

TRIPYRRINE
KOORDINATIONSCHEMIE AN EINEM
PORPHYRINFRAGMENT



KRISTALLSTRUKTURANALYSEN METALLOORGANISCHER UND
KOORDINATIONSCHEMISCHER VERBINDUNGEN

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Carsten D. Brandt

aus

Düsseldorf

Würzburg 2002

Eingereicht am: _____

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

der Dissertation

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

MEINEN ELTERN

DANK

Zuerst möchte ich meinen Doktorvätern Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. H. Werner und Herrn Dr. M. Bröring ganz herzlich dafür danken, daß ich meine Dissertation in ihrem Arbeitskreis anfertigen konnte, vor allem aber für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Freiheiten, die sie mir gelassen haben.

Bei allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitskreise Werner, Veghini, Gade und Bröring möchte ich mich für das allzeit angenehme Arbeitsklima und die große Hilfsbereitschaft bedanken. Die gemeinsam verbrachte Zeit im Institut und außerhalb wird mir unvergessen bleiben. Besonders an meine alten Laborkollegen Birgit und Stefan und meine neue Laborkollegin Esther geht ein großes Dankeschön für die unterhaltsame Laboratmosphäre und die gute Zusammenarbeit. Für den Spaß und die gute Zusammenarbeit während unserer Diaspora im Hard-Rock-Labor möchte ich besonders Sascha danken. Er hat mit seiner Erfahrung und mit seinem Engagement einen großen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet.

Meine Dankbarkeit gilt auch Frau Svea Graupner und Herrn Max Sieber, die im Rahmen eines Fortgeschrittenenpraktikums wichtige Beiträge zu dieser Arbeit geleistet haben.

An dieser Stelle sei auch Frau I. Bräunert, Frau B. Jordan, Frau B. Mayer, Frau A. Melber und Frau I. Pross für die jederzeit unbürokratische Hilfe gedankt.

Den Kristallographen der ganzen Fakultät danke ich für die unkomplizierte Zusammenarbeit. Insbesondere sei an dieser Stelle den Mitgliedern des AK Stalke für die immer freundliche Hilfe gedankt. Last but not least sei ein großer Dank an Birgit, Kerstin und Christian ausgesprochen, die mich mit viel Engagement in die Geheimnisse der Kristallographie eingeführt haben.

Ein besonderer Dank gebührt Herrn C. Hell für sein Engagement bei der Betreuung der Computer.

Dank schulde ich auch Herrn Dr. R. Bertermann, Herrn I. Richter, Herrn Dr. W. Buchner, Frau M.-L. Schäfer, Herrn U. Schmitt, Herrn S. Jung und Herrn C. Hell für die Aufnahme der 300 bzw. 400 MHz-NMR-Spektren.

Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich danke ich für die Aufnahmen von Massenspektren. Besonders dankbar bin ich für ihre Diskussionsbereitschaft, mit der sie mir oft weitergeholfen haben. Frau R. Schedl und Herrn C. P. Kneis sei für die Durchführung von Elementaranalysen und Differential-Thermoanalysen gedankt. Für die Anfertigung und stets schnelle Reparatur von Glasgeräten danke ich den Herren B. Fertig und J. Ryvola.

Ein großes Dankeschön geht an Stephan, Serguei, Christian, Thomas und Justin für die zuverlässige und schnelle Korrektur dieses Manuskripts. Besonders danken möchte ich an dieser Stelle auch Martin, der die letzten Tage viel Zeit mit der Korrektur dieser Arbeit verbracht hat.

An dieser Stelle möchte ich es auch nicht versäumen, meinen Eltern für die immerwährende Unterstützung und alles, was sie für mich getan haben, zu danken.

EIN TEIL DER ERGEBNISSE WURDE BEREITS VERÖFFENTLICHT:

1. „Breaking the rule: Synthesis and molecular structure of dinuclear rhodium complexes with bridging and semibridging trialkylphosphine ligands“, T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4069-4072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3909-3911.
2. „Easy and Reversible C-H Activation of a Substituted Benzene“, G. Canepa, C. D. Brandt, H. Werner, *Organometallics* **2001**, *20*, 604-606.
3. „Tripyrrin – the missing link in the series of oligopyrrolic ligands“, M. Bröring, C. D. Brandt, *Chem. Commun.*, **2001**, 499-500.
4. „A cationic Allenylideneruthenium(II) Complex with Two Bulky Hemilabile Phosphine Ligands“, S. Jung, C. D. Brandt, H. Werner, *New. J. Chem.* **2001**, *25*, 1101-1103.
5. „Molecular and Electronic Structure of (2,2'-Bidipyrrinato)nickel(II) Complexes“, M. Bröring, C. D. Brandt, J. Lex, H.-U. Humpf, J. Bley-Escrich, J.-P. Gisselbrecht, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2549-2556.
6. „A Series of Ruthenium(II) Complexes Containing the Bulky Functionalized Trialkylphosphines $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{XC}_6\text{H}_5$ as Ligands“, S. Jung, K. Ilg, C. D. Brandt, J. Wolf, H. Werner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 318-327.
7. „One compound, two structures: synthesis, structures and reactivity of a novel tripyrrinatopalladium(II)-trifluoroacetate complex TrpyPdOAc_f “, M. Bröring, C. D. Brandt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1391-1395.
8. „Structural and Spectroelectrochemical Studies on (2,2'-Bidipyrrinato)copper(II) and -palladium(II) Complexes“, M. Bröring, C. D. Brandt, J. Bley-Escrich, J.-P. Gisselbrecht, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 910-917.
9. „Preparation, Molecular Structure, and Fundamental Vibrational Modes of the Dinuclear Complexes $\text{trans}-\{[\text{RhX}(\text{PiPr}_3)_2]\{\mu\text{-}1,3\text{-}(\text{CN})_2\text{C}_6\text{H}_4\}\}$ “, D. Moigno, B. Callejas-Gaspar, J. Gil-Rubio, C. D. Brandt, H. Werner, W. Kiefer, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *334*, 355-364.
10. „Tuning the helicity of (2,2'-bidipyrrinato)nickel(II) complexes“, M. Bröring, C. D. Brandt, *Monatsh. Chem.* **2002**, *133*, 623-630.
11. „Mono- and Di-nuclear Palladium(II) Complexes with Bulky Arsino-(phosphino)methanes in Different Coordination Modes“, U. Schmidt, K. Ilg, C. D. Brandt, H. Werner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2815-2824.
12. „A New Type of Chainlike Tetranuclear Rhodium Complexes with PR_3 and AsMe_3 as Bridging Ligands“, T. Pechmann, C. D. Brandt, C. Röger, H. Werner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2398-2401; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2301-2303.

13. „An Unprecedented Dinuclear Alkylrhodium(III) Complex Built up by Two 14-Electron [RhCl₂(alkyl)(PR₃)] Unit”, G. Canepa, C. D. Brandt, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9666-9667.
14. „Mono- and Dinuclear Rhodium Complexes with Arsino(phosphino)methanes in Different Coordination Modes“, H. Werner, U. Schmidt, B. Weberndörfer, C. D. Brandt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2383-2394.
15. „First (Tripyrrinato)nickel(II) complexes TrpyNiX with X = Cl, Br, I: Synthesis, structures and solvent coordination“, M. Bröring, S. Prikhodovski, C. D. Brandt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, *22*, 4213-4218.
16. „Unexpected formation and structural characterisation of a novel rhodium B₁₂ analogue“, M. Bröring, E. Cónsul Tejero, A. Pfister, C. D. Brandt, Jesús Pérez Torrente, *Chem. Commun.* **2002**, 3058-3059.
17. „Synthetic and Structural Studies on Metal Complexes of the Porphyrin Fragment Ligand Tripyrrin“; M. Bröring, C. D. Brandt, S. Prikhodovski, *J. Porph. Phthal.*, zur Publikation angenommen.

INHALTSVERZEICHNIS

A Tripyrrine - Koordinationschemie an einem Porphyrinfragment

Zusammenfassung	96
Summary	102
Experimentalteil	108
Literaturverzeichnis	264

B Kristallstrukturanalysen metallorganischer und koordinations- chemischer Verbindungen

	CCLXXVII
Erläuterungen zur Strukturbestimmung	CCLXXXVIII
Anhang	428

ANMERKUNG:

Die Teile **A** und **B** dieser Arbeit sind jeweils in sich abgeschlossen. Aus diesem Grund erfolgt die Nummerierung der Verbindungen separat. Weiterhin verfügen beide Teile über eigene Inhalts- und Literaturverzeichnisse.

Der Anfang ist die Hälfte des Ganzen.

(Aristoteles)

TEIL A

TRIPYRRINE - KOORDINATIONSCHEMIE

AN EINEM PORPHYRINFRAGMENT

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG	1
Zielsetzung und Struktur dieser Arbeit	5
 DURCHFÜHRUNG	 6
 Kapitel 1 Tripyrrin – Das fehlende Glied in der Reihe der linearen Oligo- pyrrole	 6
1.1. Synthese der Pyrrolbausteine	8
1.1.1. Darstellung von 3,4-Diethylpyrrol, 3,4-Diethyl-2-methylpyrrol und 3-Ethyl-2,4- dimethylpyrrol	8
1.1.2. Darstellung von 2,3,4-Trimethylpyrrol XXIX	9
1.1.3. Synthese der 2,5-Diformylpyrrole.	10
1.1.4. Versuch einer alternativen Synthese von 2,5-Diformylpyrrol	11
1.2. Darstellung alkylsubstituierter Tripyrrine (Trpy) als Dikationen	11
 Kapitel 2 Metallierung von Tripyrrinen	 15
2.1 Darstellung von Metallotripyrrinen als Trifluoracetate TrpyMOAc _f mit M = Co(II), Cu(II), Zn(II) und Pd(II)	15
2.2. Kristallstrukturanalysen	17
2.3. Weitere Versuche zu Metallierungsreaktionen	24
 Kapitel 3 Ligandenaustauschreaktionen an Metallotripyrrinen	 28
3.1. Ligandenaustauschreaktionen	28
3.2. Kristallstrukturanalysen	31
3.3. Diskussion der NMR-spektroskopischen Befunde	37
3.4. Reaktivität von Metallotripyrrinen gegenüber Alkylierungs-Reagenzien	39
3.5. Redox-Verhalten von Metallotripyrrinen	41
 Kapitel 4 Kationische Tripyrrinatopalladium(II)-Komplexe: Stabilisierung „reaktiver“ Intermediate	 44
4.1. [TrpyPd]B(Ar _f) ₄ – Ein koordinativ und elektronisch ungesättigter Komplex?	44
4.1.1. Umsetzung mit Salzen schwachkoordinierender Anionen	45
4.1.2. [(Trpy)Pd] ⁺ - 14 VE-Komplex oder solvens-stabilisierte Spezies ?	47

4.1.3.	Darstellung der dinuklearen Komplexe $[\{(Trpy)Pd\}_2(\mu^2-OAc_f)]B(Ar_f)_4$ (44, 45)	49
4.1.4.	Kristallstrukturanalysen von $[\{(Trpy)Pd\}_2(\mu^2-OAc_f)]B(Ar_f)_4$ (44, 45)	50
4.1.5.	Versuch zur Darstellung eines heterodinuklearen Komplexes	52
4.1.6.	Darstellung der Methylisonitrilkomplexe 46 und 47	54
4.1.7.	Kristallstrukturanalyse von $[(Trpy)Pd(CNMe)]B(Ar_f)_4$ (47)	55
4.2.	Reaktivität des $[(Trpy)Pd]^+$ -Ions gegenüber einfachen Donoren	57
4.2.1.	Mono- <i>versus</i> Diphosphankomplexe mit Trimethylphosphan	57
4.2.2.	Kristallstrukturanalysen der Trimethylphosphan-Komplexe 48-50	60
4.2.3.	Darstellung von Monophosphankomplexen	64
4.2.4.	Koordination von Bisphosphanen – Darstellung von $[\{(Trpy)Pd\}_2(\mu^2-dppf)]B(Ar_f)_4$ (57) und $[(Trpy)Pd(\kappa^2-dppf)]B(Ar_f)_4$ (58)	66
4.2.5.	Reaktivität gegenüber N-Oxiden und Aminen	70
4.2.6.	Kristallstrukturanalyse des <i>tert</i> -Butylamin-Komplexes 59	71
4.3.	Reaktivität des $(Trpy)Pd^+$ -Ions gegenüber Diazoalkanen – Synthese der ersten Palladium(II)-Komplexe mit nicht-heteroatomstabilisierten Carbenliganden	73
4.3.1.	Umsetzung von $(Trpy)PdOAc_f$ (11) mit Di(<i>p</i> -tolyl)diazomethan	75
4.3.2.	Umsetzung von $[(Trpy)Pd]B(Ar_f)_4$ (43) mit Phenyl Diazomethan	76
4.3.3.	Umsetzung von $[(Trpy)Pd]B(Ar_f)_4$ (43) mit Diaryldiazomethanen (Ar = Ph, <i>p</i> -Tol)	77
4.3.4.	Kristallstrukturanalyse von $[(Trpy)Pd=C(p-Tol)_2]B(Ar_f)_4$ (61)	78
4.3.5.	Darstellung von Palladiumcarben-Komplexen mit dem 3,4,13,14-Tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato-Ligand	81
4.3.6.	Untersuchungen zur Reaktivität der neuartigen Carbenkomplexe	82
Kapitel 5 Kationische Kobalt(II)- und Zink(II)-Komplexe von Tripyrrinen		84
5.1.	Darstellung von $[(Trpy)Co(CNMe)]B(Ar_f)_4$ (63)	85
5.2.	Kristallstrukturanalyse von $[(Trpy)Co(CNMe)]B(Ar_f)_4$ (63)	86
5.3.	Umsetzung von $(Trpy)CoOAc_f$ (6) mit $Na(BAr_f)_4$	87
5.4.	Reaktivität gegenüber Phosphanen	88
5.5.	Kristallstrukturanalyse von $[(Trpy)Co(PMe_3)_2]B(Ar_f)_4$ (65)	89
5.6.	Kristallstrukturanalyse von $[(Trpy)Co(PiPr_3)]B(Ar_f)_4$ (66)	91
5.7.	Versuch zur Darstellung eines Carbenkobalt-Komplexes	92
5.8.	Darstellung eines dreifach-koordinierten Zinkkations	93
5.8.1.	Umsetzung von $(Trpy)ZnOAc_f$ (9) mit $NaBPh_4$	94
5.8.2.	Umsetzung von $(Trpy)ZnOAc_f$ (9) mit $NaB(Ar_f)_4$	95
ZUSAMMENFASSUNG		96
SUMMARY		102

EXPERIMENTALTEIL	108
1. Allgemeine Angaben	108
1.1. Spektroskopische Methoden	108
1.2. Analytische Methoden	109
1.3. Chromatographie und Dünnschichtchromatographie	110
1.4. Allgemeines	110
2. Beschreibung der Versuche	111
2.1. Kapitel 1	111
Darstellung der Tripyrrine 1-5 als Bis(hydrotrifluoracetate) - Allgemeine Arbeitsvorschrift	111
1. Versuch zur Darstellung von 3,4-Dichlor-2,5-diformylpyrrol	111
2. Darstellung von 2,3,4,13,14,15-Hexamethyltripyrrin als Bis(hydrotrifluoracetat) (1)	112
3. Darstellung von 3,14-Diethyl-2,4,13,15-tetramethyltripyrrin' als Bis(hydrotrifluoracetat) (2)	112
4. Darstellung von 3,4,13,14-Tetraethyl-2,15-dimethyltripyrrin als Bis(hydrotrifluoracetat) (3)	112
5. Darstellung von 8,9-Diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrrin als Bis(hydrotrifluoracetat) (4)	113
6. Darstellung von 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrin als Bis(hydrotrifluoracetat) (5)	113
7. Versuch zur Darstellung von 8,9-Diethyl-3,4,13,14-tetramethyltripyrrin als Bis(hydrotrifluoracetat)	114
2.2. Kapitel 2	114
Darstellung der Trifluoracetato-(tripyrrinato)metall(II)-Komplexe 6-15 - Allgemeine Arbeitsvorschrift	114
8. Darstellung von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kobalt(II) (6)	115
9. Darstellung von Trifluoracetato-(8,9-diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrrinato)kobalt(II) (7)	115
10. Darstellung von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kupfer(II) (8)	116
11. Kristallstrukturanalyse von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kupfer(II) (8)	116

12. Darstellung von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) (9)	119
13. Kristallstrukturanalyse von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) (9)	120
14. Darstellung von Trifluoracetato-(8,9-diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrinato)zink(II) (10)	122
15. Kristallstrukturanalyse von Trifluoracetato-(8,9-diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrinato)zink(II) (10)	123
16. Darstellung von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (11)	126
17. Kristallstrukturanalyse von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (11)	126
18. Darstellung von Trifluoracetato-(8,9-diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrinato)palladium(II) (12)	132
19. Darstellung von Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (13)	132
20. Kristallstrukturanalysen von Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (13)	133
21. Darstellung von Trifluoracetato-(3,14-diethyl-2,4,13,15-tetramethyltripyrinato)palladium(II) (14)	138
22. Kristallstrukturanalyse von Trifluoracetato-(3,14-diethyl-2,4,13,15-tetramethyltripyrinato)palladium(II) (14)	139
23. Darstellung von Trifluoracetato-(2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrinato)palladium(II) (15)	141
24. Versuch zur Darstellung von Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)platin(II)	142
25. Versuch zur Darstellung von Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)platin(II)	142
26. Versuch zur Darstellung von Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)eisen(II)	143
27. Versuch der Darstellung von Bromo-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)eisen(II)	143
28. Versuch zur Darstellung von X ₂ - (3,4,13,14-Tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-eisen(III) (X = Acetat, Chlor, Trifluoracetat)	144
29. Versuch zur Darstellung von Acetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)mangan(II)	144
30. Versuch zur Darstellung von Trifluoracetato-(3,14-diethyl-2,4,13,15-tetramethyltripyrinato)mangan(II)	145
31. Versuch zur Darstellung von (3,4,13,14-Tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)silber(I)	145
32. Versuch zur Darstellung von (3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyl)lithium(I)	145
33. Versuch zur Darstellung von Benzyl-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl)magnesium(II)	146

34. Versuch zur Darstellung von Dimethyl-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl)aluminium(III)	146
35. Versuche zur Darstellung von (3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)rhodium(I)	146
36. Versuche zur Darstellung von Dichloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)rhodium(III)	147
37. Versuche zur Darstellung von (3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)iridium(I)	148
2.3. Kapitel 3	148
Darstellung von Tripyrriinatometall(II)-X-Komplexen durch Ligandenaustausch - Allgemeine Arbeitsvorschrift	148
38. Darstellung von Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (16)	148
39. Darstellung von Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (17)	149
40. Kristallstrukturanalyse von Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (17)	150
41. Darstellung von Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (18)	152
42. Umsetzung von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (11) mit Fluoriden	153
43. Darstellung von Azido-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (19)	154
44. Darstellung von Cyano-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (20)	155
45. Darstellung von Isocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (21)	155
46. Darstellung von Isothiocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (22)	156
47. Kristallstrukturanalyse von Isothiocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (22)	157
48. Darstellung von Nitrato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (23)	159
49. Darstellung von <i>tert</i> -Butylthiolato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (24)	160
50. Darstellung von Chloro-(3,4,8,9,13,14,15-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) (25)	161
51. Darstellung von Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) (26)	162
52. Kristallstrukturanalyse von Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) (26)	162

53. Darstellung von Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-kupfer(II) (27)	165
54. Kristallstrukturanalyse von Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(II) (27)	165
55. Darstellung von Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-kupfer(II) (28)	167
56. Darstellung von Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-kupfer(II) (29)	168
57. Darstellung von Azido-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-kupfer(II) (30)	168
58. Darstellung von Isocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-kupfer(II) (31)	169
59. Darstellung von Isothiocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(II) (32)	169
60. Darstellung von Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-zink(II) (33)	170
61. Darstellung von Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-zink(II) (34)	170
62. Darstellung von Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-zink(II) (35)	171
63. Darstellung von Azido-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-zink(II) (36)	172
64. Kristallstrukturanalyse von Azido-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) (36)	172
65. Darstellung von Isocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-zink(II) (37)	175
66. Darstellung von Chloro-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (38)	175
67. Darstellung von Bromo-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (39)	176
68. Darstellung von Iodo-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (40)	177
69. Umsetzung von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl)-palladium(II) (10) mit LiCp*	178
70. Umsetzung von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl)zink(II) (9) mit Alkylierungsmitteln	178
71. Versuche zur Darstellung von Methyl-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II)	179
72. Versuch zur Darstellung von Methyl-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)	179
73. Versuch zur Darstellung von Methyl-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl)platin(II)	180
74. Umsetzung von Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (18) mit Phenyl-(triphenylstannyl)acetylen	180

75. Umsetzung von Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-kobalt(II) (25) mit <i>t</i> BuO ₂ H	181
76. Versuch zur Oxidation von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) (6)	181
77. Versuch zur Darstellung von MeCN-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(I)	181
2.4. Kapitel 4	182
Austauschreaktionen von TrpyPdOAcf-Komplexen 11 und 13 gegen schwachkoordinierende Anionen: Darstellung von kationischen TrpyPd(II)-L-Komplexen als B(Ar_f)₄-Salze - Allgemeine Arbeitsvorschrift	182
78. Darstellung von Difluorphosphato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (41)	182
79. Darstellung von Difluorphosphato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (42)	183
80. Umsetzung von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (11) mit NaBF ₄	183
81. Umsetzung von Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (17) mit AgBF ₄	184
82. Darstellung von (3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (43)	184
83. Darstellung von (μ ² -Trifluoracetato)-bis[(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)] als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (44)	185
84. Kristallstrukturanalyse von (μ ² -Trifluoracetato)-bis[(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)][B(Ar _f) ₄] (44)	186
85. Darstellung von (μ ² -Trifluoracetato)-bis[(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)] als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (45)	192
86. Kristallstrukturanalyse von (μ ² -Trifluoracetato)-bis[(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)][B(Ar _f) ₄] (45)	193
87. Versuch zur Darstellung von [(3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)][μ ² -O ₂ CCF ₃][(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II)]	199
88. Versuch zur Darstellung von (μ ² -dipp)-(3,4,13,14-Tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat	200
89. Darstellung von Methylisonitril-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (46)	200
90. Darstellung von Methylisonitril-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (47)	201
91. Kristallstrukturanalyse von [Methylisonitril-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)][B(Ar _f) ₄] (47)	201
92. Darstellung von Trimethylphosphan-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (48)	206

