chloridanion über zwei Wasserstoffbrücken an die 1,2-Diamineinheit gebunden ist, die die sterisch anspruchsvollen Mesitylsubstituenten trägt. Die selektive Bildung nur eines Isomers (von drei möglichen Isomeren, die sich durch die Art der N-Arylgruppen an der koordinierenden 1,4-Diazadiengruppierung unterscheiden) ist also sterischer Natur. Unterstützt wird diese Schlussfolgerung durch die Tatsache, dass mit dem tetra(mesityl)-substituierten Oxalamidin H_2B keine Komplexbildung erreicht werden kann.

Die N-Cl-Abstände in **6** sind mit $\text{N4-Cl2} = 3.177(5)$ Å und $\text{N3-Cl2} = 3.081(5)$ Å nur unwesentlich länger als in der analogen Verbindung mit dem Liganden H_2A . Die übrigen Bindungslängen und -winkel zeigen keine signifikanten Unterschiede zu diesem Komplex.

Verbindung **6** reagiert mit Bis(acetylacetonato)-palladium(II) unter Abspaltung der Acetylacetonatliganden und Ausbildung der tiefroten tetranuclearen bimetalischen Ver-

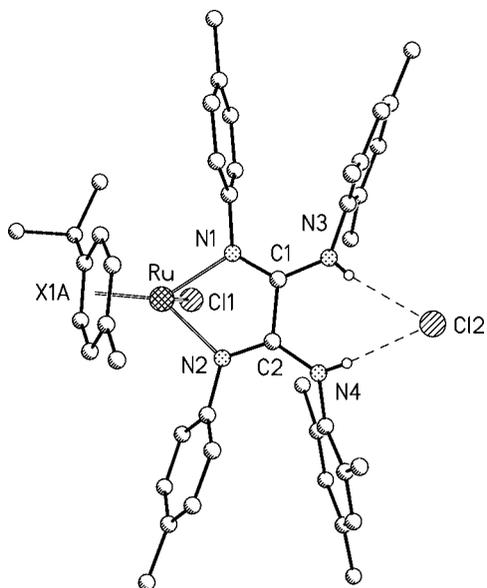
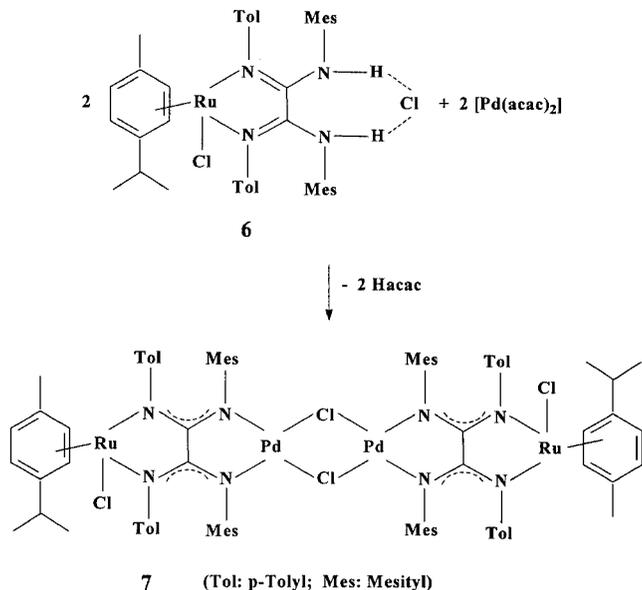


Abb. 5 Molekülstruktur der Verbindung **6** mit ausgewählten Atomabständen/Å und Bindungswinkeln/°:

Ru-X1A 1.691(3), Ru-Cl1 2.4074(7), Ru-N1 2.092(2), Ru-N2 2.090(2), C1-C2 1.504(4), C1-N1 1.304(3), C1-N3 1.338(4), C2-N2 1.312(3), C2-N4 1.351(4), N3-Cl2 3.081(2), N4-Cl2 3.177(2), Cl1-Ru-X1A 126.1(1), Cl1-Ru-N1 86.09(6), Cl1-Ru-N2 86.25(6), X1A-Ru-N1 132.6(1), X1A-Ru-N2 132.5(1), N1-Ru-N2 75.45(9), N1-C1-N3 128.2(3), N2-C2-N4 127.2(3), N1-C1-C2 113.7(2), N2-C2-C1 113.9(2), N3-C1-C2 118.1(2), N4-C2-C1 118.8(2).

bindung **7**, die zwei äußere Ru^{II}- und zwei innere Pd^{II}-Atome enthält. (Schema 3, vergl. [12]).



Schema 3 Bildung des Vierkernkomplexes **7** aus **6** und [Pd(acac)₂]

Im ESI-Massenspektrum findet man als Peak höchster Masse das Molekülkation nach Abspaltung eines Chloroliganden bei $m/z = 1790$. Verbindung **7** konnte ferner durch

¹H- und ¹³C-NMR-Spektrometrie und im Festzustand durch Kristallstrukturanalyse von Einkristallen charakterisiert werden. Die in Komplex **6** gefundene Anordnung der *N*-Arylgruppen bleibt bei der Bildung des Vierkernkomplexes erhalten, so dass der innere Pd₂Cl₂-Vierring von den vier sperrigen Mesitylresten umgeben ist. Dieser sterische Druck führt zu einer Abweichung von der Planarität dieses Vierrings (Abb. 6).

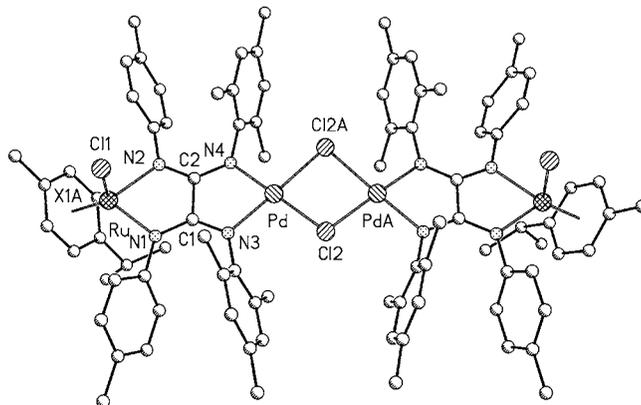


Abb. 6 Molekülstruktur der Verbindung **7** mit ausgewählten Atomabständen/Å und Bindungswinkeln/°:

Ru-X1A 1.680(6), Ru-Cl1 2.434(1), Ru-N1 2.104(4), Ru-N2 2.079(4), C1-C2 1.508(6), C1-N1 1.329(6), C1-N3 1.320(6), C2-N2 1.326(6), C2-N4 1.320(6), N3-Pd 2.002(4), N4-Pd 1.991(4), Pd-Cl2 2.348(1), Pd-Cl2A 2.349(1), Cl1-Ru-X1A 127.8(1), Cl1-Ru-N1 86.1(1), Cl1-Ru-N2 86.2(1), X1A-Ru-N1 131.5(1), X1A-Ru-N2 130.6(1), N1-Ru-N2 77.0(1), N1-C1-N3 131.4(4), N2-C2-N4 131.4(4), N1-C1-C2 114.5(4), N2-C2-C1 114.3(4), N3-C1-C2 114.1(4), N4-C2-C1 114.3(4), N3-Pd-N4 80.9(2), N3-Pd-Cl2 98.1(1), N3-Pd-Cl2A 177.9(1), N4-Pd-Cl2 178.1(1), N4-Pd-Cl2A 97.1(1), Cl2-Pd-Cl2A 83.91(4), Pd-Cl2-PdA 93.84(4).

Symmetrieoperationen für äquivalente Atome #A: $-X+2$, Y , $-Z+1/2$.

Der Ligand H₂D, der neben zwei *p*-Tolylsubstituenten noch zwei zur Ausbildung zusätzlicher Chelatringe fähige 2-Ethylpyridineinheiten enthält, reagiert ebenfalls mit [(*p*-Cymol)RuCl₂]₂ unter Bildung eines Einkernkomplexes. Neben den drei möglichen Isomeren, die sich lediglich durch die Stellung der *N*-Substituenten unterscheiden und deren Bildung durch sterische Zwänge nicht beeinflusst wird, ist auch die Ausbildung zusätzlicher Chelatringe unter Koordination der Pyridin-Donoratome der Seitenarme und Verdrängung des aromatischen Liganden denkbar, so dass prinzipiell eine ganze Reihe von Produkten zu erwarten ist.

Im ESI-Massenspektrum wird das Molekülkation bei $m/z = 747$ als Peak höchster Masse beobachtet, was zeigt, dass der Aromat noch am Ru-Atom gebunden ist.

Im ¹H-NMR-Spektrum findet man bei $\delta = 9.6$ das Signal der NH-Protonen als verbreitertes Singulett. Zahl und Lage der anderen Signale und auch das ¹³C-NMR-Spektrum weisen drauf hin, dass nur ein Isomeres in Lösung vorliegt, also eine selektive Reaktion stattgefunden hat.

Abbildung 7 zeigt die Molekülstruktur von **8** als Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse geeigneter Einkristalle. Da-

nach sind die Pyridylsubstituenten in den Seitenketten des Oxalamidinliganden nicht an der Koordination beteiligt und befinden sich auf der dem Ru-Diazadiensystem gegenüberliegenden 1,2-Diaminseite. Erwartungsgemäß wird das bekannte Strukturmerkmal der Chloridkoordination über zwei Wasserstoffbrücken an die NH-Funktionen gefunden. Die N-Cl-Abstände sind mit $N3-Cl2 = 3,162(4)$ Å und $N4-Cl2 = 3,134(4)$ Å länger als in den Komplexen mit den Tetra(aryl)-oxalamidinen.

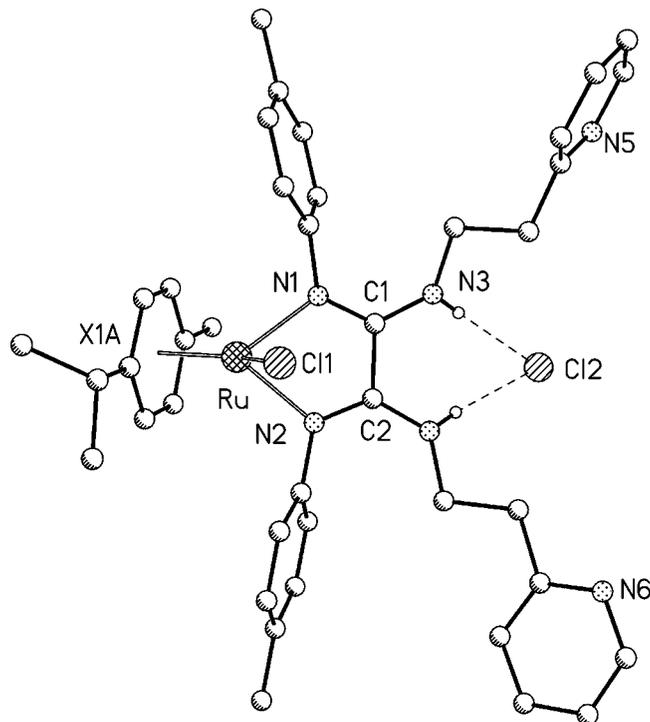


Abb. 7 Molekülstruktur der Verbindung **8** mit ausgewählten Atomabständen/Å und Bindungswinkeln/°:

Ru-X1A 1.680(4), Ru-Cl1 2.410(1), Ru-N1 2.078(3), Ru-N2 2.089(3), C1-C2 1.516(5), C1-N1 1.310(5), C1-N3 1.336(5), C2-N2 1.302(5), C2-N4 1.342(5), N3-Cl2 3.162(1), N4-Cl2 3.134(1), Cl1-Ru-X1A 129.0(1), Cl1-Ru-N1 85.7(1), Cl1-Ru-N2 85.22(9), X1A-Ru-N1 131.0(1), X1A-Ru-N2 131.8(1), N1-Ru-N2 75.6(1), N1-C1-N3 128.1(3), N2-C2-N4 128.6(4), N1-C1-C2 113.4(3), N2-C2-C1 113.3(3), N3-C1-C2 118.3(3), N4-C2-C1 118.0(3).

In analoger Weise reagiert $[(4,4',4''\text{-tri-}t\text{-butyl-terpy})\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3]$ unter reduzierenden Bedingungen mit Tetra(*p*-tolyl)-oxalamidin H_2A zur violetten mikrokristallinen Verbindung $[(4,4',4''\text{-tri-}t\text{-butyl-terpy})(\text{Cl})\text{RuAH}_2\cdots\text{Cl}]$ (**9**), die in sehr guten Ausbeuten (84 %) gewonnen werden kann.