93. Kristallstrukturanalyse von [Trimethylphosphan-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II)][B(Ar_f)₄] (**48**) 207
94. Darstellung von Trimethylphosphan-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**49**) 212
95. Kristallstrukturanalyse von [Trimethylphosphan-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II)][B(Ar_f)₄] (**49**) 213
96. Darstellung von Bis(trimethylphosphan)-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**50**) 218
97. Kristallstrukturanalyse von [Bis(trimethylphosphan)-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II)][B(Ar_f)₄] (**50**) 218
98. Darstellung von Bis(trimethylphosphan)-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**51**) 223
99. Darstellung von Bis(trimethylphosphan)-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) als Trifluoracetat (**52**) 224
100. Darstellung von Triethylphosphan-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**53**) 225
101. Darstellung von Triethylphosphan-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**54**) 226
102. Darstellung von Tri-*iso*-propylphosphan-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**55**) 227
103. Darstellung von Tri-*iso*-propylphosphan-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**56**) 227
104. Versuch zur Darstellung von *n*-Butylphosphan-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl]borat 228
105. Darstellung von (μ^2 -dppf)-Bis[(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II)] als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**57**) 228
106. Darstellung von dppf-(3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)-palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**58**) 229
107. Versuch zur Darstellung von PNO-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat 230
108. Darstellung von *tert*-Butylamino-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**59**) 230
109. Kristallstrukturanalyse von [*tert*-Butylamino-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II)][B(Ar_f)₄] (**59**) 231
110. Umsetzung von (3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**43**) mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylanilin 236
111. Versuch der Darstellung von Phenylmethyliden-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl]borat 236
112. Darstellung von Diphenylmethyliden-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**61**) 237
113. Darstellung von Di-(*p*-tolyl)methyliden-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**62**) 237

114. Kristallstrukturanalyse von [Di-(<i>p</i> -tolyl)methyliden-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II)][B(Ar _f) ₄] (62)	238
115. Darstellung von Di-(<i>p</i> -tolyl)methyliden-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (63)	243
116. Umsetzung von Di-(<i>p</i> -tolyl)methyliden-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-borat (62) mit [PPN]OPh	244
117. Untersuchung zur Reaktivität von Diphenylmethyliden-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)-palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (61)	244
Kapitel 5	245
118. Darstellung von Methylisonitril-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kobalt(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (63)	245
119. Kristallstrukturanalyse von [Methylisonitril-(3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kobalt(II)][B(Ar _f) ₄] (63)	246
120. Darstellung von (μ^2 -Trifluoracetato)-bis[(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kobalt(II)] als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat] (64)	250
121. Darstellung von Bis(trimethylphosphan)-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kobalt(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (65)	251
122. Kristallstrukturanalyse von [(PMe ₃) ₂ (3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kobalt(II)][B(Ar _f) ₄] (65)	251
123. Darstellung von Tri- <i>i</i> -propylphosphan-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kobalt(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (66)	256
124. Kristallstrukturanalyse von [(PiPr ₃)(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kobalt(II)][B(Ar _f) ₄] (66)	257
125. Versuch zur Darstellung von [Di(<i>p</i> -tolyl)methyliden]-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kobalt(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat	262
126. Versuch zur Darstellung von PNO-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kobalt(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat	262
127. Umsetzung von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)zink(II) (9) mit NaBPh ₄	263
128. Darstellung von (3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)zink(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (67)	263
LITERATURVERZEICHNIS	264

ERLÄUTERUNGEN

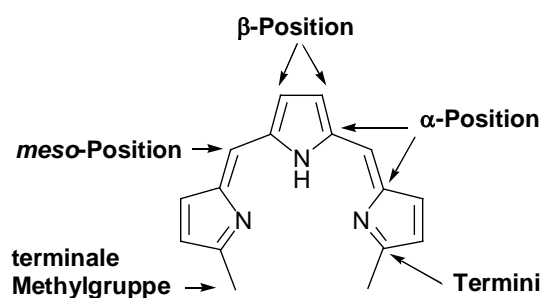
ALPHABETISCHES VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

acac	Acetylacetonat
BAlI	Bis(aminopyridyl)isoindolin
B(Ar _f) ₄	Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
BDP	2,2'-Bidipyrrin
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
COD	Cyclooctadien
COE	Cycloocten
Cp	Cyclopentadienyl
Cp [*]	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
dipp	Bis(diisopropylphosphino)propan
dppf	Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen
Et	Ethyl
L	Neutralligand
M	Metall
Me	Methyl
OAc	Acetat
OAc _f	Trifluoracetat
Ph	Phenyl
PNO	3,5-Dimethylpyridin- <i>N</i> -oxid
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
R	Organylrest (auch heterosubstituiert oder Wasserstoff)
THF	Tetrahydrofuran
<i>p</i> Tol	<i>para</i> -Tolyl
Trpy	Tripyrrin
X	anionischer Ligand oder Heterosubstituent

Für die Beschreibung von spektroskopischen Daten verwendete Abkürzungen werden in der Legende des Experimentals teils unter „Spektroskopische Methoden“ erläutert.

Literaturhinweise sind durch hochgestellte Zahlen in eckigen Klammern gekennzeichnet. Eigene Verbindungen werden durch fettgedruckte arabische Ziffern, die übrigen Verbindungen mit römischen symbolisiert.

In Anlehnung an die Nomenklatur der Porphyrinchemie werden die Positionen im Kohlenstoffgerüst der Tripyrrine mit α , β und *meso* bezeichnet. Dabei werden die beiden endständigen α -Positionen des Tripyrrins als „Termini“, die endständigen Methylgruppen als „terminale“ Methylgruppen bezeichnet. Für eine Diskussion zu den verwendeten Namen und dem Nomenklatorsystem siehe [1].



VERZEICHNIS DER NUMMERIERTEN VERBINDUNGEN

KAPITEL 1

- (1) 2,3,4,13,14,15-Hexamethyltripyrrin als Bis(hydrotrifluoracetat)
- (2) 3,14-Diethyl-2,4,13,15-tetramethyltripyrrin als Bis(hydrotrifluoracetat)
- (3) 3,4,13,14-Tetraethyl-2,15-dimethyltripyrrin als Bis(hydrotrifluoracetat)
- (4) 8,9-Diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrrin als Bis(hydrotrifluoracetat)
- (5) 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrin als Bis(hydrotrifluoracetat)

KAPITEL 2

- (6) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kobalt(II)
- (7) Trifluoracetato-(8,9-diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrrinato)kobalt(II)
- (8) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kupfer(II)
- (9) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)zink(II)
- (10) Trifluoracetato-(8,9-diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrrinato)zink(II)
- (11) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II)
- (12) Trifluoracetato-(8,9-diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrrinato)palladium(II)
- (13) Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II)
- (14) Trifluoracetato-(3,14-diethyl-2,4,13,15-tetramethyltripyrrinato)palladium(II)
- (15) Trifluoracetato-(2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrrinato)palladium(II)

KAPITEL 3

- (16) Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II)
- (17) Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II)
- (18) Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II)
- (19) Azido-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II)
- (20) Cyano-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II)
- (21) Isocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II)
- (22) Isothiocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II)
- (23) Nitrate-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II)
- (24) *t*-Butylthiolato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II)
- (25) Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kobalt(II)
- (26) Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kobalt(II)
- (27) Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kupfer(II)
- (28) Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kupfer(II)
- (29) Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kupfer(II)
- (30) Azido-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kupfer(II)
- (31) Isocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kupfer(II)
- (32) Isothiocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kupfer(II)
- (33) Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)zink(II)

- (34) Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II)
 (35) Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II)
 (36) Azido-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II)
 (37) Isocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II)
 (38) Chloro-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)
 (39) Bromo-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)
 (40) Iodo-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)

KAPITEL 4

- (41) Difluorphosphato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)
 (42) Difluorphosphato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)
 (43) (3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
 (44) (μ^2 -Trifluoracetato)-bis[(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II)] als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
 (45) (μ^2 -Trifluoracetato)-bis[(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)] als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
 (46) Methylisonitril-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
 (47) Methylisonitril-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
 (48) Trimethylphosphan-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
 (49) Trimethylphosphan-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
 (50) Bis(trimethylphosphan)-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
 (51) Bis(trimethylphosphan)-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
 (52) Bis(trimethylphosphan)-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Trifluoracetat
 (53) Triethylphosphan-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
 (54) Triethylphosphan-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
 (55) Tri-*i*-propylphosphan-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
 (56) Tri-*i*-propylphosphan-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
 (57) (μ^2 -dppf)-bis[(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)] als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
 (58) dppf-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat

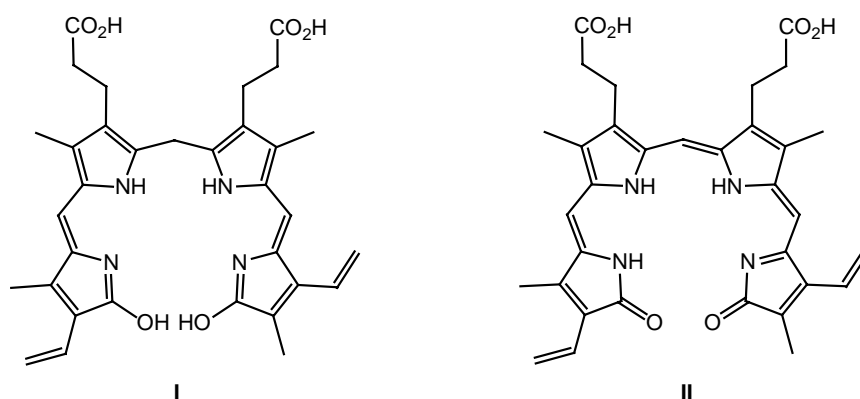
- (59) *tert*-Butylamino-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
- (60) [Diphenylmethyliden]-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
- (61) [Di(*p*-tolyl)methyliden]-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
- (62) [Di(*p*-tolyl)methyliden]-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat

KAPITEL 5

- (63) Methylisonitril-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
- (64) (μ^2 -Trifluoraceto)-bis[(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II)] als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat]
- (65) Bis(trimethylphosphan)-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
- (66) Tri-*i*-propylphosphan-(3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
- (67) (3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat

EINLEITUNG

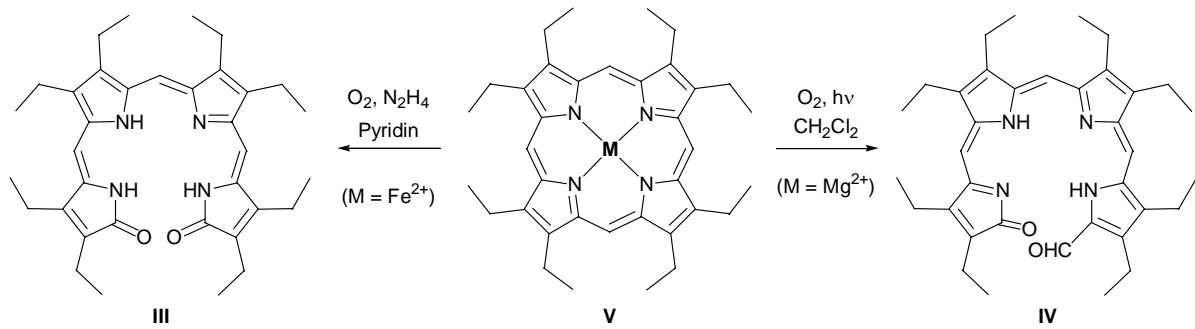
Offenkettige Oligopyrrole finden sich in der Biosphäre als Abbauprodukte der Porphyrine.^[1] Bis heute werden wichtige offenkettige Tetrapyrrole vom Biliverdin-Typ auch *in vitro* durch biomimetische Ringöffnungsreaktionen an Metalloporphyrinen dargestellt. Die ersten Berichte über die Fähigkeit von natürlichen Gallenfarbstoffen **I** und **II** und verwandten Bilenen, Metallkomplexe mit Übergangsmetallionen zu bilden, stammen von Lemberg (1934) und Fischer (1941) (Schema 1).^[2] In den folgenden Jahren wurden vornehmlich präparative Möglichkeiten zum Aufbau der Bilene entwickelt,^[1b] und das koordinationschemische Augenmerk bei den Oligopyrrolen fiel nahezu ausschließlich auf die Porphyrine und ähnliche Makrozyklen.^[3]



Schema 1. Bilirubin **I** und Biliverdin **II**.

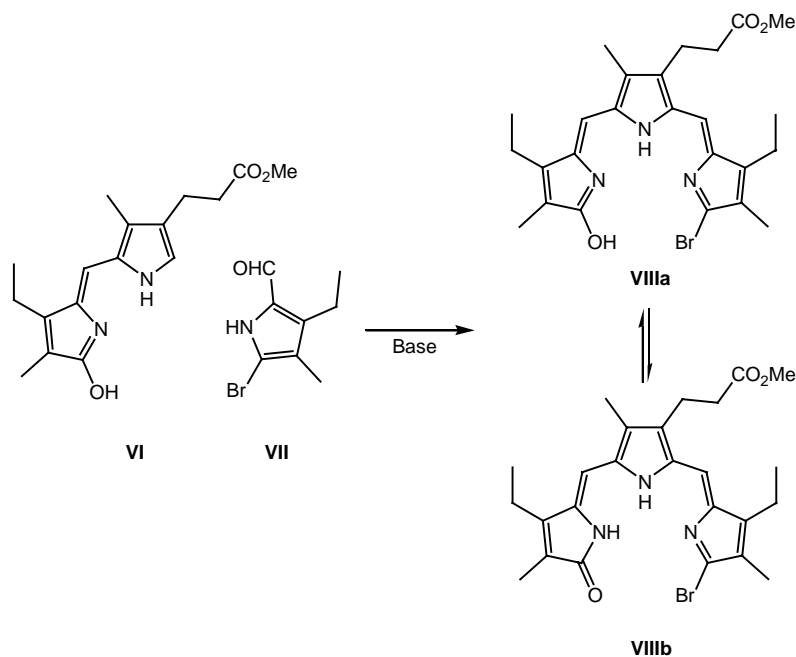
Ausgehend von Fragestellungen aus der Porphyrinchemie, speziell dem oxidativen und photooxidativen Häm-Abbau,^[4] wurden seit Mitte der 70er Jahre durch Fuhrhop erstmals gezielte Untersuchungen zur Koordinationschemie offenkettiger Oligopyrrole an den Biliverdintypen **III** und **IV** durchgeführt (Schema 2).^[5] Eine besondere Bedeutung kommt hier sicherlich dem von Bonnett beschriebenen Octaethylbilindion **III** zu, an dem wichtige Beobachtungen zur Koordinationschemie von Oligopyrrolen gemacht werden konnten.^[6]

Verbindungen mit drei Pyrroleinheiten sind ebenfalls seit langem bekannt.^[7] Bei diesen handelt es sich jedoch meist um nicht vollständig konjugierte Verbindungen. Das erste Tripyrrin **VIII**



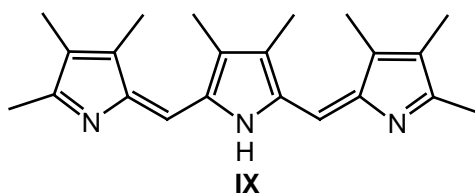
Schema 2. Darstellung der Octaethylbiliverdin-Derivate **III** und **IV** durch biomimetische Ringöffnung von Octaethylporphyrinato-Komplexen **V**.

wurde erst 1939 von Fischer und Reinecke in der Literatur beschrieben. Dieses ist durch die Kondensation von Ätio-Neoxanthobilirubinsäure **VI** mit 5-Brom-3-ethyl-2-formyl-4-methylpyrrol **VII** dargestellt worden (Schema 3).^[8]



Schema 3.

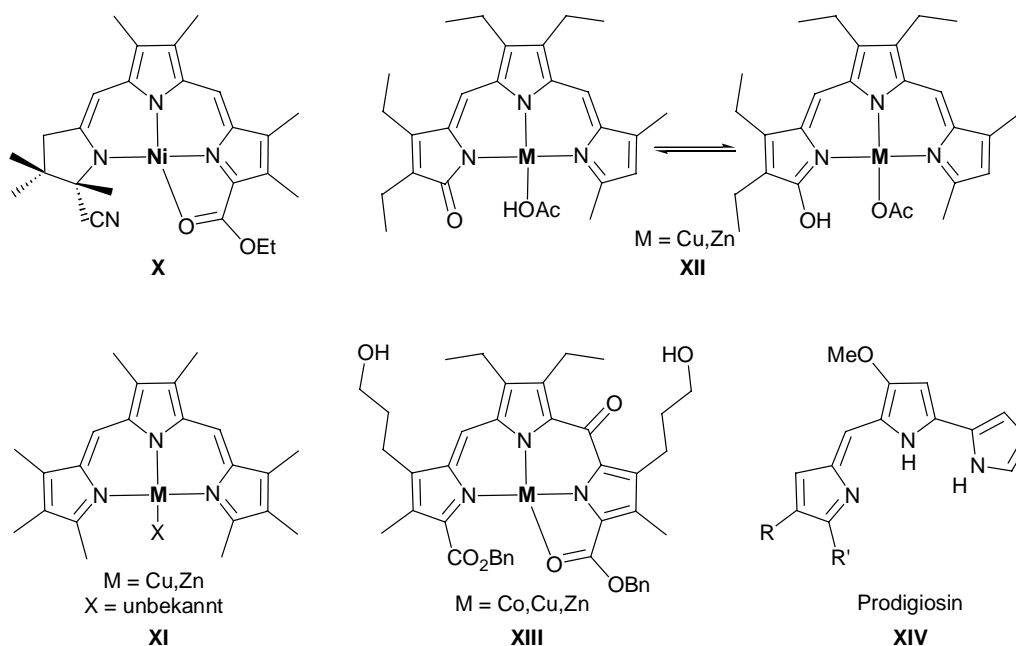
Rein formal entstehen Tripyrrine sehr einfach durch die Wegnahme eines Pyrrolsegments aus einem Porphyrinring. Umso erstaunlicher ist es, daß nach den Arbeiten von Fischer Tripyrrine und ihre Metallkomplexe bis vor Kurzem praktisch unbekannt waren. Die einzige Ausnahme stellt das von von Dobeneck als „Tripyrrin A“ bezeichnete Octamethyltripyrrin **IX** dar (Schema 4).^[9]



Schema 4. Octamethyltripyrin „Tripyrren A“.

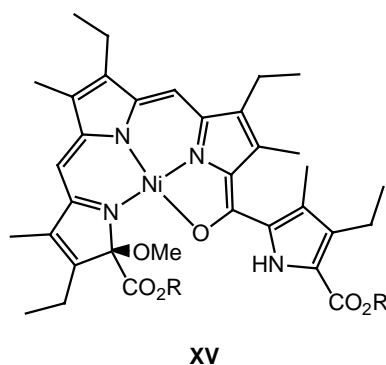
In den letzten Jahren erfahren die Tripyrrine neues Interesse, und es finden sich mehrere Ansätze zur Synthese dieser tripyrrolischen Systeme. Koordinationschemische Studien an solchen Liganden beschränken sich jedoch häufig auf die Erkenntnis, daß überhaupt Komplexe gebildet werden.^[9,10]

So berichteten Sessler *et al.* über den Versuch, Tripyrrine durch Oxidation von Tripyrranen darzustellen.^[12] Die Versuche lieferten jedoch nicht das gewünschte Produkt, sondern man fand stattdessen die Addition von H₂O an eine der *meso*-Positionen. Das Resultat bildete der Kupfer(II)-Komplex **XIII** mit einem Tripyrrin-5-on-Liganden (Schema 5).



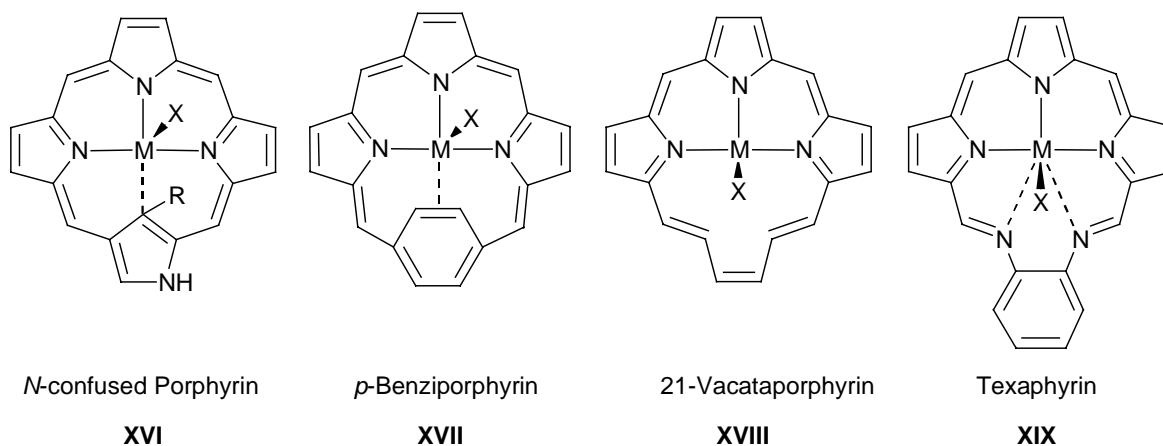
Schema 5. Bekannte Tripyrrole und deren Metallkomplexe **X**^[10], **XI**^[9], **XII**^[11], **XIII**^[12] und **XIV**^[13].

Eine ähnlich überraschende Folgereaktion beobachten auch Smith *et al.*^[14] Sie konnten röntgenographisch die nukleophile Addition von Methanol an eine α -Position des sp^2 -Gerüsts unter Bildung von **XV** nachweisen (Schema 6).

**Schema 6.**

Ebenfalls den Tripyrrinen eng verwandt sind die Tripyrrin-1-one. Diese wurden erstmals von Plieninger^[15] dargestellt und in der Folgezeit in den Gruppen von Falk^[16] und Ribó^[11, 17] erforscht. Ribó beobachtete eine pH-abhängige Lactam-Lactim Tautomerie an den Zink- und Kupfer(II)-Komplexen **XII** (Schema 5).^[11] Im Fall der Zinkkomplexe liegt die Tautomerie sogar auf der Seite des Hydroxytripyrins.

Während der letzten beiden Jahre sind in der Literatur in zunehmendem Maße Arbeiten über N_3 -Chelatliganden erschienen, die sich formal von den Porphyrinen ableiten (Schema 7). Dabei handelt es sich um Komplexe von *N*-confused Porphyrinen (**XVI**),^[18] *p*-Benziporphyrin (**XVII**),^[19] 21-Vacataporphyrin (**XVIII**)^[20] und Texaphyrinen (**XIX**).^[21] In den meisten Fällen werden Metall-Kohlenstoff- und Metall-Wasserstoff-Wechselwirkungen diskutiert. Eine Besonderheit stellen bei den Texaphyrinatokomplexen die Zinkderivate dar. Es konnte strukturell belegt werden, daß das Zinkion nur durch drei der fünf Stickstoffdonoren koordiniert wird.^[21] Im Fall des 21-Vacataporphyrins **XVIII** konnte kürzlich erstmals ein Cadmiumkomplex dargestellt werden.^[22]

**Schema 7.** N_3 -Bindungsmodus in makrozyklischen Oligopyrrölen.

2. Zielsetzung und Struktur dieser Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung von einfachen Tripyrrinen und deren Einsatz als Liganden in der Koordinationschemie. Im Lichte des oben diskutierten Kenntnisstands erscheint es besonders erstrebenswert, eine moderne Koordinationschemie dieser tripyrrolischen Liganden in Hinblick auf Aspekte der metallorganischen Chemie, der Katalyse sowie der Darstellung von (bio)anorganischen Modellkomplexen zu entwickeln. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt neben der organischen und anorganischen Synthese auf einer eingehenden Charakterisierung insbesondere struktureller Gegebenheiten. Hieraus soll ein Verständnis für den Einfluß des vierten Donors auf die Stabilität und Reaktivität der Metallotripyrrine resultieren und so den gezielten Einsatz einzelner Verbindungen in den erwähnten Bereichen ermöglichen. Bei der Auswahl der Liganden wurde bewußt auf funktionelle Gruppen in der Peripherie verzichtet.

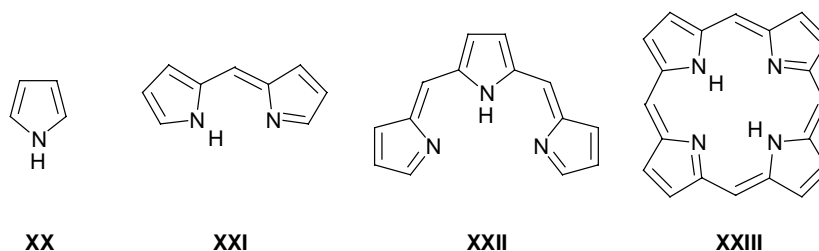
Mit dem Tripyrrin soll ein Ligand untersucht werden, der die Lücke zwischen den bekannten Komplexen der Dipyrriene^[23] und Porphyrine schließt. Kapitel 1 behandelt die Synthese und Charakterisierung von Tripyrrinen. In Kapitel 2 wird auf die Metallierung der neuen Tripyrrinliganden eingegangen, und erste strukturelle Untersuchungen werden beschrieben. Mit der Synthese neutraler Koordinationsverbindungen beschäftigt sich Kapitel 3, wobei neben den synthetischen Aspekten ein besonderer Schwerpunkt auf den Einfluß des vierten Donors auf die elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Komplexe gelegt wird. Auf die Darstellung und Eigenschaften kationischer Palladiumkomplexe, die großes Potential in der Aufklärung von Reaktionsmechanismen beweisen, wird im Kapitel 4 eingegangen. Kapitel 5 beschreibt den aktuellen Stand der Versuche, die aus Kapitel 4 erhaltenen Erkenntnisse auf Metallotripyrrine von Kobalt und Zink zu übertragen.

DURCHFÜHRUNG

KAPITEL 1

TRIPYRRIN – DAS FEHLENDE GLIED IN DER REIHE DER LINEAREN
OLIGOPYRROLE

Formal leitet sich das Tripyrrin **XX** vom Porphyrin durch Entfernen einer Pyrroleinheit ab, wodurch ein vollständig konjugiertes tripyrrolisches System entsteht (Schema 1.1). Im Gegensatz zu den di- und tetrapyrrolischen Liganden natürlichen Ursprungs, deren Synthese und Koordinationschemie bereits von Fischer^[24] intensiv untersucht worden ist, werden die entsprechenden tripyrrolischen Systeme erstmals 1973 in einer Arbeit von von Döbeneck erwähnt.^[25] Über die Koordinationschemie solcher Systeme ist auch in den folgenden Jahren nur ein Bericht erschienen^[26], obwohl gerade das Tripyrrin vom koordinationschemischen Standpunkt das interessanteste Porphyrinfragment darstellt, da es als Bindeglied zwischen den Porphyrinen und den in den letzten Jahren intensiv erforschten Pinzettenliganden^[27] angesehen werden kann. So ist zu erwarten, daß Tripyrrine die elektronischen Eigenschaften der Porphyrine (σ -Donor-, π -Donor- und/oder π -Akzeptorliganden) und die sterischen Eigenschaften der Pinzettenliganden (starke Chelatwechselwirkung, miteinander kommunizierende Koordinationsstellen) aufweisen und daher eine interessante Chemie bieten sollten.

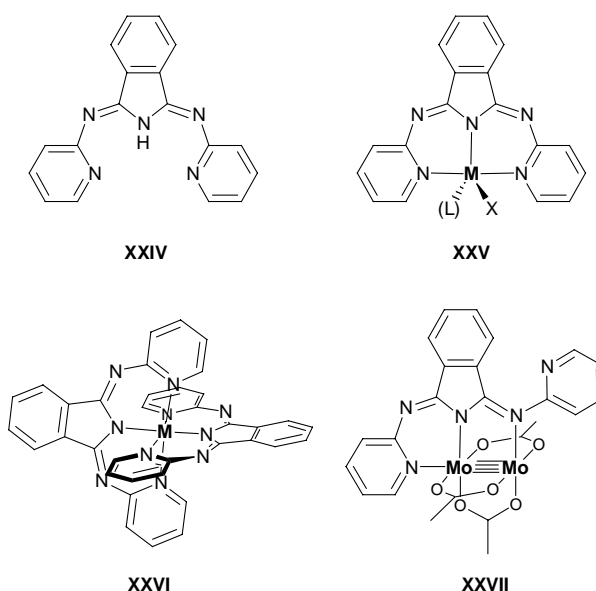


Schema 1.1. Pyrrol, Dipyrrolin und Tripyrrin als Fragmente des Porphyrins.

Bei den Tripyrrinen handelt es sich um monoanionische N-heterocyclische Liganden mit einer T-förmigen Anordnung der N-Donorzentren. Sie sind strukturell eng verwandt mit 1,3-Bis(aminopyridyl)isoindolinen **XXIV** (BAII)^[28], die seit den 1950er Jahren bekannt sind. Diese meridonal-tridentaten Chelatliganden weisen eine ausgezeichnete Oxidationsstabilität

auf und werden in Form ihrer Kobalt-, Ruthenium- und Kupferkomplexe als Oxygenierungskatalysatoren in technischen (Anol-Anon-Verfahren^[29] und Alkoholoxidation^[30]) wie auch im biomimetischen Bereich (Modellkomplexe für Quercetin-Dioxygenase^[31]) verwendet.

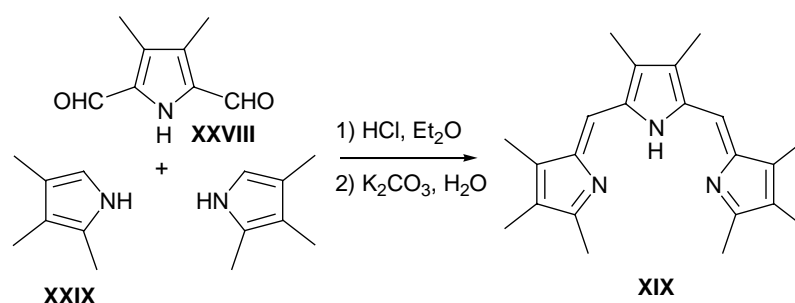
In Hinblick auf diese strukturelle Ähnlichkeit sind die bekannten Koordinationsmodi der BAI **XXIV** von Interesse (Schema 1.2.). Dabei handelt es sich bei vielen Komplexen der 3d-Metalle in der Form **XXV** um thermolabile Verbindungen, die sich bei Erwärmung leicht in die oktaedrische und unreaktive Form **XXVI** umwandeln. Im Fall der Tripyrrine sollen terminale Methylgruppen eine solche Umwandlung verhindern (s. **XIX** in Schema 1.3). Ein weiterer Koordinationsmodus stellt **XXVII** dar, in der periphere Donoren in die Metallbindung mit eingreifen.^[32] Eine solche *cis-trans*-Anordnung des Liganden könnte jedoch auch bei Tripyrrinen auftreten.



Schema 1.2. Koordinationsmodi von 1,3-Bis(aminopyridyl)isoindolinen.

In der Literatur finden sich nur wenige Beispiele für die Synthese von Tripyrrinen. Bei diesen handelt es sich um die in der Einleitung erwähnten Arbeiten von Montforts^[33], Sessler^[34], Smith^[35] und von Dobeneck. Die in diesen Arbeiten geschilderte Empfindlichkeit gegenüber Nukleophilen erklärt auch die besonderen Reaktionsbedingungen, unter denen von Dobeneck die Kondensation von 2,5-Diformyl-3,4-dimethylpyrrol **XXVIII** mit 2,3,4-Trimethylpyrrol **XXIX** gelang (Schema 1.3.). Der Schlüssel zum Erfolg ist dabei die Schwerlöslichkeit des diprotonierten Tripyrrins **XIX**, wodurch Weiterreaktionen verhindert werden. Versuche, diese

Bedingungen auf Pyrrole mit variiertem Substitutionsmuster zu übertragen, führten jedoch nur zur Zersetzung der Edukte.



Schema 1.3. Synthese von 2,3,4,8,9,13,14,15-Octamethyltripyrin **XIX**.

Da es sich bei dieser Synthesestrategie um die erfolgversprechendste handelt, sollte dennoch versucht werden, durch Variation der Bedingungen Tripyrine mit verändertem Substitutionsmuster zu erhalten.

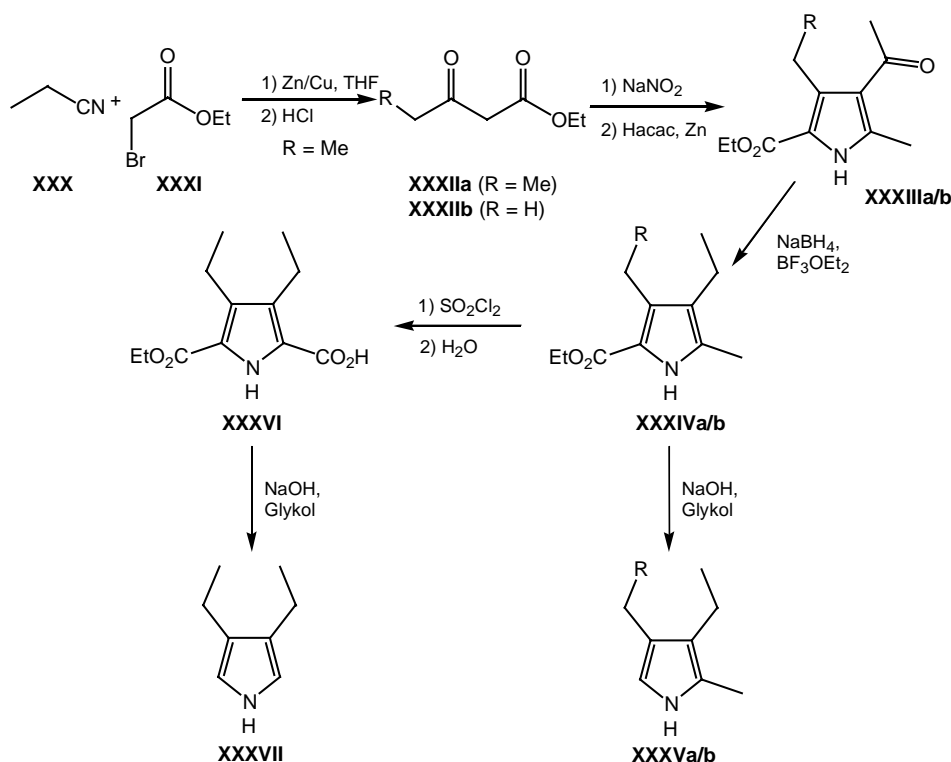
1.1. Synthese der Pyrrolbausteine

Bei den verwendeten 2,5-Diformyl- und α -freien Pyrrolen handelt es sich um literaturbekannte Verbindungen (vgl. Tabelle 1.1). Die Synthese nutzt bekannte Transformationen aus der Pyrrolchemie. Die unterschiedlichen Substitutionsmuster der Pyrrolbausteine erfordern jedoch jeweils eigene Synthesestrategien.

1.1.1. Darstellung von 3,4-Diethylpyrrol, 3,4-Diethyl-2-methylpyrrol und 3-Ethyl-2,4-dimethylpyrrol

In einer Blaise-Reaktion wird Propionitril **XXX** mit Bromessigsäureethylester **XXXI** zu dem β -Ketoester **XXXIIa** umgesetzt (Schema 1.4.). In einer Knorr-Pyrrol-Synthese mit Acetylaceton erhält man hieraus das Pyrrol **XXXIIIa**. Die Reduktion der Ketofunktion erfolgt mittels $\text{NaBH}_4/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Das so erhaltene Pyrrol **XXXIVa** stellt eine wichtige Zwischenstufe dar, da es sich bei ihr um das Edukt für die beiden Pyrrole **XXXVa** und **XXXVI** handelt. Durch Decarboxylierung erhält man das α -freie Pyrrol **XXXVa**, während die Oxidation der

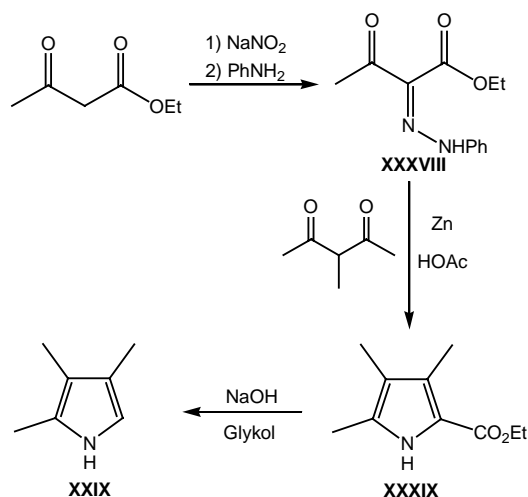
α -ständigen Methylgruppe mit Sulfurylchlorid zu **XXXVI** führt. Die anschließende zweifache Decarboxylierung ergibt das 3,4-Diethylpyrrol **XXXVII**. Die Synthese von 3-Ethyl-2,4-dimethylpyrrol **XXXVb** folgt der gleichen Syntheseroute mit der Ausnahme, daß es sich bei dem β -Ketoester um den kommerziell erhältlichen Acetessigsäureethylester handelt.



Schema 1.4. Darstellung von 3,4-Diethylpyrrol **XXXVII**, 3,4-Diethyl-2-methylpyrrol **XXXVa** und 3-Ethyl-2,4-dimethylpyrrol **XXXVb**.

1.1.2. Darstellung von 2,3,4-Trimethylpyrrol **XXIX**

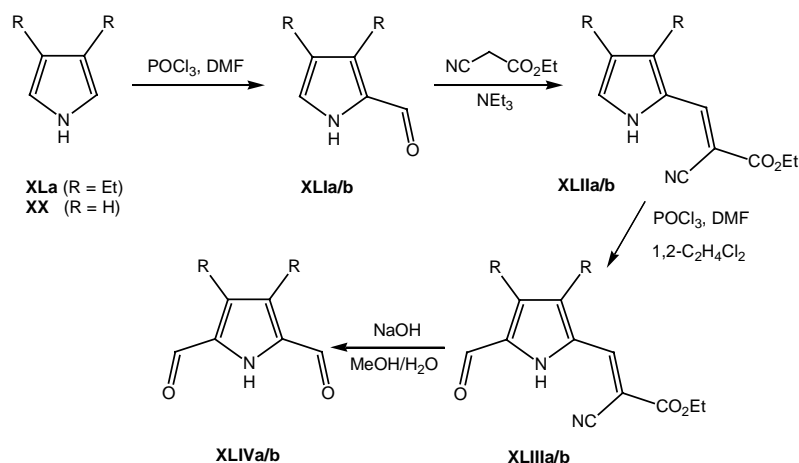
Die Darstellung des methylsubstituierten Pyrrols **XXIX** ist nach obiger Methode nicht möglich. Daher wird zuerst das Phenylhydrazon **XXXIII** ausgehend von Anilin und Acetessigsäure-ethylester hergestellt und dieses in einer Knorr-Pyrrol-Synthese mit 3-Methylacetylaceton zum Pyrrol **XXXIX** umgesetzt. Die anschließende Decarboxylierung ergibt das α -freie 2,3,4-Trimethylpyrrol **XXIX**.



Schema 1.5. Darstellung von 2,3,4-Trimethylpyrrol **XXIX**.

1.1.3. Synthese der 2,5-Diformylpyrrole.

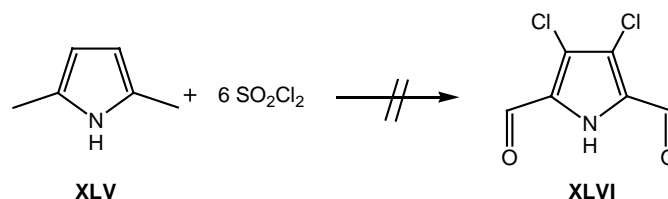
Die Darstellung von 3,4-Diethyl-2,5-diformylpyrrol **XLIVa** und 2,5-Diformylpyrrol **XLIVb** erfolgt durch eine doppelte Vilsmeier-Haak-Formylierung. Diese kann allerdings nicht in einem Schritt durchgeführt werden, sondern erfolgt in zwei Stufen. Ausgehend von Pyrrol **XX** bzw. 3,4-Diethylpyrrol **XLa** erhält man glatt die Monoformylpyrrole **XLIIa** (R = Et) und **XLIIb** (R = H). Nach Schützen der Formylfunktion mit Cyanoessigsäureethylester erfolgt anschließend die zweite Formylierung in einer Hochtemperatur-Vilsmeier-Haak-Reaktion. Das Entschützen der Formylfunktion erfolgt durch Verseifung und anschließende Decarboxylierung der Schutzgruppe. Die Reaktion liefert nur Ausbeuten zwischen 30 und 50 %, jedoch existiert in der Literatur keine bessere Alternative.



Schema 1.5. Synthese der Diformylpyrrole **XLIVa** und **XLIVb**.

1.1.4. Versuch einer alternativen Synthese von 2,5-Diformylpyrrol

Die Oxidation der 2-Methylpyrrole **XXXIVa** und **XXXIVb** führt bei Unterschuß von Sulfurylchlorid zu Bildung von Formylpyrrolen. Es stellte sich die Frage, ob dieser unerwünschte Reaktionsverlauf ausgenutzt werden kann, um einen direkten Zugang zu Diformylpyrrolen ausgehend von 2,5-Dimethylpyrrolenderivaten zu erhalten (Schema 1.6.).



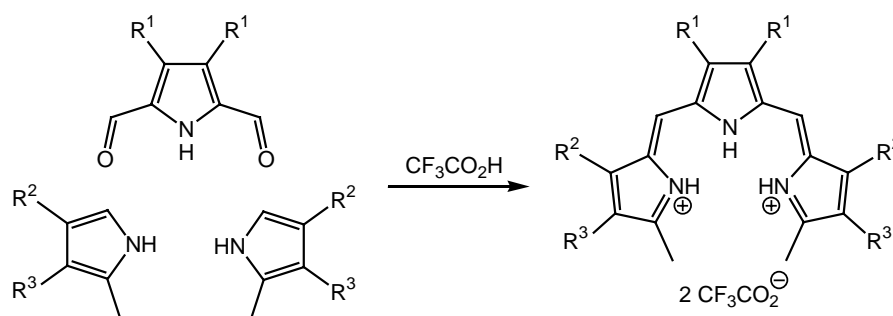
Schema 1.6. Versuch zur Darstellung von 2,5-Diformylpyrrolen.

Setzt man 2,5-Dimethylpyrrol **XLV** bei 0°C mit sechs Äquivalenten Sulfurylchlorid um, so beobachtet man eine schnelle Rotfärbung der Reaktionslösung. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung mit Ethanol liefert ein Produktgemisch, dessen eine Komponente als 2,5-Diethoxycarbonylpyrrol identifiziert werden konnte. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Reaktion nicht gezielt auf der Stufe des Aldehyds angehalten werden kann. Auch die Variation der Reaktionsparameter (Stöchiometrie, Lösungsmittel und Temperatur) brachte keine Verbesserung des Ergebnisses.

1.2. Darstellung alkylsubstituierter Tripyrrine (Trpy) als Dikationen

Wie bereits erläutert, stellt die von von Dobeneck beschriebene Synthese einen Einzelfall dar. Bei Versuchen, die Reaktionsbedingungen auf Pyrrole mit anderem Substitutionsmuster zu übertragen, wurde in allen Fällen Zersetzung beobachtet. Sehr ähnlich verliefen die Versuche, die doppelte Kondensation unter den zur Darstellung von Dipyrrienen üblichen Bedingungen in MeOH, EtOH oder HOAc mit HBr, HClO₄ oder BF₃·OEt₂ durchzuführen. In allen Fällen wurde zwar kurzzeitig eine Rotfärbung der Reaktionslösung beobachtet, was die Bildung der Tripyrrine anzeigte, jedoch zersetzte sich das Tripyrrin in diesem Millieu sehr schnell. Erst mit der Verwendung von Trifluoressigsäure sowohl als Kondensationsmittel wie auch als Lösungsmittel gelingt die Synthese, und man erhält die Tripyrrine **1-5** als dikationische Spezies.^[36] In Lösung weisen die Tripyrrine eine überraschend hohe Stabilität auf und können

unter Schutzgas über mehrere Monate aufbewahrt werden. Nach Entfernen des Solvens liegen die Tripyrrine als metallisch glänzende, grüne Farblacke vor. Der Gehalt dieser Rohprodukte an gewünschtem Tripyrrin variiert stark (30-90 %), ist jedoch im Allgemeinen mit steigendem Substitutionsgrad höher. Versuche, die Tripyrrine durch Umkristallisation zu reinigen, führten ausschließlich zur Zersetzung.



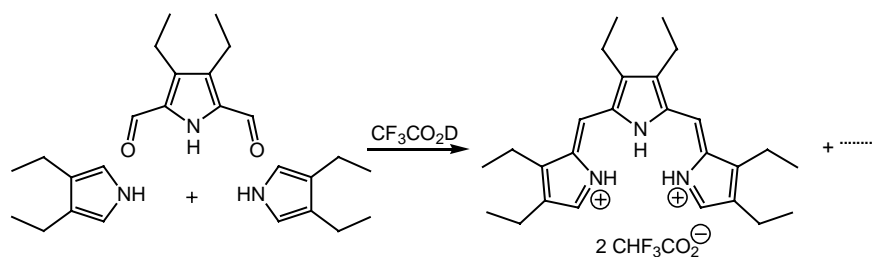
Schema 1.7. Darstellung alkylsubstituierter Tripyrrine als Dikationen (Zuordnung s. Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1. Alkylsubstituierte Tripyrrin-Dikationen aus dieser Arbeit.