Im ESI-Massenspektrum tritt als Peak höchster Masse das Molekülkation bei $m/z = 983$ auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2) findet man neben den Signalen des Terpyridin-Liganden auch die Signale des Oxalamidins mit einer charakteristischen Aufspaltung: Das Ru^{II} -Atom ist von sechs Liganden umgeben, die ein Oktaeder bilden. Bedingt durch die planare Koordination des terpy-Fragmentes, müssen die beiden Iminstickstoffatome des Oxalamidins am Ru^{II} in der Weise koordinieren, dass sie je eine äquatoriale

und eine axiale Position am Koordinationspolyeder besetzen. Dies führt dazu, dass die vier N-Tolylgruppen in unterschiedlichen chemischen Umgebungen vorgefunden werden. Dieser Unterschied im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird durch den Anisotropiekegel des Terpyridinsystems hervorgerufen. So werden für die paraständigen Methylgruppen der *p*-Tolylsubstituenten vier Signale bei $\delta = 1.90; 2.00; 2.20$ und 2.27 beobachtet. Auch für die aromatischen CH-Protonen findet man separate Signale des AA'BB'-Spinsystems für jeden der vier Tolyringle. Die NH-Protonen zeigen zwei separate Singulets bei $\delta = 11.10$ und 11.27 . Diese starke Tieffeldverschiebung weist auf die Bindung des zweiten Chloridions über Wasserstoffbrücken an die NH-Funktionen hin, die auch in Lösung erhalten bleibt. Aufgrund der erhaltenen analytischen Daten kann davon ausgegangen werden, dass auch in Verbindung **9** die bisher gefundenen Strukturmerkmale vorliegen, also ein über starke Wasserstoffbrücken gebundenes Chloridanion an den beiden NH-Gruppen des 1,2-Diaminteils koordiniert.

Zusammenfassung

Stabile mononucleare Komplexe mit unterschiedlichen Metallatomen (Cu^{I} , Pd^{II} , Ru^{II}), in denen das Zentralatom über die 1,4-Diazadiengruppierung neutraler Oxalamidine gebunden ist und die das Anion an der gegenüberliegenden 1,2-Diamingruppe über Wasserstoffbrücken koordinieren, werden durch gekoppelte Kation-/Anionkoordination erhalten. Dieses Prinzip der Komplexbildung ist also allgemein anwendbar und führt aufgrund der Kombination von Wasserstoffbrücken und elektrostatischer Anziehung zwischen komplexem Kation und Anion zu stabilen Einheiten, in denen das Anion durch starke Wasserstoffbrücken mit dem Kation zu zwitterionischen Komplexen verknüpft ist. Auf diese Weise entstehen Verbindungen mit hoher Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, die auch als „Metalloliganden“ zum Aufbau höhernuclearer Komplexverbindungen verwendet werden können.

Experimenteller Teil

Wenn nicht anders vermerkt, wurden alle Synthesen unter Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Die eingesetzten Lösungsmittel Diethylether, Tetrahydrofuran und Toluol wurden über KOH vorgetrocknet und anschließend ketyliert. Halogenierte Lösungsmittel wurden über CaH_2 getrocknet und abdestilliert. Alle Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung unter Schutzgas aufbewahrt. Die Aufnahme der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte mit einem Bruker AC 200 F. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden bei einer Frequenz von 200 MHz, die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren bei einer Frequenz von 50 MHz registriert. FAB- und EI-MS-Spektren wurden an dem Gerät SSQ 710 der Firma Finnigan Mat registriert. ESI-MS-Spektren wurden am Gerät MAT 95XL des selben Herstellers aufgenommen. C, H, N-Analysen wurden mit einem Leco CHNS-932 durchgeführt. IR-Messungen erfolgten an einem Perkin-Elmer-System 2000 FT-IR. Die Proben wurden, soweit nichts anderes vermerkt ist, als Nujolverreibung vermessen.

Die Oxalamidine H_2A , H_2B , H_2C und H_2D [1, 8, 27], 4,4',4''-*t*-butyl-terpyridin und $[(t\text{bterpy})\text{RuCl}_3]$ [28] wurden gemäß Literatur-

vorschriften präpariert. Trimethylphosphin, Triphenylphosphin (Aldrich), [(allyl)PdCl]₂, [Pd(acac)₂] (ABCR) und [(p-Cymol)-RuCl₂]₂ (STREM) und wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Kristallstrukturanalysen

Die kristallographischen Strukturbestimmungen und die Messungen der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Nonius KappaCCD-Diffraktometer mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) bei $-90 \text{ }^\circ\text{C}$. Eine Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde durchgeführt. Eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht [29, 30]. Die Strukturen wurden mittels Direkter Methoden gelöst (SHELXS [31]), wodurch der größte Teil der Nichtwasserstoffatome lokalisiert wurde. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im VollmatrixLSQ-Verfahren anisotrop gegen F_o^2 verfeinert (SHELXL-97 [32]). Die Wasserstoffatome der Aminogruppen der Verbindungen **1**, **2**, **6** und **8a** wurden mittels Differenzfouriersynthesen lokalisiert und isotrop verfeinert. Die restlichen Wasserstoffatome der Verbindungen wurden in geometrisch idealisierten Positionen berechnet und in die Verfeinerung mit dem 1,2- bis 1,5-fachen isotropen Temperaturfaktor des entsprechenden Nichtwasserstoffatoms, an dem das H-Atom gebunden ist, einbezogen [32]. XP (SIEMENS Analytical X-ray Instruments, Inc.) wurde für die Darstellung der Strukturen verwendet.

Kristalldaten für 1 [33]: [C₆₆H₆₀CuN₄P₂]⁺[BF₄]⁻ · 3 C₇H₈, Mr = 1397.87 g mol⁻¹, farblose Quader, Kristallgröße 0.08 × 0.06 × 0.04 mm³, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, a = 17.0308(2), b = 23.4548(3), c = 19.5295(2) Å, $\beta = 104.986(1)^\circ$, V = 7535.8(1) Å³, T = $-90 \text{ }^\circ\text{C}$, Z = 4, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.232 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 3.9 \text{ cm}^{-1}$, F(000) = 2936, insgesamt 29845 Reflexe bis h(-22/22), k(-27/30), l(-25/25) im Bereich von $3.88^\circ \leq \Theta \leq 27.49^\circ$ gemessen, Vollständigkeit $\Theta_{\text{max}} = 99.2\%$, davon 17147 symmetrieunabhängige Reflexe, R_{int} = 0.0483, 11298 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 863 Parameter, 0 Restraints, R_{1obs} = 0.068, wR_{2obs} = 0.163, R_{1all} = 0.115, wR_{2all} = 0.193, GOOF = 1.024, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum: 1.238 / -0.736 e Å⁻³.