Trpy	Diformylpyrrol	α -freies Pyrrol	R ¹	R ²	R ³
1	XLIVb ^[37]	XXIX ^[38]	H	Me	Me
2	XLIVb	XXXVb ^[39]	H	Me	Et
3	XLIVb	XXXVa ^[40]	H	Et	Et
4	XLIVa ^[41]	XXIX	Et	Me	Me
5	XLIVa	XXXVa	Et	Et	Et

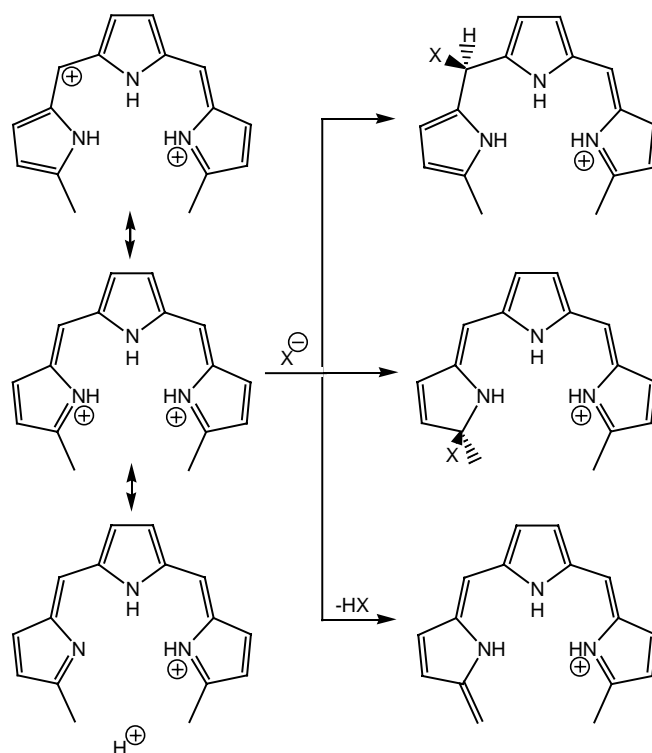
Neben Tripyrrinen mit Methyltermini wurde untersucht, ob die Synthese von Tripyrrinderivaten mit Wasserstoffatomen in den terminalen Positionen in einer analogen Reaktionsführung möglich ist. Die Reaktion wurde in einem NMR-Röhrchen mit J-Young-Hahn unter Verwendung von CF₃CO₂D bei 60°C durchgeführt. Die ¹H-NMR-spektroskopische Analyse der rotviolettten Lösung zeigte jedoch die Bildung eines komplexen Produktgemisches.

Um die Darstellung von Tripyrrinen zu optimieren, wurde die doppelte Kondensation ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch verfolgt. Dazu wurden analog zu obiger Reaktion die Edukte in



Schema 1.8. Versuch zur Darstellung von Trpy mit Wasserstoff in den terminalen Positionen.

einem NMR-Röhrchen mit J-Young-Hahn eingewogen und in d-Trifluoressigsäure auf 60°C erhitzt. So gelang der spektroskopische Nachweis der zweifach protonierten Tripyrrine **1-5**. Charakteristisch ist dabei das Auftreten eines scharfen Singulett für die neu gebildeten *meso*-Methinbrücken bei 7.4-7.1 ppm. Da dieses Signal von keinen anderen Signalen überlagert wird, kann es für die Reaktionskontrolle verwendet werden. Vom Hexaethyl-dimethyl-derivat **5**, das in koordinationschemischen Studien aufgrund seiner relativ hohen Reinheit als Standard eingesetzt wurde, konnte zudem ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum erhalten werden. Bei den Tripyrrinen **1-4** verhindert der relativ hohe Anteil an Nebenprodukten die Anfertigung hochauflösender Massenspektren.



Schema 1.9. Mesomere Grenzformen von Tripyrrinen-Dikationen und mögliche Szenarien des Angriffs von Nukleophilen und Basen.

Die zweifach protonierten Tripyrrine weisen eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Nucleophilen auf, deren Ursache aus den mesomeren Grenzformen ersichtlich wird (Schema 1.9.).

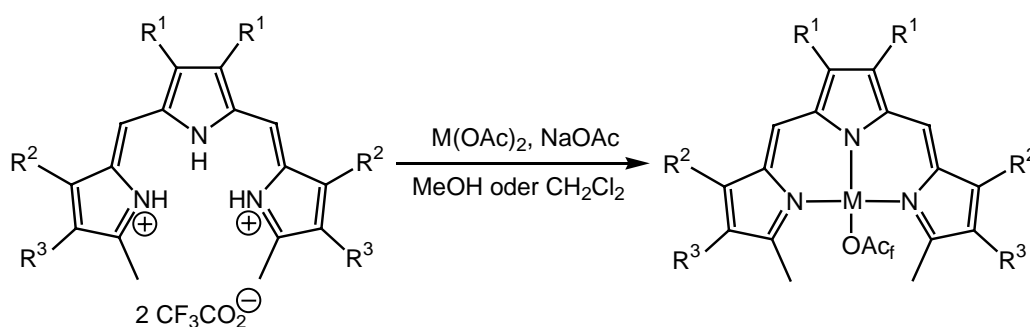
Die Ladung des organischen Dikations kann mesomer in das Kohlenstoffgerüst verschoben werden, wo sie besonders an den terminalen und *meso*-Positionen lokalisiert ist. Somit sollte die Wechselwirkung mit Nucleophilen besonders an diesen Stellen stattfinden. Die Erfahrung, daß Tripyrrine mit *tert*-Butylgruppen in den terminalen Positionen eine deutlich höhere Stabilität gegen Nucleophile aufweisen, deutet zudem darauf hin, daß im Molekül noch andere Angriffspunkte vorhanden sein müssen.^[42] So besteht neben der Möglichkeit eines nucleophilen Angriffs auf die Termini, die formal Iminoeinheiten darstellen, auch die Möglichkeit einer Deprotonierung der aciden terminalen Methylgruppen. Eine genauere Untersuchung zur Stabilität von Tripyrrinen wird durch die hohe Zersetzlichkeit der Verbindungen verhindert. Die Röntgenstrukturanalysen der Metallotripyrrine stützen jedoch diese Vermutungen zur Struktur und Reaktivität (vgl. besonders Kapitel 2).

KAPITEL 2

METALLIERUNG VON TRIPYRRINEN

2.1 Darstellung von Metallotripyrinen als Trifluoracetate TrpyMOAc_f mit $M = \text{Co(II), Cu(II), Zn(II) und Pd(II)}$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, die Tripyrrinliganden an verschiedene Metallionen zu koordinieren. Im Gegensatz zu der schwierigen Synthese der Tripyrrine erweisen sich die Metallierungsreaktionen als einfach und effektiv. Versetzt man die grünen Farblacke der Tripyrrine **1**, **4** und **5** mit einer methanolischen Lösung der jeweiligen Metallacetate und drei Äquivalenten Natriumacetat, so erhält man im Erfolgsfall intensiv grüne Lösungen. Aus diesen Lösungen lassen sich chromatographisch die Tripyrrinatometall(II)-Komplexe von Co(II), Cu(II), Zn(II) und Pd(II) **6-15** isolieren. Die Metallierungsreaktion nimmt nur wenige Sekunden in Anspruch. Diese schnelle Umsetzung ist auch notwendig, da in der Zersetzung der nichtmetallierten Tripyrrine eine unter den angewandten Bedingungen rasch ablaufende Konkurrenzreaktion besteht. Erstaunlicherweise wird trotz des Acetatüberschusses bei allen isolierten Komplexen Trifluoracetat als zusätzlicher Ligand vorgefunden. Der Grund hierfür liegt möglicherweise in dem geringeren Platzbedarf des Trifluoracetats am Metallzentrum. Im Fall der Tripyrrine **2** und **3** ist diese Konkurrenzreaktion schneller als die Komplexbildung, so daß die entsprechenden Produkte nur in geringen Ausbeuten erhalten werden. Verwendet man jedoch anstelle von Methanol Dichlormethan als Lösungsmittel, so lassen sich die Palladiumkomplexe **13** und **14** in mäßigen Ausbeuten von 16% bzw. 15% darstellen.



Schema 2.1. Darstellung der Trifluoracetato-(tripyrinato)metall(II)-Komplexe **6-15** von Co(II), Cu(II), Zn(II) und Pd(II) (Zuordnung s. Tabelle 2.1.).

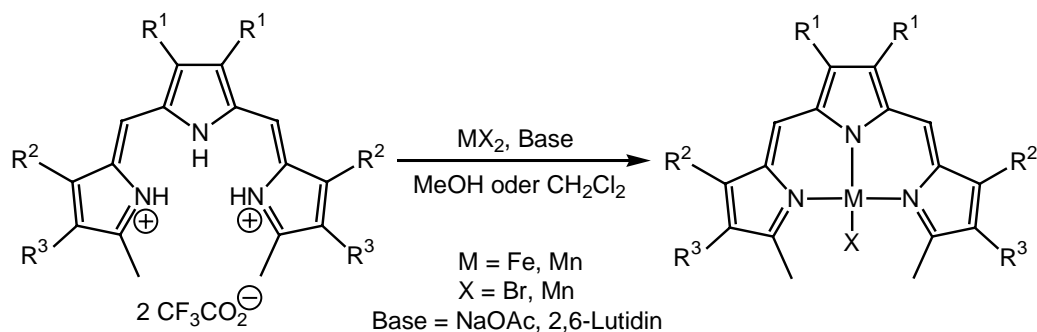
Überraschenderweise bilden sich mit den Tripyrrinen **1-3**, in denen der mittlere Pyrrolbaustein keine Alkylsubstituenten aufweist, ausschließlich mit Palladium isolierbare Komplexe. Eine Erklärung hierfür konnte bisher nicht gefunden werden. Erwähnenswert ist, daß die DC-Kontrolle des Reaktionsverlaufs der Metallierungen mit Palladiumacetat in Dichlormethan anfangs die Bildung von zwei Tripyrrinatometall-Komplexen zeigt, und daß erst mit voranschreitender Reaktionszeit ein einheitliches Produkt entsteht. Versuche, dieses zweite Produkt zu isolieren, scheiterten.

Tabelle 2.1. Tripyrrinkomplexe als Trifluoracetate **6-15**.

TrpyMOAc _f	M	Trpy	Lösungsmittel	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute
6 ^[43]	Co	5	MeOH	Et	Et	Et	45%
7	Co	4	MeOH	Et	Me	Me	22%
8 ^[43]	Cu	5	MeOH	Et	Et	Et	40%
9 ^[43]	Zn	5	MeOH	Et	Et	Et	60%
10 ^[43]	Zn	4	MeOH	Et	Me	Me	17%
11 ^[44a]	Pd	5	MeOH	Et	Et	Et	55%
12 ^[43]	Pd	4	MeOH	Et	Me	Me	22%
13 ^[44b]	Pd	3	CH ₂ Cl ₂	H	Et	Et	16%
14 ^[43]	Pd	2	CH ₂ Cl ₂	H	Me	Et	15%
15 ^[43]	Pd	1	MeOH	H	Me	Me	8%

Alle Metallotripyrrine stellen bei Raumtemperatur stabile Verbindungen dar. An Luft zersetzen sich allerdings der Kobaltkomplexe **6** und **7** langsam. Die jeweilige Zusammensetzung der Komplexe **6-15** konnte durch eine Elementaranalyse oder durch hochauflösende Massenspektrometrie in allen Fällen belegt werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden an den diamagnetischen Zink- und Palladiumkomplexen **9-15** sowie an den paramagnetischen (d⁷) Kobalt(II)-Komplexen durchgeführt.^[45] Dabei zeigt sich, daß sowohl das Zink-Chelat **9** als auch die Palladium-Komplexe **11-15** bei Raumtemperatur einfache Spektren aufweisen, die sich unter Annahme einer im Mittel planaren Molekülgeometrie interpretieren lassen (**10** und **15** besitzen keine diastereotopen Methylengruppen, an denen diese Aussage zu überprüfen wäre). Für den Palladiumkomplex **11** wurde eine VT-Messung durchgeführt, die zeigte, daß bis zum Einfrieren der Ethylgruppenrotation bei 183 K keine Diastereotopie der Methylengruppen zu beobachten ist. Die Kobaltkomplexe **6** und **7** jedoch weisen schon bei Raumtemperatur eine diastereotope Aufspaltung der Signale der Methylengruppen auf. Dieses Ergebnis kann entweder auf eine chelatartige Koordination des Trifluoracetats zurückgeführt werden, oder aber auf eine pseudotetraedrische Koordinationsgeometrie.

Versuche, die entsprechenden Metallotripyrine von Mangan, Eisen und Nickel nach obiger Methode zu erhalten, führen ebenfalls zur Bildung intensiv grüngefärbter Lösungen (Schema 2.2). Bei der chromatographischen Reinigung läßt sich jedoch eine Zersetzung der grünen Fraktionen beobachten, so daß die jeweiligen Tripyrrinatometallfragmente nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnten (Tabelle 2.2.). Für Nickeltripyrine wurde parallel zu dieser Arbeit ein besonderes Aufarbeitungsverfahren entwickelt.^[46, 47]



Schema 2.2. Darstellung der Tripyrrinatometall(II)-Komplexe von Fe(II) und Mn(II).

Tabelle 2.2. Tripyrrinatometall(II)-Komplexe von Fe(II) und Mn(II).

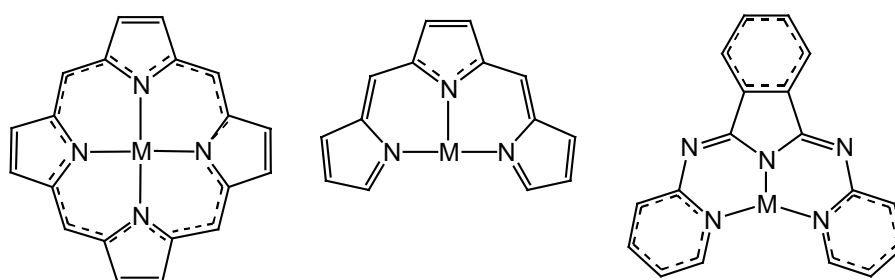
M	X	Trpy	R ¹	R ²	R ³	Massenspektrum
Fe	Br	5	Et	Et	Et	472 [TrpyFe] ⁺
Fe	Br	3	H	Et	Et	415 [TrpyFe] ⁺
Mn	Br	5	Et	Et	Et	530 [TrpyMnBr] ⁺

Die Stabilisierung des Tripyrrinliganden durch die Koordination an ein Übergangsmetallion kann auf vier Effekte zurückgeführt werden, denen gemeinsam ist, daß sie auf unterschiedliche Weise, jedoch in der Summe synergistisch, nukleophile Angriffe auf den Liganden verhindern. Zum einen spielt die Versteifung des organischen Chromophors durch die Koordination eine wichtige Rolle. Hierdurch sollte insbesondere das Abknicken eines Pyrrolrings nach der Anlagerung eines Nucleophils an die *meso*-Position deutlich erschwert werden (vgl. Schema 1.9). Zudem ergibt sich aus der Gegenwart eines Metallions eine Konkurrenzsituation zwischen den elektrophilen Stellen Metallion, *meso*- und terminale Position, die viele Nucleophile zur (reversiblen) Anlagerung an das Metallion zwingt. Von Bedeutung dürfte darüberhinaus der Abbau der positiven Ladung von +2 bei den Bis(hydrotrifluoroacetaten) **1-5** auf 0 bei den Komplexen **6-15** sein. Schließlich ist insbesondere bei elektronenreichen Übergangsmetallen denkbar, daß das π -System des tripyrrolischen Liganden durch eine $d_{\pi} \rightarrow \pi_{\pi}$ -Rückbindung stabilisiert wird; die für einen Beleg dieser letzten These notwendigen Untersuchungen wurden allerdings noch nicht durchgeführt.

2.2. Kristallstrukturanalysen

Dank der ausgeprägten Kristallisationstendenz vieler Metallotripyrrine konnte eine Reihe von Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden, namentlich an Kristallen der Verbindungen **8**, **9**, **10**, **11**, **13** (zwei unterschiedliche Formen) und **14**, deren Ergebnisse in den Abbildungen 2.1 und 2.2 und in den Tabellen 2.3 und 2.4 zusammengefasst sind.

Als Folge der geringeren Symmetrie und dem Verlust der Aromatizität weist das Tripyrringerüst in allen Komplexen eine alternierende Abfolge von Einfach- und Doppelbindungen auf (Tabellen 2.3 und 2.4, Schema 2.3). Bemerkenswert sind die sehr kurzen C=N-Bindungen C(2)-N(1) und C(15)-N(3), die mit 1.325(11) Å bis 1.339(3) Å im Bereich von Iminbindungen liegen. Einher mit dem Befund im Festkörper erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum die Signale der entsprechenden Kohlenstoffkerne im für Carbonylverbindungen charakteristischen Bereich von 170 bis 180 ppm.^[48] Zudem fällt auf, daß die negative Ladung im zentralen Pyrrolring lokalisiert zu sein scheint, da die bei den Komplexen gefundenen M-N-Bindungslängen allgemein zum Zentrum hin kürzer sind. Dieser Unterschied in den M-N-Bindungslängen ist jedoch deutlich geringer als in BAI-Komplexen.^[49] Hierin zeigt sich eine effektive Konjugation und Ladungsverteilung über das gesamte π -System des Tripyrrins. Diese Eigenschaft wird bei BAI-Liganden kaum vorgefunden, da hier die hohe Resonanzenergie der Pyridinringe bewirkt, daß die Subchromophoren Pyridylamin und Isoindolin als elektronisch voneinander unabhängig zu betrachten sind.



Schema 2.3. Vergleich der Konjugation in Metallotripyrrinen mit Porphyrinen und BAI.

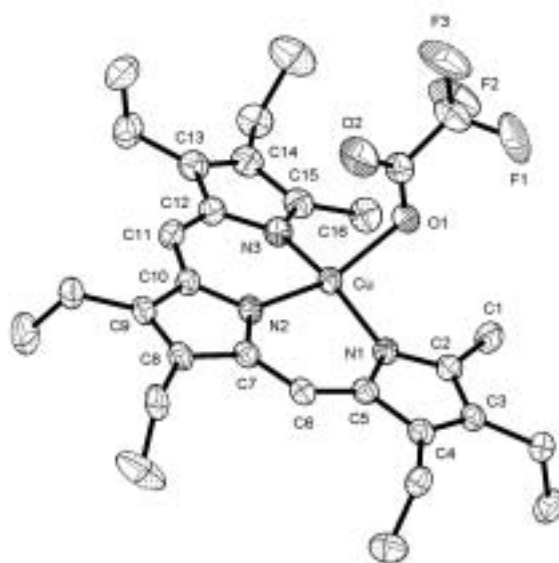
In allen strukturell charakterisierten Metallotripyrrinen fungieren die Tripyrrine als meridonal-tridentate Liganden. Die Winkel $\text{N}_{\text{term}}\text{-M-N}_{\text{zentral}}$ weichen bei den Trifluoracetato-Derivaten **9-11** und **13-14** mit 88.2-94.3° nur wenig vom Idealwinkel 90° ab, wie es für eine

Tabelle 2.3 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Kupfer(II)- und Zink(II)-Komplexe **8**, **9** und **10**.

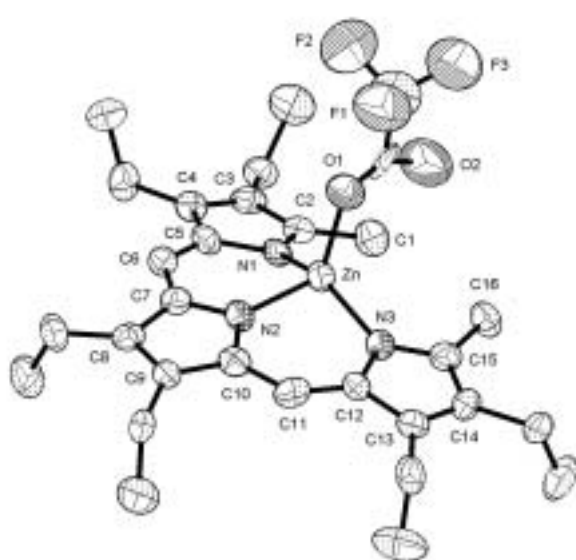
	8 (M=Cu)	9 (M=Zn)	10 (M=Zn)
M-N(1)	1.974(2)	1.978(7)	1.9899(18)
M-N(2)	1.939(2)	1.957(7)	1.9681(18)
M-N(3)	1.980(2)	1.989(7)	2.0021(18)
M-O(1)	1.9792(18)	1.978(7)	1.9977(18)
N(1)-C(2)	1.339(3)	1.325(11)	1.330(3)
N(1)-C(5)	1.409(3)	1.446(11)	1.422(3)
N(2)-C(7)	1.364(3)	1.365(10)	1.361(3)
N(2)-C(10)	1.367(3)	1.355(11)	1.368(3)
N(3)-C(12)	1.406(3)	1.434(12)	1.416(3)
N(3)-C(15)	1.327(4)	1.338(11)	1.330(3)
C(2)-C(3)	1.431(4)	1.430(12)	1.445(3)
C(3)-C(4)	1.364(4)	1.353(12)	1.358(4)
C(4)-C(5)	1.451(4)	1.445(12)	1.458(3)
C(5)-C(6)	1.361(3)	1.353(12)	1.374(3)
C(6)-C(7)	1.415(4)	1.415(12)	1.428(4)
C(7)-C(8)	1.427(4)	1.442(12)	1.438(3)
C(8)-C(9)	1.379(4)	1.380(12)	1.385(4)
C(9)-C(10)	1.424(4)	1.413(12)	1.438(3)
C(10)-C(11)	1.406(4)	1.421(12)	1.415(4)
C(11)-C(12)	1.364(4)	1.366(12)	1.381(3)
C(12)-C(13)	1.445(4)	1.454(12)	1.451(3)
C(13)-C(14)	1.363(4)	1.349(12)	1.358(4)
C(14)-C(15)	1.449(4)	1.428(12)	1.452(3)
C(1)···C(16)	4.312	4.043	4.202
C(1)···O(1)	2.940	4.208	3.551
C(16)···O(1)	2.987	4.003	3.337
N(1)-M-N(2)	92.99(9)	93.0(3)	94.26(8)
N(1)-M-N(3)	158.57(9)	140.7(3)	148.63(8)
N(1)-M-O(1)	94.07(8)	106.1(3)	104.70(8)
N(2)-M-N(3)	92.85(9)	93.9(3)	93.90(8)
N(2)-M-O(1)	150.94(9)	113.6(3)	130.54(8)
N(3)-M-O(1)	90.77(9)	106.3(3)	92.63(8)
C(5)-C(6)-C(7)	127.1(3)	128.1(9)	128.0(2)
C(10)-C(11)-C(12)	127.6(2)	127.7(9)	128.4(2)

quadratisch-planare Koordinationsgeometrie am Metallzentrum zu erwarten wäre. Die Koordinationssphäre wird jeweils durch ein η^1 -gebundenes Trifluoracetat vervollständigt. Wegen des sterischen Anspruchs der Methyltermini kommt es jedoch nicht zur Ausbildung quadratisch-planarer Strukturen. Vielmehr wird durch die Auslenkung des Metallzentrums aus der N_3 -Ebene und dem gleichsinnigen Abknicken der Bindung zum Trifluoracetatoliganden eine verzerrt-tetraedrische Koordinationsgeometrie geschaffen, die im Folgenden als pseudotetraedrisch bezeichnet wird. Diese Verzerrung ist in den Zinkkomplexen **9** und **10**

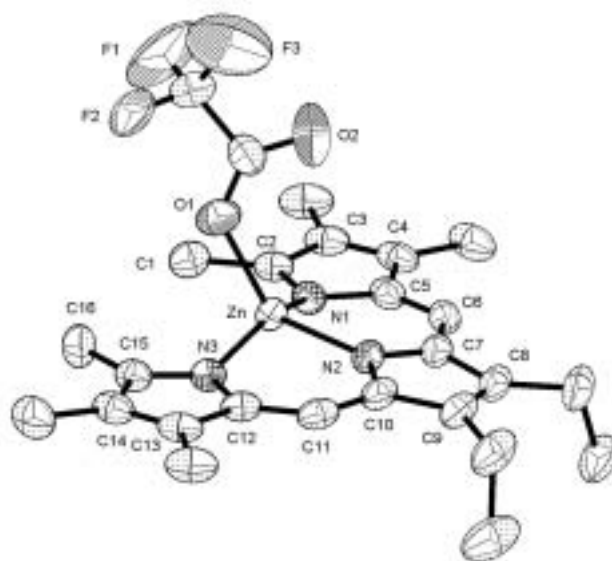
besonders ausgeprägt und drückt sich in kleinen Winkeln N(2)-M-O(1) und N(1)-M-N(3) von 145° bzw. 120° sowie in Abweichungen von einer gemittelten MN_3O -Ebene von 0.752 \AA bzw. 0.607 \AA aus (Tabelle 2.4). Während die $C_{\text{term}}\text{-O}(1)$ -Abstände mit $3.337\text{-}4.208 \text{ \AA}$ größer als die Summe der van der Waals-Radien von Methylgruppen und Sauerstoff sind und damit zeigen, daß den Bedürfnissen des Zinkions nach einer tetraedrischen Koordinationsgeometrie Rechnung getragen wird, sind die entsprechenden Abstände im Kupferkomplex **8** mit im Mittel 2.964 \AA ungefähr 10% geringer (Tabelle 2.4). Diese durch intermolekulare Spannung charakterisierte Koordinationsgeometrie wird daher im Folgenden als „pseudoplanar“ bezeichnet.



(Trpy)CuOAc_f (**8**)



(Trpy)ZnOAc_f (**9**)



(Trpy)ZnOAc_f (**10**)

Abbildung 2.1. ORTEP-Plots der molekularen Strukturen der Kupfer- (oben) und Zinkkomplexe (unten) **8**, **9** und **10**.

Beim Übergang von den 3d-Metallionen Cu(II) und Zn(II) zum 4d-Metallion Palladium(II) werden aufgrund des größeren Ionenradius des Palladiums die M-N-Bindungen länger. Dies hat zur Folge, daß zwischen den Methyltermini ein größeres Raumsegment für die Koordination eines vierten Liganden zur Verfügung steht. Die bei **8** diskutierte pseudoplanare Koordinationsgeometrie wird daher bereits bei **14** deutlich eingeebnet vorgefunden (Abbildung 2.2). Die Winkel N(2)-Pd-O(1) und N(1)-Pd-N(3) sind mit 165.04(8)° bzw. 170.59(8)° größer als in **8**, und der mittlere C_{term}-O(1)-Abstand fällt mit 2.848 Å geringer aus. Der Wunsch des Pd(II)-Ions nach einer planaren Koordinationsgeometrie erzeugt zusätzlich zur pseudoplanaren Form eine zweite, helikale Molekültopologie, die erstmals bei **11** gefunden wurde (Abbildung 2.2).^[44a] Hier ist das Metallzentrum nahezu planar von den vier Donorzentren umgeben, wie die Winkel N(2)-Pd-O(1) und N(1)-Pd-N(3) [179.63(14)° bzw. 176.69(11)°] und der Abstand des Palladium(II)-Ions von der PdN₃O-Ebene [0.003 Å] belegen. Während in der pseudoplanaren Form das Trifluoracetat dem sterischen Druck der Methyltermini ausweichen muß, ist hier die Situation umgekehrt. Der tripyrrolische Ligand erscheint stark gewellt, wodurch sich der C_{term}-C_{term}-Abstand von 4.766 Å in **14** auf 5.919 Å in **11** vergrößert. Diese Art der nichtplanaren Konformation ist in der Porphyrinchemie als „ruffling“ bekannt.^[50] Bedingt durch die Helizität des Tripyrrinliganden ist das Molekül **14** chiral. Wie die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt (s. 2.1), ist die Energiebarriere der Überführung der beiden Enantiomeren ineinander sehr gering. Dementsprechend enthält die Elementarzelle eines Kristalls von **14** und auch von anderen Metallotripyrrinen mit helikaler Topologie beide Enantiomere.

Tabelle 2.4. Parameter zur Beschreibung der Art und Stärke der Nichtplanarität und der Koordinationsgeometrien von Cu(II)OAc_f, Zn(II)OAc_f und Pd(II)OAc_f-Komplexen verschiedener Tripyrrine.

	Ebene C ₁₄ ^[a]	Ebene MN ₃ O ^[b]	C(1)···C(16)	C _{term} ···O ^[c]	∠N(1)-M-N(3)	∠N(2)-M-O
8 (Cu)	0.068 Å	0.384 Å	4.312 Å	2.964 Å	158.6°	150.9°
9 (Zn)	0.122 Å	0.752 Å	4.043 Å	4.106 Å	140.7°	113.6°
10 (Zn)	0.038 Å	0.607 Å	4.202 Å	3.444 Å	148.6°	130.5°
11 (Pd)	0.504 Å	0.003 Å	5.919 Å	2.961 Å	176.7°	179.6°
13-I (Pd)	0.417 Å	0.040 Å	5.820 Å	2.922 Å	176.4°	177.2°
13-II (Pd)	0.108 Å	0.216 Å	4.744 Å	2.865 Å	169.2°	163.5°
14 (Pd)	0.106 Å	0.191 Å	4.766 Å	2.848 Å	170.6°	165.0°

[a] Mittlere Abweichung der 14 sp²-Kohlenstoffzentren von der Planarität. [b] Mittlere Abweichung der MN₃O-Einheit von der Planarität. [c] Mittlerer Abstand der Termini C(1) und C(16) vom gebundenen O(1)-Donor.

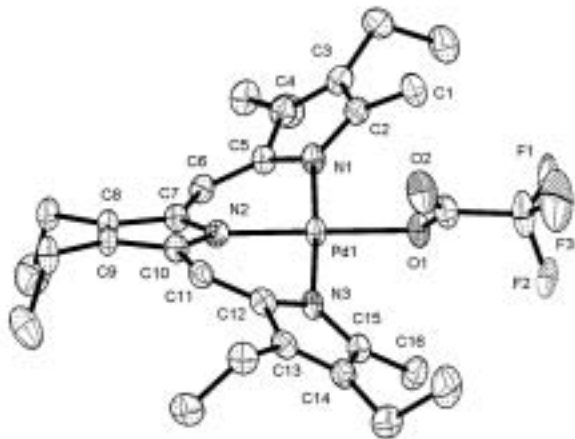
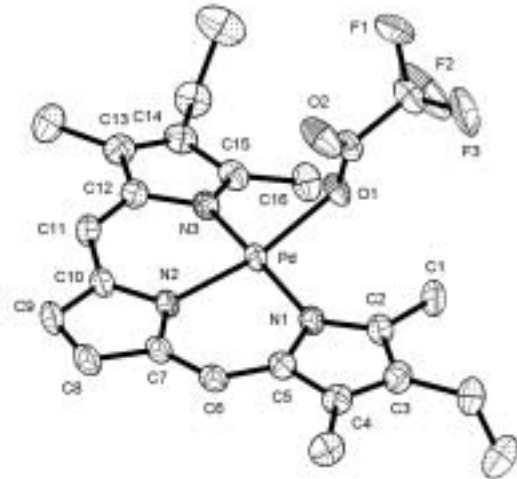
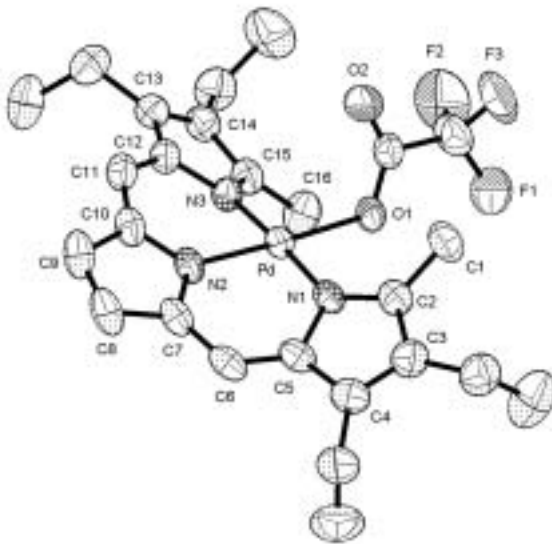
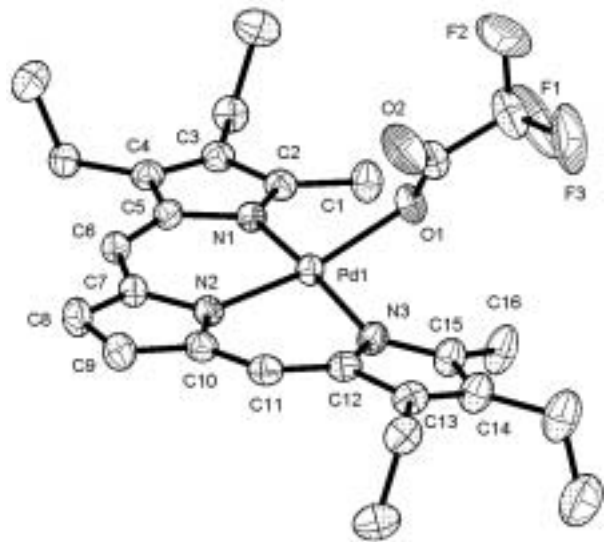
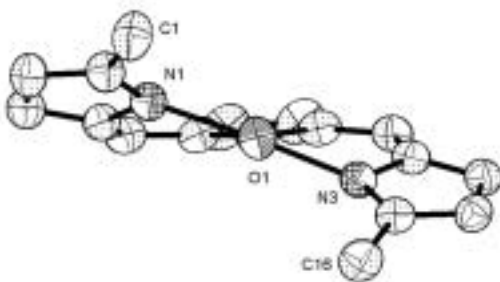
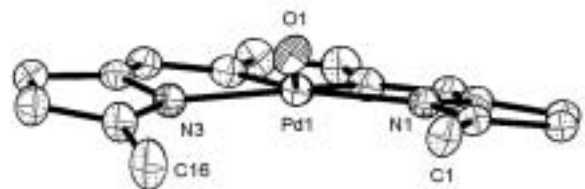
Hexaethyldimethyl-Derivat (**11**)Diethyltetramethyl-Derivat (**14**)Tetraethyldimethyl-Derivat (**13-I**)Tetraethyldimethyl-Derivat (**13-II**)Tetraethyldimethyl-Derivat (**13-I**)Tetraethyldimethyl-Derivat (**13-II**)

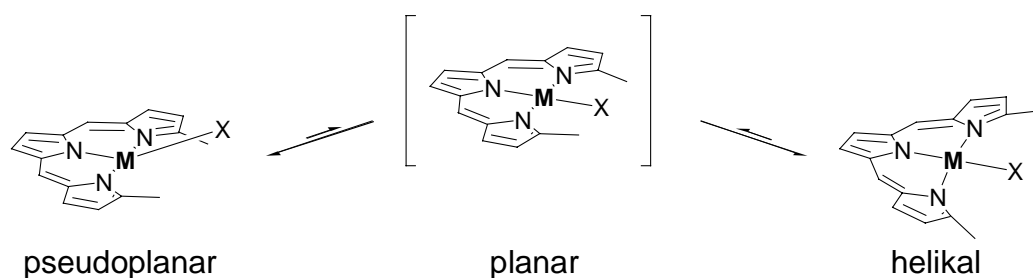
Abbildung 2.2. ORTEP-Plots der molekularen Strukturen von Tripyrriinato-palladium(II)-Komplexen **11**, **14** und **13**. Unten Frontansicht mit Blick auf die Pd-N(2)-Achsen (ohne β -Substituenten).

Tabelle 2.5. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Palladium(II)-Komplexe **11**, **13** (Form I), **13** (Form II) und **14**.

	11	13 (Form I)	13 (Form II)	14
Pd-N(1)	2.026(4)	2.044(2)	2.0510(18)	2.038(2)
Pd-N(2)	1.973(3)	1.9735(18)	1.9982(18)	1.9971(19)
Pd-N(3)	2.021(3)	2.0212(19)	2.0269(19)	2.032(2)
Pd-O(1)	2.051(2)	2.0411(15)	2.0565(16)	2.0474(16)
N(1)-C(2)	1.332(5)	1.337(3)	1.332(3)	1.334(3)
N(1)-C(5)	1.423(5)	1.413(3)	1.414(3)	1.411(3)
N(2)-C(7)	1.365(5)	1.357(3)	1.374(3)	1.366(3)
N(2)-C(10)	1.369(5)	1.363(3)	1.374(3)	1.373(3)
N(3)-C(12)	1.429(5)	1.421(3)	1.405(3)	1.401(3)
N(3)-C(15)	1.335(5)	1.327(3)	1.334(3)	1.334(3)
C(2)-C(3)	1.447(6)	1.443(4)	1.449(3)	1.443(4)
C(3)-C(4)	1.364(6)	1.353(4)	1.368(3)	1.359(4)
C(4)-C(5)	1.449(6)	1.448(4)	1.447(3)	1.447(3)
C(5)-C(6)	1.367(5)	1.350(3)	1.360(3)	1.356(3)
C(6)-C(7)	1.410(6)	1.407(4)	1.415(3)	1.412(3)
C(7)-C(8)	1.424(5)	1.413(3)	1.416(3)	1.417(3)
C(8)-C(9)	1.374(6)	1.366(4)	1.369(4)	1.369(4)
C(9)-C(10)	1.433(5)	1.400(3)	1.417(3)	1.413(3)
C(10)-C(11)	1.407(6)	1.422(4)	1.421(3)	1.406(4)
C(11)-C(12)	1.368(5)	1.350(3)	1.361(3)	1.359(4)
C(12)-C(13)	1.436(6)	1.434(4)	1.446(3)	1.445(4)
C(13)-C(14)	1.369(5)	1.361(3)	1.367(4)	1.358(4)
C(14)-C(15)	1.434(6)	1.446(3)	1.452(3)	1.448(4)
C(1)···C(16)	5.919	5.820	4.744	4.766
C(1)···O(1)	2.942	2.928	2.815	2.859
C(16)···O(1)	2.980	2.916	2.914	2.837
N(1)-Pd-N(2)	88.43(13)	89.28(8)	92.05(7)	91.47(8)
N(1)-Pd-N(3)	176.69(11)	176.44(7)	169.15(7)	170.59(8)
N(1)-Pd-O(1)	91.92(12)	92.67(7)	91.51(7)	92.49(7)
N(2)-Pd-N(3)	88.27(12)	88.90(8)	90.08(8)	90.56(8)
N(2)-Pd-O(1)	179.63(14)	177.19(7)	163.52(7)	165.04(8)
N(3)-Pd-O(1)	91.38(12)	89.27(7)	89.44(7)	87.87(7)
C(5)-C(6)-C(7)	126.7(4)	126.5(2)	128.3(2)	127.3(2)
C(10)-C(11)-C(12)	126.3(3)	126.2(2)	126.8(2)	127.7(2)

Ein eindrucksvoller Beleg für die geringen Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Molekültopologien in Tripyrrinatopalladium-Komplexen ist der Befund, daß das Tetraethyl-dimethyl-Derivat unter gleichen Bedingungen ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan bei Raumtemperatur) in den beiden unterschiedlichen Formen **13-I** (helikal) und **13-II** (pseudoplanar) kristallisiert (Abbildung 2.2).^[44b] Die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen erfolgten bei unterschiedlichen Temperaturen [293 K (**13-I**) und 173 K (**13-II**)]. Ein Hinweis auf einen eventuellen Phasensprung konnte jedoch nicht gefunden werden. Beide Konformationen weisen eine hohe Spannung auf. Die Strukturparameter stimmen dabei mit denjenigen von **11**

(Form I) bzw. **14** (Form II) sehr gut überein und weisen keine weiteren Besonderheiten auf (Tabelle 2.5). Um einen Einblick in die Bildung der beiden Formen zu bekommen, wurden VT-NMR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Bis zu einer Temperatur von 183 K kann jedoch keine Diastereotopie der Methylenprotonen der Ethylgruppen gefunden werden. Somit läßt sich augenblicklich keine sichere Aussage über die Ursache für das Vorliegen zweier unterschiedlicher Formen machen. Zu erwähnen ist noch, daß die röntgenographischen Untersuchungen der anderen Trifluoracetato-Palladium-Komplexe bei 173 K durchgeführt worden sind.



Schema 2.4. Vorschlag zum Mechanismus der Moleküldynamik in Metallotripyrrinen.

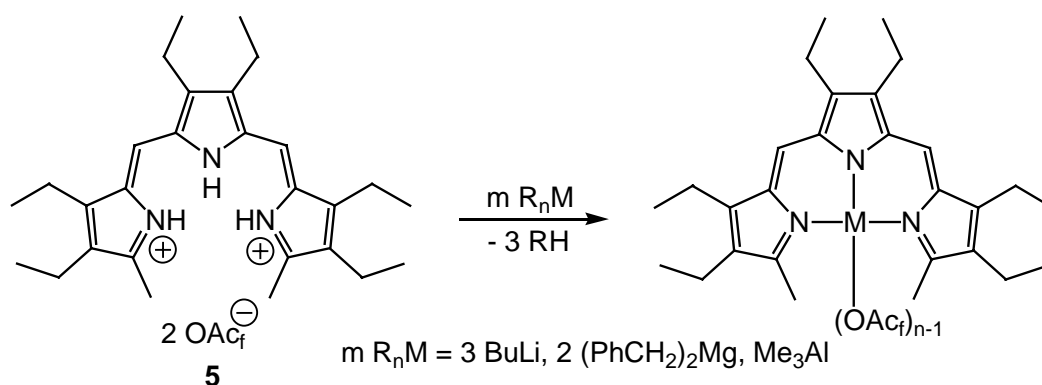
Aus den röntgenstrukturanalytischen und den NMR-spektroskopischen Analysen läßt sich der in Schema 2.4 gezeigte Mechanismus für die Moleküldynamik ableiten. Dabei bilden die pseudoplanare und die helikale Form energetische Minima. Über einen postulierten planaren Übergangszustand kann wegen der sehr geringen Energieunterschiede zur Zeit nur spekuliert werden.

2.3. Weitere Versuche zu Metallierungsreaktionen

Die im letzten Absatz beschriebene Methode zur Metallierung von Tripyrrinen läßt sich nicht allgemein anwenden. Die Gründe hierfür liegen einerseits in der Zersetzung der Metallotripyrrine bei der Aufarbeitung (Eisen und Mangan), andererseits in der Verfügbarkeit der Metallacetate (Platin). Angelehnt an die bekannten Methoden der Porphyrin- und Imidochemie wurden weitere Verfahren ausgelotet.

2.3.1. Transmetallierung

Transmetallierungen stellen eine gängige Methode zur Synthese von Metallkomplexen dar. Dabei finden besonders Lithiumorganyle, aber auch Magnesium- und Aluminiumorganyle breite Anwendung. Ausgehend von den dikationischen Tripyrrinen (**1-5**) wurde versucht Metallkomplexe mit Lithium, Magnesium und Aluminium darzustellen (Schema 2.5). Versetzt man die grünen Farblacke der protonierten Liganden bei -100°C mit 3 Äquivalenten *n*-Butyllithium, so beobachtet man unter Gasentwicklung die Bildung einer olivgrünen Lösung. Beim langsamen Auftauen der Lösung auf Raumtemperatur ändert sich die Farbe über Braun nach Violett. Die Analyse des Reaktionsgemisches zeigt ein komplexes Produktgemisch, das keine Hinweise auf Tripyrrine mehr enthält. Analoge Ergebnisse liefert sowohl die Verwendung von Dibenzylmagnesium wie auch die von Trimethylaluminium.



Schema 2.5. Darstellung von Metallotripyrinen mit Lithium-, Magnesium- und Aluminium-Zentralion.

Da die Isolierung von eventuell gebildeten Komplexen nicht gelang, wurde versucht, die Transmetallierung direkt durchzuführen. Dazu wurde nach Erwärmen der Reaktionslösung eine Lösung von Zirkontetrachlorid in Toluol zugegeben. Auch hier konnte nur die Bildung von Zersetzungsprodukten beobachtet werden.

Die beobachtete Zersetzung liegt wahrscheinlich in der Empfindlichkeit der Tripyrrine gegenüber starken Nucleophilen begründet. So scheint der nucleophile Angriff auf das freie Tripyrrin gegenüber der Deprotonierung bevorzugt zu sein.