Kristalldaten für 2 [33]: [C₅₆H₆₁CuN₄P]⁺[BF₄]⁻ · 2 C₇H₈, Mr = 1155.68 g mol⁻¹, gelbe Quader, Kristallgröße 0.09 × 0.07 × 0.05 mm³, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, a = 13.76420(10), b = 28.0376(3), c = 16.3185(2) Å, $\beta = 90.271(1)^\circ$, V = 6297.4(1) Å³, T = $-90 \text{ }^\circ\text{C}$, Z = 4, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.219 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 4.28 \text{ cm}^{-1}$, F(000) = 2440, insgesamt 24823 Reflexe bis h(-17/17), k(-32/36), l(-21/21) im Bereich von $2.42^\circ \leq \Theta \leq 27.49^\circ$ gemessen, Vollständigkeit $\Theta_{\text{max}} = 98.7\%$, davon 14260 symmetrieunabhängige Reflexe, R_{int} = 0.035, 10139 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 738 Parameter, 0 Restraints, R_{1obs} = 0.053, wR_{2obs} = 0.127, R_{1all} = 0.085, wR_{2all} = 0.144, GOOF = 1.007, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum: 0.511 / -0.372 e Å⁻³.

Kristalldaten für 3 [33]: [C₃₃H₃₅N₄Pd]²⁺[C₃H₅Cl₂Pd]²⁻ · 1/2 C₇H₈, Mr = 858.49 g mol⁻¹, gelbe Quader, Kristallgröße 0.04 × 0.04 × 0.03 mm³, triklin, Raumgruppe P-1, a = 12.0486(3), b = 12.6493(3), c = 13.7224(4) Å, $\alpha = 107.472(1)$, $\beta = 107.612(1)$, $\gamma = 90.290(2)^\circ$, V = 1890.78(9) Å³, T = $-90 \text{ }^\circ\text{C}$, Z = 2, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.508 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 11.25 \text{ cm}^{-1}$, F(000) = 870, insgesamt 13364 Reflexe bis h(-15/15), k(-16/16), l(-17/17) im Bereich von $2.40^\circ \leq \Theta \leq 27.42^\circ$ gemessen, Vollständigkeit $\Theta_{\text{max}} = 98.6\%$, davon 8505 symmetrieunabhängige Reflexe, R_{int} = 0.0341, 6116 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 425 Parameter, 0 Restraints, R_{1obs} = 0.046,

wR_{2obs} = 0.092, R_{1all} = 0.079, wR_{2all} = 0.107, GOOF = 1.028, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum: 0.642 / -0.598 e Å⁻³.

Kristalldaten für 4 [33]: [C₄₁H₅₁N₄Pd]²⁺[C₃H₅Cl₂Pd]²⁻ · C₇H₈, Mr = 1016.76 g mol⁻¹, gelbe Quader, Kristallgröße 0.04 × 0.04 × 0.03 mm³, triklin, Raumgruppe P-1, a = 12.0137(2), b = 13.8786(4), c = 16.4577(4) Å, $\alpha = 112.356(1)$, $\beta = 96.953(1)$, $\gamma = 103.269(1)^\circ$, V = 2402.9(1) Å³, T = $-90 \text{ }^\circ\text{C}$, Z = 2, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.405 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 8.97 \text{ cm}^{-1}$, F(000) = 1048, insgesamt 17276 Reflexe bis h(-15/14), k(-18/16), l(-21/21) im Bereich von $1.38^\circ \leq \Theta \leq 27.48^\circ$ gemessen, Vollständigkeit $\Theta_{\text{max}} = 99.4\%$, davon 10951 symmetrieunabhängige Reflexe, R_{int} = 0.0312, 7708 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 485 Parameter, 0 Restraints, R_{1obs} = 0.055, wR_{2obs} = 0.142, R_{1all} = 0.087, wR_{2all} = 0.161, GOOF = 1.029, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum: 2.110 / -0.916 e Å⁻³.

Kristalldaten für 5 [33]: C₃₃H₃₆N₄Pd · C₂F₃O₂ · 1.5 C₇H₈, Mr = 845.78 g mol⁻¹, farblose Quader, Kristallgröße 0.03 × 0.03 × 0.02 mm³, triklin, Raumgruppe P-1, a = 12.1326(3), b = 13.5282(4), c = 14.8037(4) Å, $\alpha = 100.820(1)$, $\beta = 103.799(2)$, $\gamma = 112.567(1)^\circ$, V = 2070.6(1) Å³, T = $-90 \text{ }^\circ\text{C}$, Z = 2, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.357 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 5.03 \text{ cm}^{-1}$, F(000) = 875, insgesamt 14761 Reflexe bis h(-15/14), k(-15/17), l(-18/19) im Bereich von $1.92^\circ \leq \Theta \leq 27.49^\circ$ gemessen, Vollständigkeit $\Theta_{\text{max}} = 98.9\%$, davon 9415 symmetrieunabhängige Reflexe, R_{int} = 0.055, 5998 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 512 Parameter, 0 Restraints, R_{1obs} = 0.064, wR_{2obs} = 0.118, R_{1all} = 0.122, wR_{2all} = 0.1420, GOOF = 1.016, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum: 0.844 / -0.445 e Å⁻³.

Kristalldaten für 6 [33]: C₄₄H₅₂Cl₂N₄Ru, Mr = 808.87 g mol⁻¹, dunkelrote Quader, Kristallgröße 0.10 × 0.08 × 0.06 mm³, monoklin, Raumgruppe C2/c, a = 30.9494(5), b = 15.7941(3), c = 18.2841(4) Å, $\beta = 116.602(1)^\circ$, V = 7991.4(3) Å³, T = $-90 \text{ }^\circ\text{C}$, Z = 8, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.345 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 5.62 \text{ cm}^{-1}$, F(000) = 3376, insgesamt 16174 Reflexe bis h(-39/40), k(-18/20), l(-23/23) im Bereich von $2.26^\circ \leq \Theta \leq 27.45^\circ$ gemessen, Vollständigkeit $\Theta_{\text{max}} = 99.5\%$, davon 9113 symmetrieunabhängige Reflexe, R_{int} = 0.038, 6886 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 468 Parameter, 0 Restraints, R_{1obs} = 0.045, wR_{2obs} = 0.112, R_{1all} = 0.066, wR_{2all} = 0.125, GOOF = 1.034, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum: 0.894 / -1.035 e Å⁻³.

Kristalldaten für 7 [33]: C₈₈H₁₀₀Cl₄N₈Pd₂Ru₂ · 3 C₇H₈, Mr = 2102.90 g mol⁻¹, rot-braune Quader, Kristallgröße 0.08 × 0.07 × 0.06 mm³, orthorhombisch, Raumgruppe Pbcn, a = 25.1218(3), b = 20.0534(3), c = 21.3154(5) Å, V = 10738.2(3) Å³, T = $-90 \text{ }^\circ\text{C}$, Z = 4, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.301 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 7.52 \text{ cm}^{-1}$, F(000) = 4328, insgesamt 20545 Reflexe bis h(-31/30), k(-25/25), l(-27/27) im Bereich von $1.61^\circ \leq \Theta \leq 27.48^\circ$ gemessen, Vollständigkeit $\Theta_{\text{max}} = 97\%$, davon 11934 symmetrieunabhängige Reflexe, R_{int} = 0.047, 7741 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 517 Parameter, 0 Restraints, R_{1obs} = 0.058, wR_{2obs} = 0.143, R_{1all} = 0.106, wR_{2all} = 0.168, GOOF = 1.037, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum: 1.210 / -0.611 e Å⁻³.