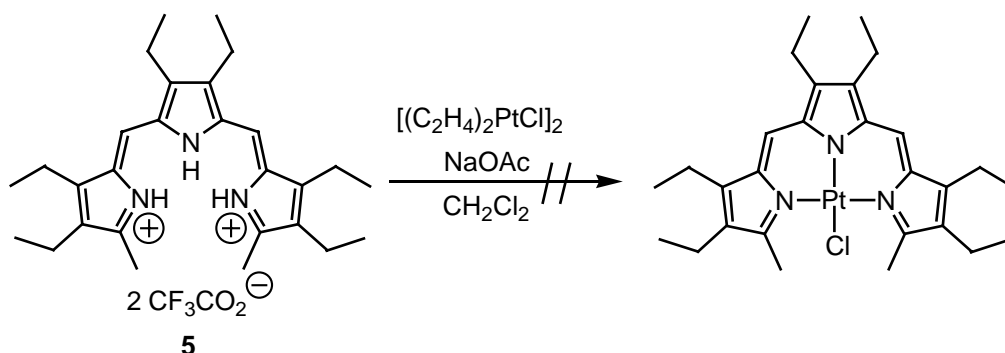
2.3.2. Versuche zur Synthese von Edelmetallkomplexen

Edelmetalle spielen in der Koordinationschemie wegen ihrer häufig beobachteten katalytischen Eigenschaften eine bedeutende Rolle. Umso erstaunlicher ist es, daß sich in der Literatur fast ausschließlich Beispiele für Edelmetall-Komplexe mit offenkettigen Oligopyrrolen für die Metallionen Pd(II) und Pt(II) finden.^[51]

Die Problematik bei Platinsalzen besteht in deren ausgeprägten Eigenschaft, polymere und schwer lösliche Verbindungen zu bilden. Überraschenderweise beobachtet man dennoch bei der Zugabe einer Suspension von Platiniodid in Methanol zu dem dikationischen Tripyrrin **5** eine Grünfärbung des Reaktionsgemisches. Offensichtlich verläuft die Komplexbildung so schnell, daß auch kleinste Konzentrationen an Metallionen zur Bildung von Metallotripyrrinen ausreichen. Die Isolierung eines Tripyrrinatoplatin(II)-Komplexes gelang jedoch nicht, da sich die Verbindung beim Entfernen des Solvens schnell zersetzt. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits bei Nickeltriopyrrinen gemacht.

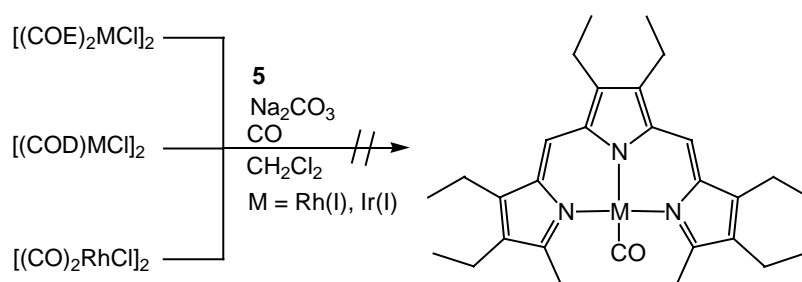
Von Pt(II)-Verbindungen ist bekannt, daß sie durch Methanol zu metallischem Platin reduziert werden können. Um dies auszuschließen, wurde der Versuch in Isopropanol durchgeführt. Jedoch wurde hierbei nur die Zersetzung des Tripyrrins beobachtet.

Eine weitere Möglichkeit, auf die Verwendung von Methanol zu verzichten, besteht in der Verwendung Dichlormethan-löslicher Edukte. Eine wohlbekannte und kommerziell erhältliche Vorstufe stellt das sogenannte Zeise-Dimer $[(C_2H_4)PtCl_2]_2$ dar. Bei Reaktion des Tripyrrins **5** mit $[(C_2H_4)PtCl_2]_2$ erhält man eine olivgrüne Lösung (Schema 2.6). Analog zur Reaktion in Methanol widersetzt sich das anfangs gebildete Produkt der Isolierung. Damit kann ausgeschlossen werden, daß die Zersetzung des Tripyrrinatoplatin(II)-Komplexes auf die Verwendung von Methanol zurückzuführen ist.



Schema 2.6.

Arbeiten der eigenen Gruppe haben gezeigt, daß der Verlauf der Reaktion von 2,2'-Bidipyrrinen gegenüber verschiedenen Rhodium(I)- und Iridium(I)-Vorstufen stark von den Coliganden an den Ausgangskomplexen abhängig ist.^[52] Versuche zur Übertragung auf Tripyrrin-Liganden wurden ausgehend von verschiedenen Rh(I)- und Ir(I)-Komplexen gemacht (Schema 2.7). Von entscheidender Bedeutung für die schnelle Metallierung der Tripyrrine sind besonders zwei Faktoren: Zum einen muß die Löslichkeit der Edukte hoch genug sein, zum anderen müssen die Neutralliganden leicht substituierbar sein.



Schema 2.7. Synthesestrategie für Metallotripyrrine von Rh(I) und Ir(I).

Beim Versetzen des dikationischen Tripyrrins **5** mit einem Gemisch der Metallvorstufe und Natriumcarbonat in Dichlormethan beobachtet man neben der einsetzenden Gasentwicklung einen schnellen Farbumschlag von rot nach dunkelblau. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung des Reaktionsgemisches weist keine grüne Fraktion auf, was auf die vollständige Zersetzung des Tripyrrins hindeutet. Um das eventuell gebildete Metallotripyrrin zu stabilisieren, wurde die Reaktion anschließend in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre (1.5 bar) durchgeführt. Hier erhält man in der DC-Kontrolle eine grüne Bande, die sich jedoch allen Isolierungsversuchen entzog.

Ein ähnliches Ergebnis lieferte der Versuch, eine Salzmetathese mit $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durchzuführen. Über die Ursache für die Instabilität der Metallotripyrrine läßt sich zur Zeit nur spekulieren. Die deutliche Farbvertiefung während der Reaktion könnte ein Hinweis auf die Bildung von metallischem Rhodium bzw. Iridium sein. Weiterhin verbleibt nach der Säulenchromatographie der Reaktionsgemische ein schwarzer Rückstand. Die Untersuchung des Redox-Verhaltens von Tripyrrinen ist das Thema aktueller Untersuchungen. Zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit liegen allerdings noch keine ausreichenden Ergebnisse vor, um eine Erklärung für das Verhalten der Tripyrrine gegenüber Rhodium und Iridium zu geben.

KAPITEL 3

LIGANDENAUSTAUSCHREAKTIONEN AN METALLOTRIPYRRINEN

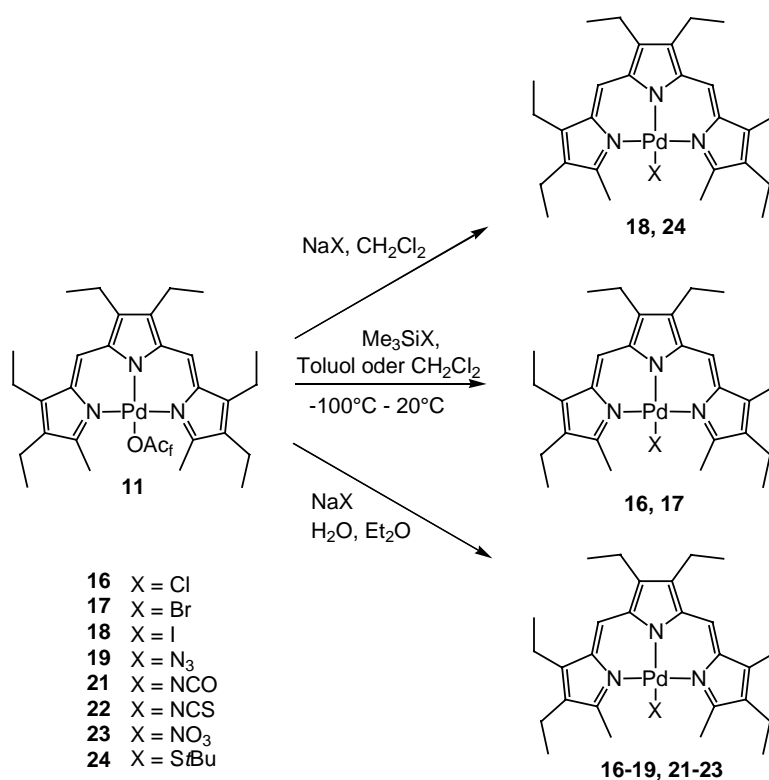
Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Strukturstudien an Trifluoracetato-Komplexen haben ergeben, daß von den gefundenen drei Topologien zwei als gespannt und im dynamischen Gleichgewicht vorliegend angesehen werden können. Thema dieses Kapitels soll die Synthese neutraler Derivate und der Einfluß der Größe und der Donoreigenschaften des vierten Donoren sein. Dazu wurde versucht, die Trifluoracetato-Liganden der Co(II)-, Cu(II)-, Zn(II)- und Pd(II)-Komplexe **6**, **8**, **9**, **11** und **13** gegen einfache Halogeno- und Pseudohalogenoliganden sowie gegen Nitrat und *tert*-Butylthiolat auszutauschen. Zu diesem Zweck wurden Ligandenaustauschreaktionen zuerst am Palladiumkomplex **11** studiert, da dieser gut zugänglich und diamagnetisch ist, und die Erkenntnisse anschließend auf Tripyrrin-Komplexe von Kobalt, Kupfer und Zink übertragen.

3.1. Ligandenaustauschreaktionen

Versetzt man eine Lösung von **11** in Dichlormethan mit einem Überschuß an NaI, so findet innerhalb von 2 Stunden ein quantitativer Austausch des Trifluoracetats gegen Iodid statt (Schema 3.1).^[53] Triebkraft dieser Reaktion ist die geringe Löslichkeit des Natriumtrifluoracetats in Dichlormethan. Diese Reaktionsführung ist in Dichlormethan nicht allgemein anwendbar, da NaX (X = Cl, Br, N₃, NCO, NCS) in diesem Medium unlöslich sind. Eine Ausnahme stellt die Reaktion mit Na*S*tBu dar. Bei Zugabe einer Lösung von Na*S*tBu in Dichlormethan zu einer Lösung von **11** bei -100°C beobachtet man kurzzeitig eine Rotfärbung der Reaktionsmischung, was auf einen Angriff des Nucleophils an das π-System des Tripyrrinliganden schließen läßt. Die Farbe wechselt jedoch schnell wieder nach grün, und man erhält nach geeigneter Aufarbeitung (Trpy)Pd*S*tBu (**24**) in 91%iger Ausbeute. Führt man die Reaktion bei Raumtemperatur durch, so führt die Umsetzung zur vollständigen Zersetzung. **24** zersetzt sich in Substanz bei 100°C, in Lösung jedoch langsam schon bei Raumtemperatur.

Die Substitution von Liganden mit Sauerstoff- oder Stickstoffdonorzentren mittels Trimethylsilyl-Reagenzien ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{N}_3$) ist eine in der Koordinationschemie wohlbekannte Methode. Beim Umsatz von **11** in homogenen Lösungen findet für Chlorid und Bromid bereits bei -100°C ein rascher Austausch zu den neuen Komplexen **16** und **17** statt, die nach geeigneter Aufarbeitung analysenrein erhalten werden können. Triebkraft hierfür ist die Bildung von $\text{Me}_3\text{SiO}_2\text{CCF}_3$ mit einer starken Si-O-Bindung. Im Gegensatz dazu findet die Umsetzung mit Trimethylsilylazid selbst bei Temperaturen bis 60°C nicht statt, was auf die relativ hohe Si-N-Bindungsstärke zurückzuführen ist.

Der Ligandenaustausch im Zweiphasengemisch Wasser/Diethylether mit einem Überschuß NaX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{N}_3, \text{NCO}, \text{NCS}, \text{NO}_3$) liefert innerhalb weniger Stunden vollständigen Umsatz. Im Gegensatz zu den entsprechenden Umsetzungen der $(\text{Trpy})\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexe muß die Umsetzung unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden.^[54] Neben den Palladiumkomplexen **16-19** und **21-23** lassen sich auf diesem einfachen Wege auch die Co-, Cu- und Zn-Verbindungen **25-40** darstellen, so daß ein allgemeiner Weg zur Präparation von TrpyMX -Komplexen erschlossen werden konnte. Bei Verwendung sehr starker Nukleophile wie Fluorid, Hydroxid, Methanolat und Phenolat führt diese Methode jedoch ausschließlich zur Zersetzung des Tripyrrins.

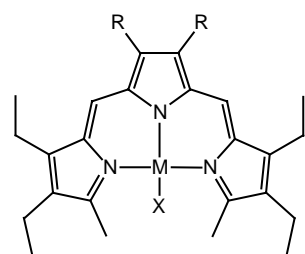


Schema 3.1. Ligandenaustauschreaktionen am $(\text{Trpy})\text{Pd}^{\text{II}}\text{OAc}_F$ -Komplex **11**.

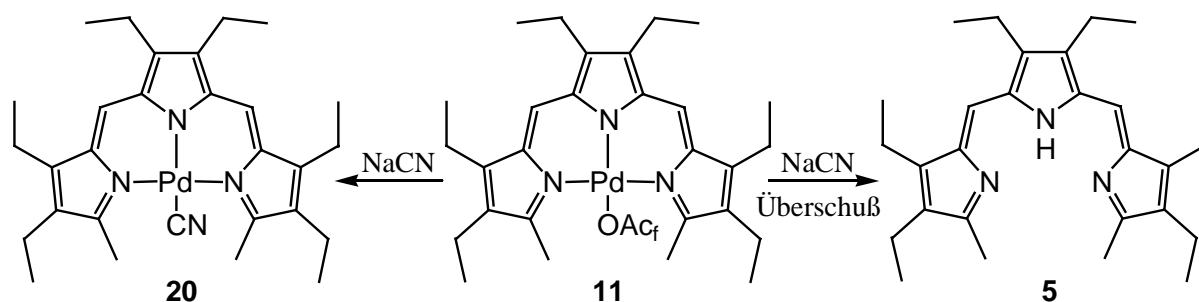
Alle Palladiumkomplexe mit Ausnahme des *tert*-Butylthiolato- (**24**) und des Isothiocyanato-Vertreters (**22**)^[55] stellen bei Raumtemperatur sowohl im Feststoff wie auch in Lösung stabile Verbindungen dar. **22** zersetzt sich in Substanz langsam, in Lösung schneller oberhalb von 0°C und konnte nicht vollständig charakterisiert werden. Der Grund für dieses abweichende Verhalten ist noch unklar. Die Ligandenaustauschreaktionen konnten auf Tripyrrinate von Co, Cu und Zn übertragen werden. Tabelle 3.1. zeigt eine Zusammenstellung der erhaltenen Komplexe.

Tabelle 3.1. Tripyrrinatokomplexe 16-40.

	M	X	R	Ausbeute
16 ^[53]	Pd	Cl	Et	88
17 ^[53]	Pd	Br	Et	81
18 ^[53]	Pd	I	Et	99
19 ^[53]	Pd	N ₃	Et	79
20	Pd	CN	Et	82
21 ^[53]	Pd	NCO	Et	60
22 ^[53]	Pd	NCS	Et	82
23	Pd	NO ₃	Et	84
24	Pd	<i>St</i> Bu	Et	91
25	Co	Cl	Et	99
26	Co	I	Et	81
27	Cu	Cl	Et	73
28	Cu	Br	Et	71
29	Cu	I	Et	68
30	Cu	N ₃	Et	79
31	Cu	NCO	Et	95
32	Cu	NCS	Et	92
33	Zn	Cl	Et	79
34	Zn	Br	Et	60
35	Zn	I	Et	95
36	Zn	N ₃	Et	86
37	Zn	NCO	Et	91
38	Pd	Cl	H	97
39	Pd	Br	H	95
40	Pd	I	H	82



Einen Sonderfall stellt die Umsetzung von **11** mit Natriumcyanid nach obiger Methode dar (Schema 3.2). Bei der Umsetzung mit einem Überschuß Natriumcyanid bildet sich nach kurzer Zeit eine rote Lösung des freien Liganden, die unter Argon über einen längeren Zeitraum gelagert werden kann.^[54] Nach geeigneter Aufarbeitung konnte das Tripyrrin **5**



Schema 3.2. Umsetzung von TrpyPdOAc_f **11** mit NaCN.

erstmalig als freie Base isoliert werden. Die Demetallierung mit Natriumcyanid funktioniert außer bei Tripyrrinatopalladiumkomplexen auch bei den Metallotripyrrinen von Kobalt(II) und Zink(II). Im Fall von Kupfer(II)-Derivaten ist keine Demetallierung zu beobachten. Interessant ist die erstmalige Darstellung von Tripyrrinen als freie Base im Hinblick auf die Synthese von Metallotripyrrinen, die bisher nicht zugänglich waren. Erste Metallierungsversuche haben gezeigt, daß bei Zugabe von Manganacetat zu **5** eine spontane Grünfärbung auftritt. Dieser Ansatz ist allerdings noch Thema aktueller Untersuchungen.^[56] Führt man den Ligandenaustausch mit stöchiometrischen Mengen Natriumcyanid durch, so erhält man in 82%iger Ausbeute (Trpy)Pd^{II}CN (**20**).

3.2. Kristallstrukturanalysen

Die günstigen Kristallisationseigenschaften der Trifluoracetatokomplexe **6-15** werden auch bei vielen Halogeno- und Pseudohalogenoderivaten beobachtet. Die jeweiligen Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von (Trpy)PdBr (**17**), (Trpy)PdNCS (**22**), (Trpy)CoCl (**25**), (Trpy)CuCl (**27**), (Trpy)CoI (**26**) und (Trpy)ZnN₃ (**36**) sind in den Abbildungen 3.1 (**25**), 3.2 (**26**), 3.3 (**27**), 3.4 (**36**), 3.5 (**17**) und 3.6 (**22**) dargestellt. Bindungslängen und -winkel können der Tabelle 3.2 entnommen werden.

Wie aus den Abbildungen 3.1 und 3.2 ersichtlich wird, liegen die beiden Tripyrrinatokobalt-Komplexe **25** und **26** in der pseudotetraedrischen Form vor (Tabelle 3.2). Dies zeigt sich sowohl in den Winkeln N(1)-Co-N(3) [141.08(8)° (**25**); 140.85(8)° (**26**)] und N(2)-Co-X [125.12(6)° (**25**); 123.85(5)° (**26**)] als auch in den C_{term}-X-Abständen, die mit 3.856 Å (**25**) und 4.150 Å (**26**) oberhalb der Summe der jeweiligen van der Waals-Radien liegen

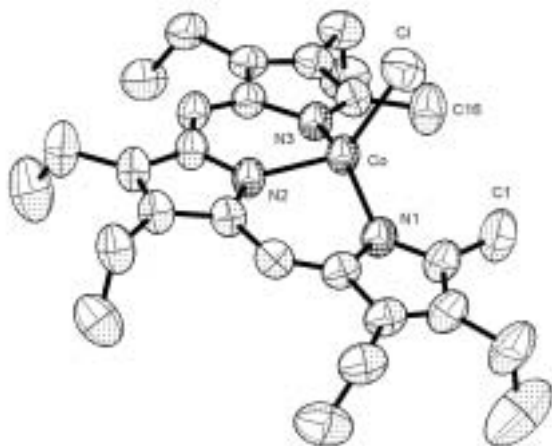


Abbildung 3.1. ORTEP-Plot der molekularen Struktur von TrpyCoCl (**25**).

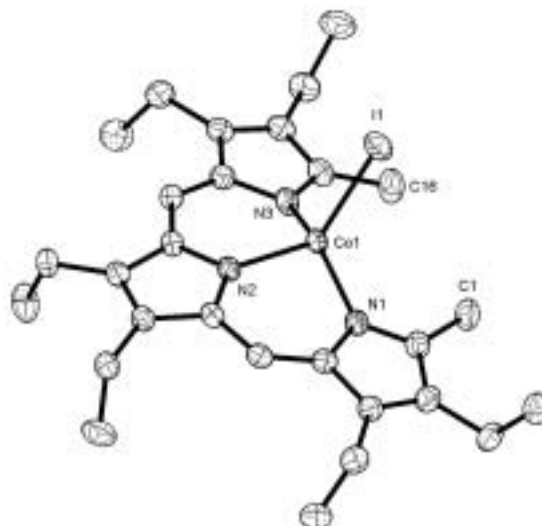


Abbildung 3.2. ORTEP-Plot der molekularen Struktur von TrpyCoI (**26**).

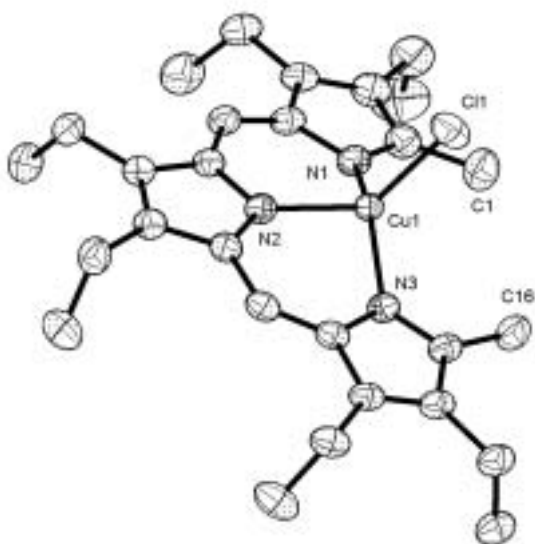


Abbildung 3.3. ORTEP-Plot der molekularen Struktur von TrpyCuCl (**27**).

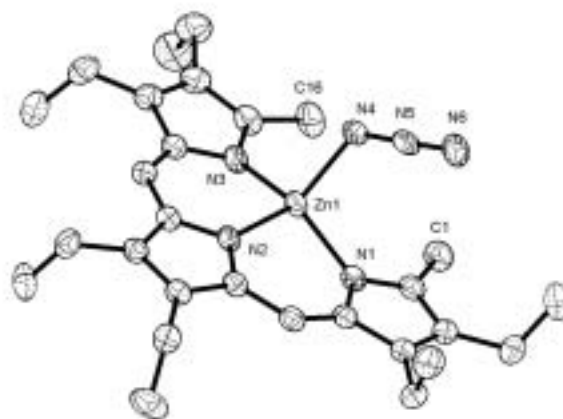


Abbildung 3.4. ORTEP-Plot der molekularen Struktur von TrpyZnN₃ (**36**).

(Tabelle 3.3). Die Bindungswinkel und –abstände unterscheiden sich kaum, die Co-N-Abstände sind im Rahmen der Fehlergrenze in beiden Komplexen sogar identisch. Die unterschiedliche Größe und Stärke der Halogenatome und ihre Entfernung zum Metallotripyrrin-Fragment macht sich insbesondere in den C1-C16-Abständen mit 4.143 Å (**25**) und 4.073 Å (**26**) bemerkbar. Der Einfluß der Größe des vierten Donoren auf die unterschiedlichen Koordinationsgeometrien ist besonders klar im strukturell isomorphen (Trpy)CuCl (**27**) ersichtlich (Abbildung 3.3). Hier wird für Kupfer ein Übergang von der

pseudoplanaren Konformation im (Trpy)CuOAc_f (**8**) zur pseudotetraedrischen Konformation vorgefunden. Verantwortlich für diesen Konformationswechsel ist der voluminöse Chloroligand. Dessen Raumanpruch führt im Fall einer pseudoplanaren Koordinationsgeometrie zu einer so hohen Spannung im System, daß daraus ein Wechsel in der Komplexgeometrie resultiert. Interessant ist ein Vergleich mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen der (Trpy)Ni^{II}-Komplexe TrpyNiBr (Teil B, **B25**) und TrpyNiI (Teil B, **B26**).^[54,57] Ebenso wie die Chloro-Derivate **25** und **27** verhalten sich die Iodo-Derivate **26** und **B26** kristallographisch isomorph zueinander. Allerdings weichen die Winkel N(1)-M-N(3) und N(2)-M-X bei den Nickelkomplexen mit im Mittel 155.5° und 115.5° um ca. 15° bzw. 10° von den entsprechenden Winkeln in **25-27** ab.

Tabelle 3.2 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Tripyrrin-Komplexe **17**, **21**, **25-27** und **36**.

	17 (PdBr)	21 (PdNCS)	25 (CoCl)	26 (CoI)	27 (CuCl)	36 (ZnN ₃)
M-N(1)	2.032(3)	2.034(7)	2.0019(19)	1.9982(18)	2.020(2)	2.0248(16)
M-N(2)	2.029(3)	1.958(7)	1.9649(18)	1.9648(17)	1.975(2)	1.9678(16)
M-N(3)	2.038(4)	2.038(7)	2.0076(17)	2.0062(18)	2.0231(19)	2.0073(16)
M-X	2.4673(7)	1.977(7)	2.2438(8)	2.5921(3)	2.2541(7)	2.0060(16)
C(1)···C(16)	4.685	6.050	4.143	4.073	4.177	4.298
C(1)···X	3.285	3.055	3.846	4.156	3.893	3.563
C(16)···X	3.289	3.026	3.865	4.143	3.929	3.422
N(1)-M-N(2)	90.58(14)	88.3(3)	92.19(8)	92.60(7)	92.58(8)	93.21(6)
N(1)-M-N(3)	169.23(15)	175.0(3)	141.08(8)	140.85(8)	139.66(8)	148.79(6)
N(1)-M-X	91.61(10)	90.1(3)	103.72(6)	105.95(5)	104.13(6)	100.02(6)
N(2)-M-N(3)	91.22(15)	87.9(3)	91.78(7)	92.83(7)	91.99(8)	93.64(6)
N(2)-M-X	147.98(10)	177.1(3)	125.12(6)	123.85(5)	123.78(6)	128.99(7)
N(3)-M-X	92.49(11)	93.8(3)	105.36(6)	102.89(5)	106.32(6)	99.13(6)

Die Bindungsparameter in Azido-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)zink(II) (**36**) weisen eine starke Ähnlichkeit mit denjenigen in Trifluoracetato-(8,9-diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrrinato)zink(II) (**10**) auf (Abbildung 3.4; Tabelle 3.2). Diese Übereinstimmung ist umso auffälliger, als es sich bei **36** und **10** um verschieden substituierte Tripyrrinatoliganden handelt. Demgegenüber zeigt ein Vergleich von **36** mit der Hexaethyl-dimethyl-substituierten Verbindung **9** deutliche Unterschiede auf. **36** besitzt eine

pseudotetraedrische Koordinationssphäre, wie die Winkel N(1)-Zn(1)-N(3) und N(2)-Zn(1)-N(4) mit $148.79(6)^\circ$ und $128.99(7)^\circ$ belegen. Der Azidoligand ist in Richtung auf die Tripyrrin-Ebene hin ausgelenkt, was sich in dem relativ kleinen $C_{\text{term}}\text{-N}(4)$ -Abstand von 3.493 \AA und dem entsprechend größeren $C1\cdots C16$ -Abstand mit 4.298 \AA bemerkbar macht (Tabelle 3.3). Die Abwinklung des Azidoliganden [Torsionswinkel $N(2)\text{-Zn}(1)\text{-N}(4)\text{-N}(5) = 94.74(17)^\circ$] ist wahrscheinlich auf Packungseffekte zurückzuführen, denn die Azidoliganden weisen jeweils in den Zwischenraum zweier benachbarter Moleküle. Hinweise auf bindende Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen werden nicht gefunden.

Tabelle 3.3. Parameter zur Beschreibung der Art und Stärke der Nichtplanarität und der Koordinationsgeometrie der Pd(II)Br-, Pd(II)NCS-, Co(II)Cl-, Co(II)I-, Cu(II)Cl- und ZnN₃-Komplexe **17**, **21**, **25-27** und **36**.

	Ebene C ₁₄ ^[a]	Ebene MN ₃ X ^[b]	C(1)⋯C(16)	C _{term} ⋯X ^[c]	∠N(1)-M-N(3)	∠N(2)-M-X
17 (PdBr)	0.060 Å	0.368 Å	4.685 Å	3.287 Å	169.2°	148.0°
22 (PdNCS)	0.535 Å	0.045 Å	6.050 Å	3.040 Å	175.0°	177.1°
25 (CoCl)	0.079 Å	0.696 Å	4.143 Å	3.856 Å	141.1°	125.1°
26 (CoI)	0.086 Å	0.643 Å	4.073 Å	4.150 Å	140.9°	123.9°
27 (CuCl)	0.076 Å	0.718 Å	4.177 Å	3.911 Å	139.7°	123.8°
36 (ZnN ₃)	0.033 Å	0.577 Å	4.298 Å	3.493 Å	148.8°	129.0°

[a] Mittlere Abweichung der 14 sp²-Kohlenstoffzentren von der Planarität. [b] Mittlere Abweichung der MN₃X-Einheit von der Planarität. [c] Mittlerer Abstand der Termini C(1) und C(16) vom gebundenen X-Donor.

Die hochgespannte Struktur des Bromopalladium-Komplexes **17** belegt die ausgeprägte Tendenz des Pd(II)-Ions zur Ausbildung möglichst planarer Koordinationsgeometrien (Abbildung 3.5 und Tabelle 3.2). Die Spannung zeigt sich im Unterschreiten des van der Waals-Abstands zwischen dem Bromoliganden und den Methyltermini um 15% auf 3.287 \AA . Wie an dem Winkel N(2)-Pd-Br mit $147.98(10)^\circ$ zu erkennen ist, bedarf es trotzdem noch der Auslenkung des großen Halogenoliganden um 32° aus einer linearen N(2)-Pd-Br-Anordnung, um den sterischen Einfluß des Tripyrrins zu umgehen und eine stabile Pd-Br-Bindung aufzubauen. Die starke Abweichung von einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie führt jedoch nicht zu einer Aufweitung des Pd-Br-Abstandes. Dieser liegt mit $2.4673(7) \text{ \AA}$ im üblichen Bereich. Die Planarität des Tripyrrinliganden und der kurze Abstand des Bromoliganden zu den terminalen Methylgruppen zeigen, daß das Palladiumzentrum in **17** eine pseudoplanare Koordinationsgeometrie besitzt (Tabelle 3.3).

Gänzlich anders präsentiert sich die Situation im Fall des Isothiocyanats. Das relativ kleine *N*-Donorzentrum ermöglicht in Analogie zu den bei **11** und **13-I** gefundenen Strukturen die Etablierung eines helikalen Komplexes **22** (Abbildung 3.6). Durch die starke Verzerrung des Tripyrrinatoliganden sind die Termini von **22** mit einem Abstand von 6.050 Å extrem weit auseinandergezogen und gewähren so dem Isothiocyanatoliganden genügend Raum für die Koordination in einer quadratisch-planaren Koordinationssphäre. Die Winkel am Metallzentrum weichen nur um maximal 5° von einer quadratisch-planaren Geometrie ab. Die Bindung des Pseudohalogenids an das Metallion erfolgt nahezu linear ($\angle \text{Pd-N}=\text{C}$: 173.9°; $\angle \text{N}=\text{C}=\text{S}$: 179.1°). Ein Vergleich der Parameter zur Beschreibung der Art und Stärke der Nichtplanarität von **22** (Tabelle 3.3) mit denjenigen von **11** und **13-I** (Tabelle 2.5) zeigt, daß die helikale Verzerrung des Tripyrrinatoliganden in **22** am größten ist. Einhergehend damit weisen die Winkel am Palladiumzentrum die geringsten Abweichungen von einer Idealgeometrie auf.

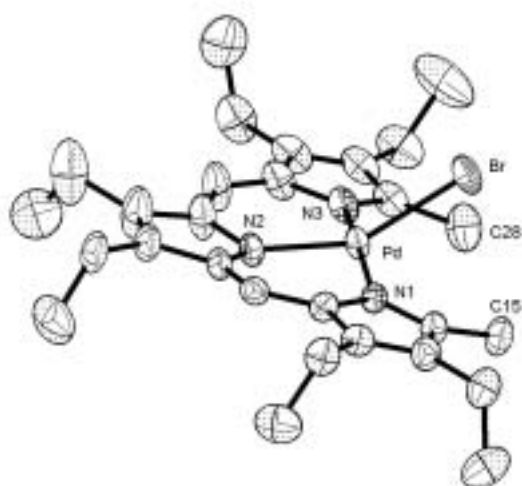


Abbildung 3.5. ORTEP-Plot der molekularen Struktur von TrpyPdBr (**17**).

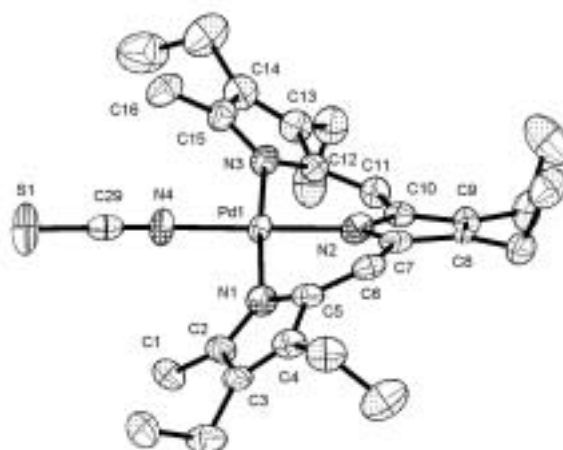


Abbildung 3.6. ORTEP-Plot der molekularen Struktur von TrpyPdNCS (**22**).

Die Palladiumkomplexe **16-23** und **38-40** geben bei Raumtemperatur Anlaß zu einem einfachen NMR-Spektrum, was mit einer im Mittel planaren Struktur in Einklang steht. Dies belegt, daß die in Schema 2.4 dargestellten Formen (pseudoplanar, planar, helikal) offenbar nur durch sehr geringe Energiebarrieren voneinander getrennt sind und der Durchschwingprozeß auch bei größeren Donoren wie den Halogenatomen schnell verläuft. Eine Ausnahme stellt der *tert*-Butylthiolato-Komplex **24** dar, bei dem schon bei Raumtemperatur Signale für diastereotopie Methylengruppen gefunden werden. Ursache

hierfür ist wahrscheinlich neben der Größe des Schwefeldonors auch die *tert*-Butyleinheit. Offenbar ist die Spannung in einem potentiellen planaren Übergangszustand aus sterischen Gründen so groß, daß diese Form energetisch zu hoch liegt. In den ^1H -NMR-Spektren der pseudotetraedrischen und nicht gespannten Kobaltkomplexe **25** und **26** werden ebenfalls schon bei Raumtemperatur diastereotope Methylenprotonen gefunden. Der Durchschwingprozeß läuft sehr langsam ab, was den Erwartungen an eine hohe Aktivierungsbarriere in pseudotetraedrischen Komplexen entspricht, da in diesen ein planarer Übergangszustand elektronisch nicht stabilisiert wird. Die Analogie in den ^1H -NMR-Spektren der Halogeno- und der Trifluoracetatokobalt-Komplexe **6** und **7** bestätigt auch die pseudotetraedrische vierfachkoordinierte Struktur, die für **6** in Kapitel 2 postuliert worden ist. Für die Zinkkomplexe **33-37** wird NMR-spektroskopisch eine hohe Dynamik gefunden, wie sie auch schon in den Röntgenstrukturanalysen sichtbar ist. Da eine im zeitlichen Mittel planare Struktur für pseudotetraedrische Komplexe nach bisherigen Erfahrungen unwahrscheinlich ist, verläuft der schnelle Durchschwingprozeß entweder über einen helikalen Übergangszustand, oder die Dynamik geht auf einen schnellen *intermolekularen* Austausch der zusätzlichen Liganden zurück. Eine eingehende Untersuchung zur Dynamik und zu Austauschprozessen in Metallotripyrrinen steht noch aus.

Die besonderen Eigenschaften der Metallotripyrrine liegen in der Gegenwart der Methyltermini begründet. Sie ragen in die Koordinationssphäre der gebundenen Metallionen hinein und schirmen effektiv das freie Raumsegment ab, welches sich in der N_3 -Ebene befindet. Sie verhindern nicht nur die Bildung von unerwünschten oktaedrischen ML_2 -Komplexen, sondern führen bei dem üblicherweise quadratisch-planar koordinierten Ion Pd(II) zu nichtplanaren Bindungsmodi und dynamischen, hochgespannten Strukturen. Die Koordinationsverbindungen von Tripyrrinen zeigen chemisch und strukturell kaum Verwandtschaft mit den Metalloporphyrinen. Auch ein Vergleich mit den bekannten Komplexen der strukturell nahe verwandten BAI-Liganden scheitert insbesondere daran, daß entsprechende BAI-Komplexe mit terminalen Methylgruppen bisher nicht strukturell untersucht wurden. Daher erscheint ein Vergleich nur bei pseudotetraedrisch koordinierten Spezies sinnvoll, da hier die Wechselwirkung mit den Methyltermini vernachlässigbar ist. Zwar sind Chloroderivate von BAI-Komplexen des Palladiums und Platins kürzlich erstmals strukturell untersucht worden, doch fällt die Abweichung von der Planarität deutlich geringer aus als in **17**, wie die N-M-Cl-Winkel mit $166.31(19)^\circ$, $173.1(1)^\circ$ bzw. $170.14(12)$ belegen.^[58]

3.3. Diskussion der NMR-spektroskopischen Befunde

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen haben gezeigt, daß Metallotripyrine in der Lage sind, verschiedene Koordinationsgeometrien zu stabilisieren. So erhält man im Fall von Kobalt(II) und Zink(II) pseudotetraedrische Koordinationsmodi, während man bei Palladium(II) ein pseudoplanar umgebenes Metallzentrum vorfindet. Kupfer(II) wechselt in Abhängigkeit von der Größe und Stärke des Donors zwischen diesen Koordinationsgeometrien. Bei Palladium(II) beobachtet man bei kleinen Donorzentren zusätzlich die Ausbildung eines helikalen Strukturtyps. Dies belegt die hohe Flexibilität des Tripyrrinliganden, durch die er in die Lage versetzt wird, den jeweiligen Wünschen der Metallionen an bevorzugten Koordinationsgeometrien nachzukommen.

Die Tripyrrine **1-5** besitzen mit den *meso*-Protonen und den Methyltermini zwei Positionen, anhand derer mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie prinzipiell Aussagen über die elektronische und geometrische Situation in Lösung gemacht werden können. Der vierte Ligand beeinflusst durch seine Donoreigenschaften neben dem Zentralmetall auch das Tripyrrinsystem. Diese indirekte elektronische Wechselwirkung mit dem π -System über das Metallzentrum sollte sich in der chemischen Verschiebung der Protonenresonanzen für die *meso*-Positionen äußern. Wegen seines Raumbedarfs kommt der vierte Donor aber auch mit den Methyltermini in räumlichen Kontakt, weshalb besonders bei pseudoplanarer Koordinationsgeometrie ein erheblicher Einfluß auf die chemischen Verschiebungen der Protonen der Methyltermini zu erwarten ist.

In den Tabellen 3.4 und 3.5 sind die chemischen Verschiebungen für die Protonenresonanzen der Methyltermini und der *meso*-Positionen für die Palladium- (pseudoplanar, helikal) und Zinkkomplexe (pseudotetraedrisch) aufgelistet. Bei den Tripyrrinatopalladium-Komplexen findet man einen deutlichen Anstieg der Werte für die Methyltermini, die einen Bereich von 2.26-2.85 ppm abdecken. Dabei lassen sich die Liganden in drei Klassen einteilen. Die kleinsten Verschiebungen weisen die Sauerstoffdonoren Trifluoracetat und Nitrat [2.26-2.35 ppm] auf gefolgt von den stabförmigen Stickstoffdonoren Isothiocyanat, Isocyanat und Azid [2.49-2.65 ppm]. Die letzte Klasse beinhaltet die raumerfüllenden Liganden Chlorid, *tert*-Butylthiolat, Bromid und Iodid [2.65-2.85 ppm]. Das Cyanid nimmt dabei eine Zwischenposition ein, die der Größe des C-Donors entspricht. Die erhaltenen Daten belegen,

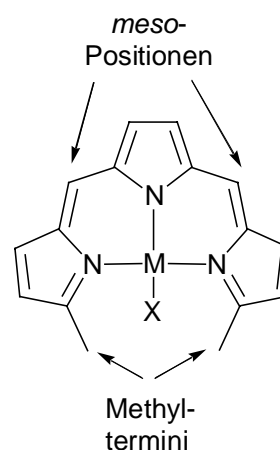
daß der zunehmende Raumanpruch des vierten Donoren eine Tieffeldverschiebung der Resonanzen zur Folge hat.

Tabelle 3.4. $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen von (Tppy)PdX.

X	Termini	<i>meso</i> -Position
OAc _f (12)	2.26	6.74
OAc _f (11)	2.31	6.70
OAc _f (15)	2.31	6.77
OAc _f (14)	2.32	6.77
OAc _f (13)	2.34	6.78
NO ₃ (23)	2.35	6.77
NCS (22)	2.49	6.72
NCO (21)	2.56	6.74
N ₃ (19)	2.65	6.72
CN (20)	2.68	6.74
Cl (16)	2.65	6.71
Cl (38)	2.69	6.74
<i>Si</i> Bu (24)	2.80	6.72
Br (39)	2.80	6.75
I (18)	2.83	6.74
I (40)	2.85	6.77

Tabelle 3.5. $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen von (Tppy)ZnX.

X	Termini	<i>meso</i> -Position
OAc _f (10)	2.60	6.74
NCO (37)	2.61	6.87
Br (34)	2.63	6.81
OAc _f (9)	2.63	6.83
I (35)	2.63	6.90
N ₃ (36)	2.64	6.88
Cl (33)	2.67	6.86

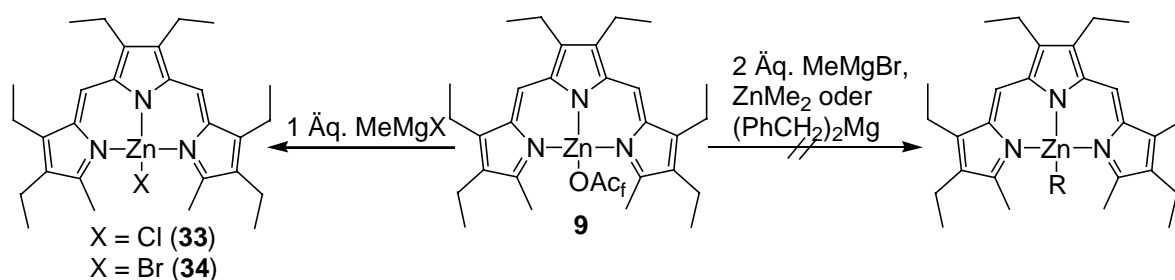


Die Unterschiede bei den Resonanzen für die *meso*-Positionen fallen geringer aus und erscheinen im Bereich von 6.70 ppm bis 6.78 ppm. Sie stellen offenbar keine sensitive Meßgröße für den elektronischen Einfluß des vierten Donors auf den Tripyrrinliganden dar.

Bei den Zinkkomplexen findet man einen geringeren Einfluß des vierten Liganden auf die chemischen Verschiebungen der Methyltermini, die sich nur um maximal 0.07 ppm unterscheiden. Die Donoratome sind wegen der pseudotetraedrischen Koordinationsgeometrie am Metallzentrum zu weit von den Methyltermini entfernt, um so große Unterschiede wie bei den analogen Palladiumkomplexen zu bewirken. Die Unterschiede in den Resonanzen der *meso*-Protonen sind wie schon bei den Palladiumkomplexen gering [6.74-6.90 ppm].

3.4. Reaktivität von Metallotripyrrinen gegenüber Alkylierungs-Reagenzien

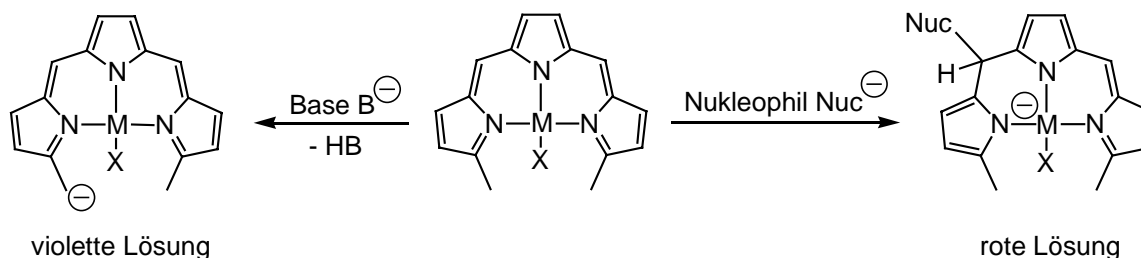
Neben der Darstellung einfacher koordinationschemischer Verbindungen sollte auch ein synthetischer Zugang zu metallorganischen Derivaten von Metallotripyrrinen gefunden werden. Das Interesse an metallorganischen Verbindungen resultiert neben der synthetischen Herausforderung aus möglichen katalytischen Anwendungen in C-C-Knüpfungsreaktionen. Obwohl die Anfälligkeit des Tripyrrins gegenüber starken Nucleophilen und Basen aus synthetischer Sicht ein großes Problem darstellt (s. Kap. 2), bestand die Hoffnung, daß bei kinetisch kontrollierter Reaktionsführung (d.h. bei tiefen Temperaturen) der Angriff des Kohlenstoffnucleophils am Metallzentrum stattfindet. Die Umsetzung des Trifluoracetato-Komplexes **9** mit Methylmagnesiumchlorid oder -bromid bei -100°C in *n*-Pentan führt jeweils zu einer leichten Farbaufhellung der grünen Reaktionslösung. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man in beiden Fällen violette Feststoffe, deren NMR-spektroskopischen Daten mit denjenigen des Chloro- (**33**) bzw. Bromo-Derivats (**34**) übereinstimmen (Schema 3.3). Offensichtlich findet der Angriff bevorzugt am Trifluoracetatoliganden statt. Die Reaktion von **9** mit zwei Äquivalenten Methylmagnesiumbromid verläuft unter Farbwechsel der Reaktionslösung nach Violett, was auf die Zerstörung des π -Systems des Tripyrrins hinweist. Um die Reaktivität zugunsten des Angriffs am Metallzentrum zu steuern, wurden weichere Alkylierungsmittel wie Dimethylzink oder sterisch anspruchsvollere Reagenzien wie Dibenzylmagnesium^[59] eingesetzt. Auch hier findet man nur Zersetzungsprodukte.