Kristalldaten für 8 [33]: C₄₀H₄₆Cl₂N₆Ru, Mr = 782.80 g mol⁻¹, dunkelrote Quader, Kristallgröße 0.10 × 0.08 × 0.06 mm³, triklin, Raumgruppe P-1, a = 10.6268(5), b = 10.6395(5), c = 18.3090(7) Å, $\alpha = 74.708(3)$, $\beta = 87.193(3)$, $\gamma = 70.857(3)^\circ$, V = 1884.78(14) Å³, T = $-90 \text{ }^\circ\text{C}$, Z = 2, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.379 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 5.94 \text{ cm}^{-1}$, F(000) = 812, insgesamt 11358 Reflexe bis h(-13/13), k(-13/11), l(-22/23) im Bereich von $2.10^\circ \leq \Theta \leq 27.44^\circ$ ge-

messen, Vollständigkeit $\Theta_{\max} = 89.9\%$, davon 7730 symmetrie-unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.045, 6208$ Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 450 Parameter, 0 Restraints, $R1_{\text{obs}} = 0.054$, $wR^2_{\text{obs}} = 0.124$, $R1_{\text{all}} = 0.074$, $wR^2_{\text{all}} = 0.136$, $\text{GOOF} = 1.059$, Differenzelektro-nendichte Maximum und Minimum: $0.871 / -0.940 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$.

Tetra(*p*-tolyl)-oxalamidin-bis(triphenylphosphin)-kupfer(I)-tetrafluoroborat (1)

0,34 g (1,1 mmol) Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)-tetrafluoroborat wurden in 20 ml Toluol suspendiert und mit einer Lösung von 0,49 g (1,1 mmol) Tetra(*p*-tolyl)-oxalamidin in 40 ml Toluol versetzt. Die Farbe der Reaktionslösung schlug sofort nach rot um. Nach einstündigem Rühren wurden 0,58 g (2,2 mmol) Triphenylphosphin gelöst in 20 ml Toluol zugetropft und die Mischung für 2 h am Rückfluss erhitzt. Die erhaltene klare orange Lösung wurde 12 h bei -25°C aufbewahrt, der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Einkristalle konnten durch Umkristallisation aus Toluol erhalten werden. Ausb.: 0,79 g (64 %). $\text{C}_{66}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{F}_4\text{P}_2\text{BCu}$ (1121,5) C 71,42 (ber. 70,68), H 5,64 (5,39), N 4,90 (5,00) %.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ (ppm) = 2,18 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$ -Tolyl), 2,26 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$ -Tolyl), 6,07; 6,84 (2 $d_{\text{AA'BB'}}$, $^3J_{\text{H-H}} = 8,2$ Hz, 4 H jedes, $-\text{CH}$ -Tolyl), 6,66 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$ Hz, 4 H, $-\text{CH}$ -Tolyl), 6,85 (m, 16 H, $-\text{CH}$ -Tolyl/Phenyl), 7,20 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz, 18 H, $-\text{CH}$ -Phenyl), 7,40 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz, 6 H, *p*-CH-Phenyl). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ (ppm) = 20,8; 20,9 (2 s, $-\text{CH}_3$ -Tolyl), 121,3; 123,0; 125,6; 129,1; 129,3; 129,5; 130,4; 133,8 ($-\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 128,5; 132,5; 135,0; 143,3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 149,8 (C-Brücke). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CD_2Cl_2): δ (ppm) = 1,43 (s_{breit}). MS (ESI in THF): m/z (%) = 1017 $[\text{M-BF}_4\text{-CH}_3]^+$ (5), 773 $[\text{M-BF}_4\text{-C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}]^+$ (5), 447 $[\text{M-C}_{36}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{Cu-BF}_4\text{+H}]^+$ (100). IR: 3385; 3291 (νNH).

Tetra(mesityl)-oxalamidin-triphenylphosphin-kupfer(I)-tetrafluoroborat (2)

0,80 g (2,61 mmol) Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)-tetrafluoroborat wurden zusammen mit 1,46 g (2,61 mmol) Tetra(mesityl)-oxalamidin in 40 ml Toluol vorgelegt und 20 min gerührt, bis die Kupferkomponente fast vollständig in Lösung war. Zu der klaren roten Lösung wurden 0,69 g (2,61 mmol) Triphenylphosphin in 30 ml Toluol zugetropft und die Reaktionsmischung für 4 h am Rückfluss erhitzt. Die sich bildende klare gelbbraune Lösung wurde auf 20 ml eingengt, tropfenweise mit *n*-Hexan bis zur beginnenden Kristallisation versetzt und 12 h bei -25°C aufbewahrt. Der abgeschiedene gelbe kristalline Niederschlag wurde abfiltriert, zwei Mal mit je 20 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Einkristalle konnten durch Umkristallisation aus wenig Toluol erhalten werden. Ausbeute: 2,36 g (93 %). $\text{C}_{56}\text{H}_{61}\text{N}_4\text{F}_4\text{P}_2\text{Cu}$ (971,5) C 69,47 (ber. 69,24), H 6,55 (6,33), N 6,08 (5,77) %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 2,07-2,19 (m, 36 H, $-\text{CH}_3$ -Mesityl), 6,66 (s_{breit} , 8 H, $-\text{CH}$ -Mesityl), 6,85 (m, $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Hz, 6 H, $-\text{CH}$ -Phenyl), 7,15 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Hz, 6 H, $-\text{CH}$ -Phenyl), 7,35 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Hz, 3 H, *p*-CH-Phenyl). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 18,5; 20,6 ($-\text{CH}_3$ -Mesityl), 128,9; 129,0; 130,8; 133,0; 133,1 ($-\text{CH}$ -Mesityl/Phenyl), 128,4; 130,0; 130,4; 135,0 ($-\text{C}_{\text{quart.}}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 15,2 (PPh_3). MS (ESI in THF): m/z (%) = 883 $[\text{M-BF}_4]^+$ (100), 621 $[\text{M-BF}_4\text{-PPh}_3]^+$ (8). IR: 3353; 3296 (νNH).

(η^3 -Allyl)palladium(II)-tetra(*p*-tolyl)-oxalamidin-(η^3 -allyl)-dichloropalladat(II) (3)

0,25 g (0,68 mmol) [(allyl)PdCl] $_2$ und 0,30 g (0,68 mmol) H_2A wurden in 30 ml Toluol vorgelegt und 1 h am Rückfluss erhitzt, bis sich eine klare gelbe Lösung gebildet hatte. Einengen der Reaktionslösung auf 10 ml und Versetzen mit 10 ml Diethylether lieferte ein hellgelbes Pulver, das abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde. Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus wenig heißem Toluol erhalten. Ausbeute: 0,43 g (78 %). $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pd}_2 \cdot 0.5 \text{ C}_7\text{H}_8$ (812,5) C 55,89 (ber. 55,26) H 5,12 (5,17) N 6,36 (6,53) %.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_6): δ (ppm) = 2,30 (s, 12 H, $-\text{CH}_3$ -*p*-Tolyl), 2,89 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 11,6$ Hz, 4 H, $-\text{CH}_2$ -allyl), 3,91 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,3$ Hz, 4 H, $-\text{CH}_2$ -allyl), 5,40 (m, 2H, $-\text{CH}$ -allyl), 6,52; 6,87; 7,03 (m, 16 H, $-\text{CH}$ -*p*-Tolyl), 8,72 (s_{breit} , 2 H, $-\text{NH}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 20,9; 21,5 (s, $-\text{CH}_3$ -*p*-Tolyl), 62,4 (m, $-\text{CH}_2$ -allyl), 111,4 (m, $-\text{CH}$ -allyl), 123,3; 125,6; 128,5; 129,3; 129,5 ($-\text{CH}$ -*p*-Tolyl), 122,7; 131,1; 135,0; 138,3; 155,0 ($-\text{C}_{\text{quart.}}$). MS (ESI in THF): m/z (%) = 593 $[\text{M-C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Pd}]^+$ (60), 551 $[\text{M-C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{Pd}]^+$ (5), 445 $[\text{HA}]^+$ (12). IR: 3104 (w, νNH).

(η^3 -Allyl)palladium(II)-tetra(mesityl)-oxalamidin-(η^3 -allyl)-dichloropalladat(II) (4)

Wie für **3** beschrieben, reagieren 0,36 g (1 mmol) [(allyl)PdCl] $_2$ und 0,56 g (1 mmol) H_2B in 30 ml Toluol. Beim Abkühlen der Reaktionslösung kristallisiert Verbindung **4** in Form gelber Prismen. Ausbeute: 0,57 g (62 %). $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pd}_2$ (924,7) C 57,26 (ber. 57,15) H 6,18 (6,10) N 5,86 (6,06) %.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ (ppm) = 2,12-2,32 (m, 36 H, $-\text{CH}_3$ -Mesityl), 2,63 (s_{breit} , 4 H, $-\text{CH}_2$ -allyl), 3,79 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,1$ Hz, 4 H, $-\text{CH}_2$ -allyl), 5,40 (m, 2 H, $-\text{CH}$ -allyl), 6,52; 6,57 (2s, 8 H, $-\text{CH}$ -Mesityl), 10-11 (breit, $-\text{NH}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 19,4; 19,7; 20,6; 20,8 ($-\text{CH}_3$ -Mesityl), 60,9; 61,7 ($-\text{CH}_2$ -allyl), 110,6 ($-\text{CH}$ -allyl), 128,2; 128,7 ($-\text{CH}$ -Mesityl), 117,3; 129,0; 129,3; 134,3; 135,4; 158,5 ($-\text{C}_{\text{quart.}}$). MS (ESI in THF): m/z = 704 $[\text{M-C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Pd}]^+$ (100), 559 $[\text{H}_3\text{B}]^+$ (4). IR: 3128 (νNH).

(η^3 -Allyl)palladium(II)-tetra(*p*-tolyl)-oxalamidin-trifluoracetat (5)

0,2 g (0,25 mmol) des Komplexes **3** werden in 20 ml THF gelöst, zu einer Suspension von 0,055 g Silber(I)-trifluoracetat in 10 ml THF gegeben und über Nacht gerührt. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird abfiltriert, das klare gelbe Filtrat wird zur Trockne eingengt und der Rückstand mit 5 ml siedendem Toluol aufgenommen. Beim Abkühlen kristallisiert Verbindung **5** in Form leuchtend gelber Nadeln. Ausbeute: 0,16 g (89 %). $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{F}_3\text{O}_2\text{Pd}$ (707,1) C 58,58 (ber. 59,45) H 4,90 (4,99) N 7,83 (7,92) %.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): δ (ppm) = 1,86; 2,20 (2 s, 12 H, $-\text{CH}_3$ -*p*-Tolyl), 2,33 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 12,4$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_2$ -allyl), 2,60 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,8$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_2$ -allyl), 4,67 (m, $^3J_{\text{H-H}} = 6,8$ Hz, 1 H, $-\text{CH}$ -allyl), 6,51-6,83 (m, 16 H, $-\text{CH}$ -*p*-Tolyl), 12,45 (s_{breit} , 2 H, $-\text{NH}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): δ (ppm) = 20,7; 20,8 (2 s, $-\text{CH}_3$ -*p*-Tolyl), 62,6 (s, $-\text{CH}_2$ -allyl), 116,1 (s, $-\text{CH}$ -allyl), 123,3; 123,6; 127,8; 129,1 ($-\text{CH}$ -*p*-Tolyl), 129,9; 134,3; 147,2; 151,1 ($-\text{C}_{\text{quart.}}$). MS (ESI in THF): m/z (%) = 593 $[\text{M-C}_2\text{F}_3\text{O}_2]^+$ (43), 447 $[\text{H}_3\text{A}]^+$ (100). IR: 3172 (νNH).

(*p*-Cymol)Ruthenium(chlorid)-bis(mesityl)-bis(*p*-tolyl)-oxalamidin-chlorid (6)

Bei der Reaktion von 0,43 g (0,70 mmol) [(*p*-Cymol)RuCl₂]₂ mit 0,71 g (1,40 mmol) Bis(mesityl)-bis(*p*-tolyl)-oxalamidin H₂C in 60 ml siedendem Toluol (1 h) und anschließendem Einengen der Mutterlauge auf 20 ml wurde **6** als orangefarbenes Pulver erhalten. Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus heißem Toluol erhalten. Ausbeute: 0,86 g (76 %). C₄₄H₅₂N₄Cl₂Ru (808,9) C: 65,39 (ber. 65,33) H: 6,58 (6,48) N: 7,18 (6,93) %. ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 1,19 (d, ³J_{H-H} = 6,9 Hz, 6 H, -CH(CH₃)₂-Cymol), 2,10; 2,15 (2s, 18 H, -CH₃-Mesityl), 2,20 (s, 3 H, -CH₃-Cymol), 2,39 (s, 6 H, -CH₃-Tolyl), 2,65 (m, ³J_{H-H} = 6,9 Hz, 1H, -CH(CH₃)₂-Cymol), 4,21; 4,35 (2d_{AA'BB'}; ³J_{H-H} = 6,2 Hz, je 2 H, -CH-Cymol), 6,43; 6,53 (2s, je 2 H, -CH-Mesityl), 6,78; 6,82 (2d_{AA'BB'}; ³J_{H-H} = 8,3 Hz, 6 H, -CH-Tolyl), 7,42 (d, ³J_{H-H} = 8,1 Hz, 2 H, -CH-Tolyl), 11,41 (s, 2 H, -NH). ¹³C-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 19,0 (-CH₃-Tolyl), 19,5 (-CH₃-Cymol), 19,6; 20,8 (-CH₃-Mesityl), 22,6 (-CH(CH₃)₂-Cymol), 30,9 (-CH(CH₃)₂-Cymol), 84,9; 85,1 (CH-Cymol), 100,6; 105,1 (C_{quart.}-Cymol), 121,4; 123,8; 128,5 (-CH-Tolyl), 128,7; 129,1 (-CH-Mesityl), 131,6; 134,4; 136,0; 136,3 (C_{quart.}) 137,1 (NH-C-Mesityl), 148,1 (= N-C-Tolyl), 154,0 (C-Brücke). MS (ESI in THF): m/z (%) = 773 [M-Cl]⁺ (100), 738 [M-2Cl]⁺ (62). IR: 3231; 3177 cm⁻¹ (νNH).

[(*p*-Cymol)ruthenium(chlorid)-bis(mesityl)-bis(*p*-tolyl)-oxalamidin-palladium(II)-chlorid]₂ (7)

In 20 ml Toluol wurden 0,44 g (0,54 mmol) des mononuclearen Rutheniumkomplexes **6** gelöst und zu einer Suspension von 0,17 g (0,54 mmol) Pd(acac)₂ in 20 ml Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 h am Rückfluss erhitzt. Die entstandene klare rote Lösung wurde auf 5 ml eingengt und mit 10 ml *n*-Hexan versetzt. Es wurde ein rotes Pulver erhalten, das aus wenig heißem Toluol umkristallisiert wurde. Ausbeute: 0,32 g (65 %). C₈₈H₁₀₀N₈Cl₄Pd₂Ru₂ (1826,6) C: 57,58 (ber. 57,86) H: 5,66 (5,52) N: 6,38 (6,13) %.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) = 1,17 (m, 12 H, -CH(CH₃)₂-Cymol), 1,85 (s, 12 H, p-CH₃-Mesityl), 2,00 (s, 6 H, -CH₃-Cymol), 2,07 (s, 12 H, -CH₃-Tolyl), 2,12; 2,16 (2s, je 12 H, -CH₃-Mesityl), 2,51 (m, 2 H, -CH(CH₃)₂-Cymol), 3,84; 4,12 (2 d_{AA'BB'}; ³J_{H-H} = 5,8 Hz, je 4 H, -CH-Cymol), 6,02-6,15 (4 Signale, 8 H, -CH-Mesityl), 6,44 (s, 8 H, -CH-Tolyl), 6,60; 7,31 (2 d_{AA'BB'}; ³J_{H-H} = 8,0 Hz, je 4 H, -CH-Tolyl). ¹³C-NMR (THF-d₈, 400 MHz): δ (ppm) = 19,3 (s, -CH₃-Cymol), 19,6 (p-CH₃-Mesityl), 20,8; 21,5 (2s, -CH₃-Tolyl/Mesityl), 22,8 (-CH(CH₃)₂-Cymol), 30,8 (-CH(CH₃)₂-Cymol), 81,4; 85,7 (-CH-Cymol), 99,9; 100,6 (C_{quart.}-Cymol), 123,7; 124,5; 125,6; 127,8; 128,5 (-CH_{aromat.}), 129,3; 132,7; 133,7; 134,4; 149,1 (C_{quart.}), 164,3 (C-Brücke). MS (ESI in Toluol): m/z (%) = 1790 [M-Cl]⁺ (27), 773 [M-C₃₄H₃₆N₄Cl₃Pd₂Ru]⁺ (100).

(*p*-Cymol)ruthenium(II)-chlorid-bis-(2-ethyl-pyridyl)-bis(*p*-tolyl)-oxalamidin-chlorid (8)

In 80 ml Toluol wurden 0,841 mmol (0,515 g) [Ru(*p*-Cymol)Cl₂]₂ und 3,33 mmol (1,585 g) H₂D gelöst und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die anfänglich orange Lösung veränderte ihre Farbe nach tiefrot. Die Lösung wurde auf etwa 20 ml eingengt und anschließend ein hellbrauner Niederschlag filtriert. Der erhaltene Feststoff wurde am Vakuum getrocknet, aus der Lösung wurden die Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

Ausbeute: 0,62 g (48 %). C₄₀H₄₆N₆Cl₂Ru (782,8) C 63,80 (61,37) H 6,26 (5,92) N 10,21 (10,74) %.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ (ppm) = 1,15 (d, ³J_{H-H} = 6,9 Hz, 6 H, -CH(CH₃)₂-Cymol), 2,17 (s, 3 H, -CH₃-Cymol), 2,33; 2,37 (2s, 6 H, -CH₃-*p*-tolyl), 2,54 (m, 1 H, -CH(CH₃)₂-Cymol), 2,82 (m, 8 H, -CH₂-), 4,36; 4,46 (2 d_{AA'BB'}; ³J_{H-H} = 6,2 Hz, je 2 H, -CH-Cymol), 6,99 - 7,46 (m, 14 H, -CH-*p*-Tolyl + -CH-Pyridyl), 8,39 (d, ³J_{H-H} = 5,9 Hz, 2 H, -H⁵-Pyridyl), 9,6 (s_{breit}, 2 H, -NH). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 19,2; 21,1; 21,5 (-CH₃); 22,6 (-CH(CH₃)₂-Cymol), 30,9 (-CH(CH₃)₂-Cymol), 37,6; 44,2 (-CH₂-), 84,5; 85,5 (-CH-Cymol), 100,9; 104,4 (C_{quart.}-Cymol), 121,5; 123,1; 123,7; 125,5; 125,6; 128,5; 129,3; 130,3; 136,3; 137,0; 138,3; 149,5; 156,6 (-C_{aromat.}), 158,8 (-C_{Brücke}). MS (ESI in CH₂Cl₂ + CH₃OH): m/z (%) = 779 [M-Cl+CH₃OH]⁺ (17), 747 [M-Cl]⁺ (100), 711 [M-2 Cl]⁺ (61), 477 [H₃D]⁺ (4).

(4,4',4''-tri-*t*-butyl-terpyridin)-ruthenium(II)-chlorid-tetra(*p*-tolyl)-oxalamidin-chlorid (9)

0,25 g (0,55 mmol) H₂A, 0,34 g (0,55 mmol) [Ru(4,4',4''-tri-*t*-butyl-terpy)Cl₃] und 1,5 ml Triethylamin wurden in 60 ml Ethanol suspendiert und für 5 h am Rückfluss erhitzt. Die Farbe der Reaktionslösung schlug dabei von gelbbraun nach tiefviolett um. Das Ethanol wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert, der violette Rückstand mit 50 ml Wasser versetzt und 12 h gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser und Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Eine weitere Reinigung erfolgte durch Lösen in Methylenchlorid und Versetzen mit *n*-Heptan bis zur beginnenden Kristallisation. Ausbeute: 0,47 g (84 %). C₅₇H₆₅N₇Cl₂Ru (1020,2) C 66,46 (ber. 67,11) H 6,45 (6,42) N 9,42 (9,60) %.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) = 1,48 (s, 27 H, -C(CH₃)₃-terpy), 1,90; 2,00; 2,20; 2,27 (4s, 3 H jedes, -CH₃-*p*-Tolyl), 5,12 (d, ³J_{H-H} = 8,2 Hz, 2 H, -CH-*p*-Tolyl), 6,09 (d, ³J_{H-H} = 8,1 Hz, 2 H, -CH-*p*-Tolyl), 6,33 (d, ³J_{H-H} = 8,3 Hz, 2 H, -CH-*p*-Tolyl), 6,50 (d, ³J_{H-H} = 8,3 Hz, 2 H, -CH-*p*-Tolyl), 6,91 (d, ³J_{H-H} = 8,3 Hz, 4 H, -CH-*p*-Tolyl), 7,00 (d, ³J_{H-H} = 8,3 Hz, 2 H, -CH-*p*-Tolyl), 7,36 (d, ³J_{H-H} = 8,3 Hz, 2 H, -CH-*p*-Tolyl), 7,62 (d, ³J_{H-H} = 5,9 Hz, 2 H, H^{5,5'}-terpy), 7,81 (s, 2 H, H^{3',5'}-terpy), 7,93 (d, ⁴J_{H-H} = 1,9 Hz, 2 H, H^{3,3'}-terpy), 8,59 (d, ³J_{H-H} = 5,9 Hz, 2 H, H^{6,6'}-terpy), 11,10; 11,27 (2s, 2 H, -NH). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ (ppm) = 20,6; 20,9 (-CH₃-*p*-Tolyl), 30,7; 31,0 (-CH₃-terpy), 35,5; 35,6 (-C(CH₃)₃), 118,0 (-C^{3',5'}-terpy), 119,4 (-C^{3,3'}-terpy), 121,5; 122,9; 123,9 (-CH-*p*-Tolyl), 124,9 (-C^{5,5'}-terpy), 126,0; 127,8; 128,4; 128,7 (-CH-*p*-Tolyl), 133,7; 133,8 (-C_{quart.}-*p*-Tolyl), 135,3; 135,4; (-C_{quart.}), 143,9; 145,0 (-C_{quart.}-*p*-Tolyl), 152,5 (-C^{6,6'}-terpy), 153,1; 156,1; 157,7; 158,3; 159,3; 160,6 (-C_{quart.}). MS (ESI in THF): m/z (%) = 983 [M-Cl]⁺ (100).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] P. Feeling, M. Döring, F. Knoch, R. Beckert, H. Görls, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 405.
- [2] M. Döhring, H. Görls, R. Beckert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 551.
- [3] M. Ruben, S. Rau, A. Skirl, K. Krause, H. Görls, D. Walther, J. G. Vos, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *303*, 206.

- [4] D. Walther, M. Stollenz, H. Görls, *Organometallics* **2001**, 20, 4221.
- [5] T. Döhler, H. Görls, D. Walther, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 945.
- [6] D. Walther, T. Döhler, N. Theyssen, H. Görls, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2049.
- [7] P. Feeling, M. Döring, F. Knoch, R. Beckert, H. Görls, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 405.
- [8] M. Döring, P. Fehling, H. Görls, W. Imhof, R. Beckert, D. Lindauer, *J. Prakt. Chem.* **1999**, 341, 748.
- [9] D. Walther, M. Stollenz, L. Böttcher, H. Görls, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1560.
- [10] J. Wuckelt, M. Döring, H. Görls, P. Langer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 805.
- [11] C. T. Chen, H. Leigh, A. R. Cowley, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1761.
- [12] S. Rau, L. Böttcher, S. Schebesta, M. Stollenz, H. Görls, D. Walther, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2800.
- [13] J. Rall, A. F. Stange, K. Hübler, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2682.
- [14] S. Fortin, A. L. Beauchamp, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 105.
- [15] S. de Souza Lemos, K. E. Bessler, E. Schulz Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 30.
- [16] S. de Souza Lemos, K. E. Bessler, E. Schulz Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 701.
- [17] S. Fortin, A. L. Beauchamp, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4886.
- [18] S. Belanger, L. Beauchamp, *Acta Crystallogr.* **1995**, C55, 517.
- [19] D. Boinnard, P. Cassoux, V. Petrouleas, J.-M. Savariault and J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4114.
- [20] J. Cancela, M. J. Gonzales Gasmedia, M. Quiros, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 313, 156.
- [21] M. A. Martinez Lorente, F. Dahan, Y. Sanakis, V. Petrouleas, A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5346.
- [22] J. G. Dance, A. S. Abushamleh, H. A. Goodwin, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 43, 217.
- [23] A. D. Mighell, C. W. Reimann, F. A. Mauer, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 60.
- [24] S. Rau, B. Schäfer, S. Schebesta, A. Grüßing, W. Poppitz, D. Walther, M. Duati, W. R. Browne, J. G. Voss, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1503.
- [25] L. Böttcher, D. Walther, H. Görls, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1208.
- [26] L. S. Hegedus, B. Akermark, D. J. Olsen, O. P. Anderson, K. Zetterberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 697.
- [27] R. Bauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 2650.
- [28] T. Ben Hadda, H. Lebozec, *Polyhedron* **1988**, 7, 575.
- [29] COLLECT, Data Collection Software; Nonius B.V., Netherlands, **1998**.
- [30] Z. Otwinowski & W. Minor, „Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode“, in *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography, Part A*, edited by C.W. Carter R.M. Sweet, pp. 307–326, Academic Press **1997**.
- [31] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467–473.
- [32] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [33] CCDC 212161–212168 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ; Fax:(+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).