Schema 3.3. Reaktivität von (Trpy)ZnOAc_f (**9**) gegenüber Alkylierungsmitteln.

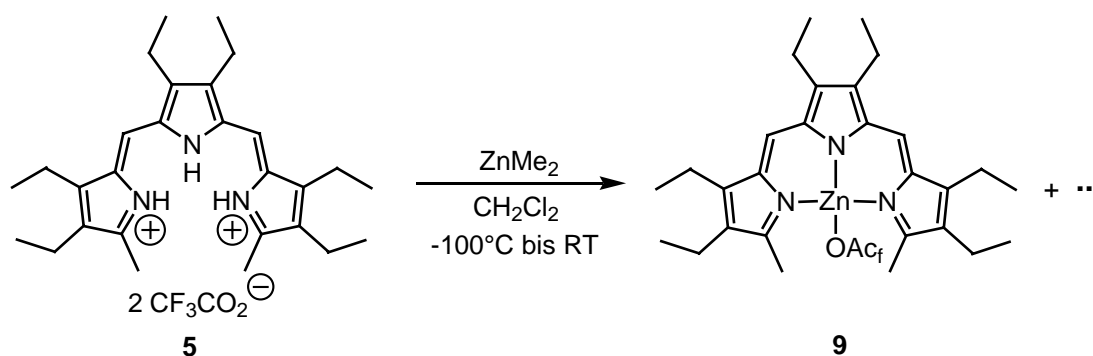
Bei der Reaktion starker Nucleophile wie Fluorid oder Hydroxid mit Metallotripyrrinen beobachtet man einen Farbwechsel von Grün nach Rot. Bei Zugabe der Alkylierungsreagenzien hingegen entstehen violette Lösungen. Wie in Kapitel 1 bereits erläutert wurde, stellen die *meso*-Position und die Methyltermini mögliche Angriffspunkte dar (Schema 3.4). Im Fall der bisher verwendeten Reagenzien stehen prinzipiell beide Reaktionspfade offen. Um ein Beispiel für eine Deprotonierungsreaktion zu erhalten, wurde der Palladium-Komplex

11 mit Cp^*Li umgesetzt. Das Cp^* -Anion kann wegen seiner Größe weder als Ligand noch als Nukleophil fungieren. Die Umsetzung von **11** mit Cp^*Li in Toluol führt bei -100°C zu einem Farbwechsel der Reaktionslösung von Grün nach Violett. Leider gelang auch hier die Identifizierung des Deprotonierungsproduktes wegen seiner hohen Reaktivität nicht.



Schema 3.4. Reaktivität von Metalloporphyrinen gegenüber starken Basen und Nukleophilen.

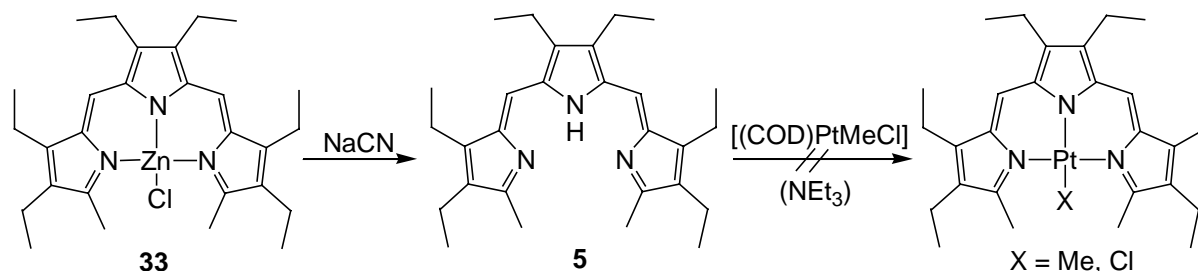
Eine weitere Option zur Darstellung von Alkylkomplexen besteht in der direkten Synthese ausgehend von freiem Tripyrrin. Versetzt man das Tripyrrin **5** als Bishydrotrifluoracetat mit einer Lösung von Dimethylzink in Toluol bei -100°C , so beobachtet man unter Gasentwicklung die Bildung einer grünen Lösung (Schema 3.5). Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man einen violetten Rückstand, dessen NMR-spektroskopische Analyse auf das Vorliegen eines Produktgemisches aus mindestens zwei Metalloporphyrinen hindeutet. Eine der Komponenten konnte als der Trifluoracetato-Zinkkomplex **9** identifiziert werden. Die Auftrennung des Gemisches gelang weder durch fraktionierende Kristallisation noch durch Säulenchromatographie.



Schema 3.5. Umsetzung des Tripyrrins **5** mit Dimethylzink.

Die Grünfärbung und die Identifizierung von **9** als eine der Komponenten zeigt jedoch, daß die Metallierung von Tripyrrinen mittels Alkylmetall-Vorstufen prinzipiell möglich ist. Um die Bildung der Trifluoracetatokomplexe zu verhindern, sollte allerdings das Tripyrrin in Form der freien Base eingesetzt werden. Dazu wurde der Chloro-Zinkkomplex **33** mittels

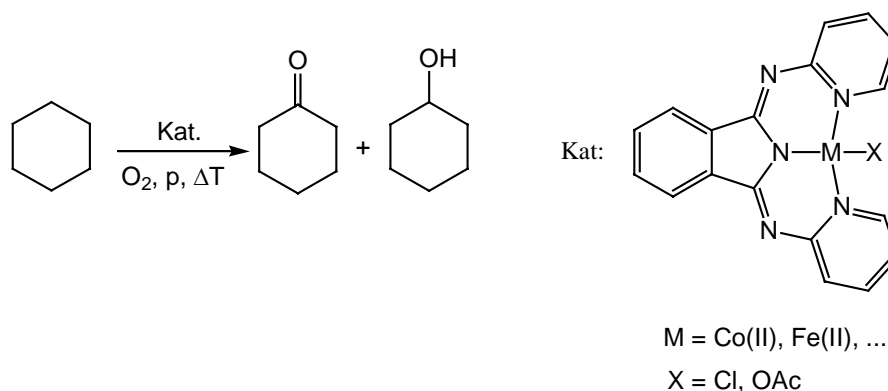
Natriumcyanid demetalliert und das Tripyrrin mit einer Lösung von $[(\text{COD})\text{PtMeCl}]$ in Dichlormethan vereinigt (Schema 3.6). Wie die einsetzende Gasentwicklung zeigte, ist der Ligand deprotoniert worden. Allerdings blieb eine Grünfärbung aus, und NMR-spektroskopisch wurde nur Zersetzung festgestellt. Auch die Verwendung stöchiometrischer Mengen Triethylamin, welches die Spaltung der Pt-C-Bindung verhindern und gebildete HCl abfangen sollte, erbrachte keine besseren Resultate.



Schema 3.6.

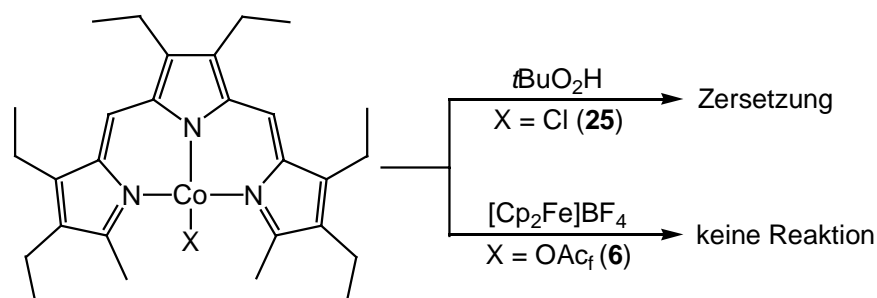
3.5. Redox-Verhalten von Metallotripyrrinen

BAlI-Komplexe zeigen eine hohe Aktivität in katalytischen Oxygenierungsreaktionen von Alkanen und Alkenen.^[60] Diese Eigenschaft wird industriell zur Darstellung von Cyclohexanon aus Cyclohexan genutzt, welches ein wichtiges Zwischenprodukt in der Nylon[®]-Produktion darstellt (Schema 3.7).^[61] Weiterführende Arbeiten von Mimoun *et al.* haben gezeigt, daß mit BAlI-Kobalt-Peroxo-Komplexen ebenfalls eine katalytische, thermisch induzierte Oxygenierung von Kohlenwasserstoffen unter deutlich milderen Bedingungen möglich ist.^[62] Daher sollte untersucht werden, inwiefern sich Tripyrrinatokobalt(II)-Verbindungen als Katalysator für Oxygenierungsreaktionen eignen.



Schema 3.7. Katalytische Oxygenierung von Cyclohexan mit BAlI-Komplexen.^[61]

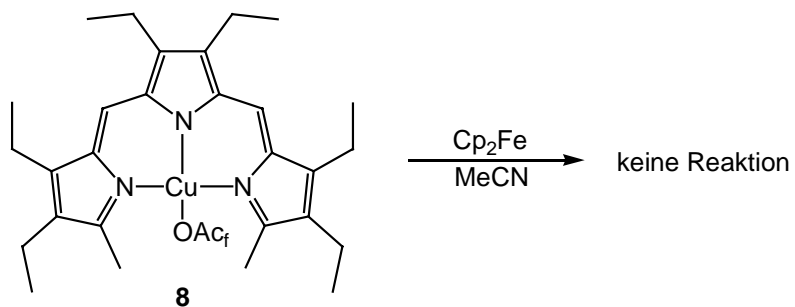
Versetzt man eine Lösung von (Trpy)CoCl (**25**) in Dichlormethan mit einem Überschuß an *tert*-Butylhydroperoxid, so beobachtet man nach fünf Minuten einen Farbwechsel der Lösung von Grün nach Braun (Schema 3.8). Nach der Aufarbeitung erhält man ein dunkelbraunes Pulver, daß in allen gängigen Lösungsmittel unlöslich ist.



Schema 3.8. Oxidationsversuche von (Trpy)CoX [X = OAc_f (**6**), Cl (**25**)].

Um zu klären, ob die Zersetzung des Tripyrrins auf die Verwendung von *tert*-Butylhydroperoxid zurückzuführen ist, wurde eine ähnliche Umsetzung mit [Cp₂Fe]BF₄ durchgeführt. Versetzt man eine Lösung von (Trpy)CoOAc_f (**6**) mit einer stöchiometrischen Menge [Cp₂Fe]BF₄, so bleibt die Reaktionslösung grün. Nach geeigneter Aufarbeitung wird ein violetter Feststoff erhalten, dessen ¹H-NMR-spektroskopische Analyse mit den Daten der Edukte identisch ist. Offenbar findet keine Oxidation statt. Eine Erklärung dafür, daß sich die Kobalt(II)-Spezies inert gegenüber Oxidationsmitteln erweist, kann bisher nicht gegeben werden.

Anscheinend stabilisiert der Tripyrrinligand Metalle in niedrigen Oxidationsstufen. Unterstützt wird diese Vermutung von der Tatsache, daß bisher mit Ausnahme eines Eisen(III)-Komplexes keine Metallotripyrrine mit Metallen in höheren Oxidationsstufen nachgewiesen werden konnten. Daher sollte untersucht werden, inwiefern die Darstellung von Metallotripyrrinen mit Metallen in der Oxidationsstufe +1 möglich ist. Wie bereits in Kapitel 2 erläutert führen Metallierungsversuche mit den Edelmetallionen Ag(I), Rh(I) und Ir(I) ausschließlich zur Bildung von Zersetzungsprodukten. Ein indirekter Zugang besteht in der Reduktion geeigneter Vorstufen wie zum Beispiel (Trpy)CuOAc_f (**8**). Um die ungesättigte Cu(I)-Spezies zu stabilisieren, sollte ein Neutral-ligand wie Acetonitril zugesetzt werden (Schema 3.9). Bei der Umsetzung von **8** mit Cp₂Fe in Acetonitril wird jedoch keine Reaktion beobachtet, sondern man isoliert ausschließlich die eingesetzten Edukte.



Schema 3.9. Umsetzung von (Trpy)CuOAc_f (**8**) mit Cp₂Fe.

Das Redox-Verhalten von Metallotripyrinen ist Gegenstand aktueller elektrochemischer Untersuchungen in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von J.-P. Gisselbrecht (Universität Strasbourg). Bisherige Ergebnisse bestätigen das ungewöhnliche Verhalten der Metallotripyrrine, welches sich gänzlich von demjenigen analoger Porphyrinverbindungen unterscheidet.

KAPITEL 4

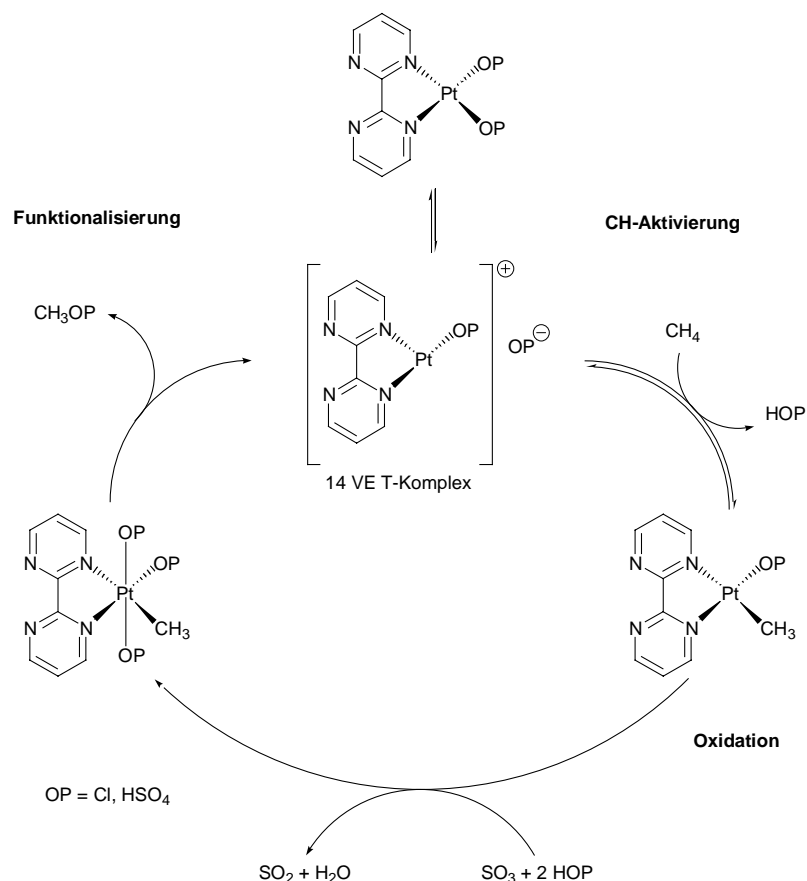
KATIONISCHE TRIPYRRINATOPALLADIUM(II)-KOMPLEXE:

STABILISIERUNG „REAKTIVER“ INTERMEDIATE

4.1. [TrpyPd]B(Ar_f)₄ – Ein koordinativ und elektronisch ungesättigter Komplex?

Bei allen Metallotripyrrinen des pseudoplanaren oder helikalen Strukturtyps treten aufgrund der sterischen Abstoßung zwischen dem anionischen Liganden X und den Methyltermini der Tripyrrine starke Spannungen auf, die zu den in den Kapitel 2 und 3 dargestellten strukturellen Konsequenzen führen. Diese Spannungen sollten sich bei den pseudoplanaren und helikalen Palladiumkomplexen in einer erhöhten Reaktivität äußern. Einen Hinweis darauf haben schon die für Palladiumverbindungen relativ schnell ablaufenden Ligandenaustauschreaktionen gegeben (vgl. Kapitel 3). Bei einem Austausch des anionischen Liganden X durch ein schwachkoordinierendes Anion entstünde so ein kationisches Komplexfragment [(Trpy)Pd]⁺, bei dem es sich um ein sowohl elektronisch als auch koordinativ ungesättigtes Molekül mit T-förmig koordiniertem Metallzentrum handelt. Die hohe Lewis-Acidität dieser kationischen T-förmigen 14 VE-Komplexe verhinderte bisher die Isolierung in Substanz.^[63] So werden sogar sehr schwache σ-Donoren wie benachbarte C-H-Bindungen noch als Liganden akzeptiert. In einigen nicht geladenen Fällen konnten solche 14 VE-Komplexe von d⁸-Metallionen auch strukturell untersucht werden.^[64]

Entsprechend der zu erwartenden hohen Reaktivität von T-förmigen 14 VE-Komplexen werden diese häufig als reaktive Intermediate bei verschiedenen stöchiometrischen wie auch katalytischen Prozessen postuliert.^[65] Als bekanntestes Beispiel sei [RhCl(PPh₃)₂] genannt, welches aus dem Wilkinson Katalysator und analogen Vorstufen entsteht.^[66] In Schema 4.1 ist als Beispiel aus neuerer Zeit die Platin(II)-katalysierte Methan-Oxidation dargestellt.^[67] Wenngleich Arbeiten^[68] und theoretische Rechnungen^[69] aus den letzten beiden Jahren das Durchlaufen eines T-förmigen 14 VE-Pt(II)-Komplexes bei der CH-Aktivierung von Kohlenwasserstoffen in Zweifel ziehen, ist die Darstellung und Untersuchung einer Modellsubstanz für diese vieldiskutierten Intermediate sicherlich ein wichtiges Ziel.



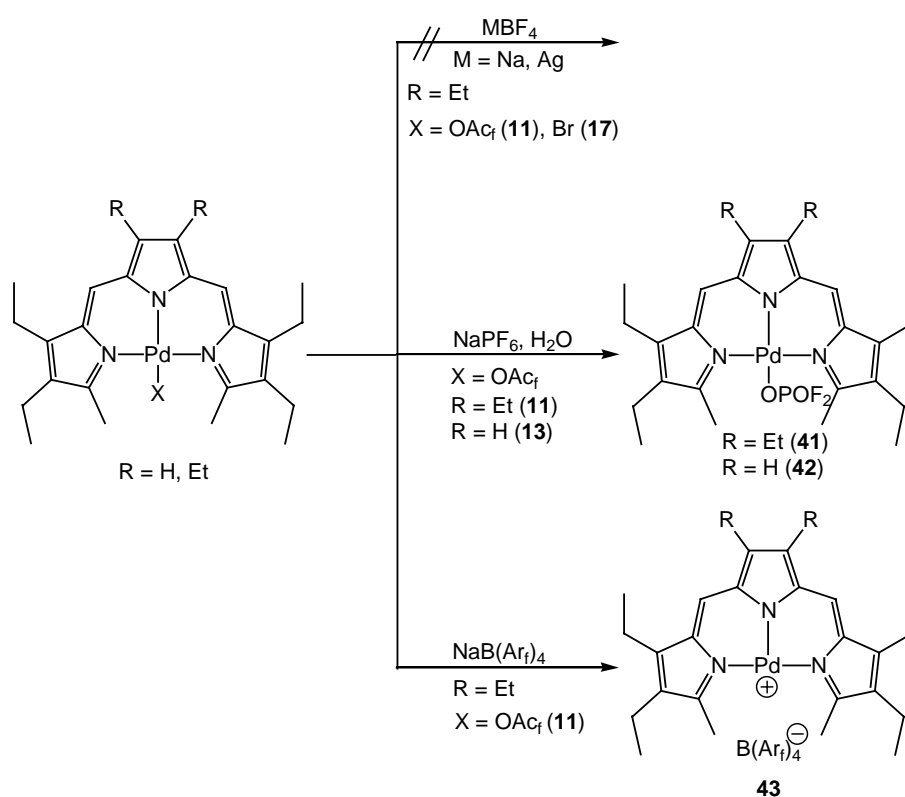
Schema 4.1. Vorstellung zum Mechanismus der Pt(II)-katalysierten Methan-Oxidation.^[67]

$[(\text{Trpy})\text{Pd}]^+$ erscheint hierfür besonders geeignet, da der Tripyrinligand eine T-förmige Geometrie vorgibt und die sterische Abschirmung des bei der Bindung eines vierten Donors beanspruchten Raumsegments durch die terminalen Methylgruppen einen kinetisch stabilisierten 14 VE-Komplex erwarten läßt.

4.1.1. Umsetzung mit Salzen schwachkoordinierender Anionen

Die Reaktion von $(\text{Trpy})\text{PdOAc}_f$ (**11**) mit NaPF_6 in Dichlormethan erfolgt bei Raumtemperatur. Nach geeigneter Aufarbeitung isoliert man ein violettes Pulver, welches anhand charakteristischer ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren als das Difluorphosphato-Derivat **41** identifiziert wurde (Schema 4.2). So erscheint im ^{19}F -NMR-Spektrum ein Multiplett bei -76.8 ppm und im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Triplett bei -18.9 ppm. Die Partialhydrolyse des gegenüber Wasser recht empfindlichen PF_6 -Anions ist wohlbekannt und tritt bei ähnlichen Umsetzungen häufiger auf.^[70] Die Verbindung ist gut löslich in Dichlormethan und *n*-Pentan,

wodurch eine Reinigung erschwert wird. Die Zusammensetzung von **41** konnte daher elementaranalytisch nicht abgesichert werden. Die Pd-O-Bindung ist unter den Bedingungen der FAB-Massenspektrometrie nicht stabil, so daß das Spektrum von dem Signal des Tripyrinatopalladium-Fragments bei m/z 522 bestimmt wird. Im Fall des Trifluoracetatokomplexes **13** ist das Difluorphosphato-Derivat **42** noch deutlich instabiler. Die geringere Löslichkeit in *n*-Pentan erlaubt zwar die Reinigung, führt allerdings zu hohen Ausbeuteverlusten. Die in Schema 4.2 vorgeschlagene Zusammensetzung von **42** wird neben den charakteristischen ^{19}F - und ^{31}P -NMR-analytischen Daten durch eine Elementaranalyse bestätigt.



Schema 4.2. Umsetzung der (Tpy)Pd-Komplexe **11**, **13** und **17** mit Salzen schwachkoordinierender Anionen.

Ein neben dem PF_6^- -Anion in der Koordinationschemie häufig verwendetes Anion ist das Tetrafluoroborat. Der Versuch, den Trifluoracetatokomplex **11** mit NaBF_4 umzusetzen, scheiterte an der zu geringen Löslichkeit des Natriumsalzes in Dichlormethan. Eine genügend hohe Löslichkeit besitzt NaBF_4 in Aceton, allerdings ist zu erwarten, daß im Erfolgsfall ein koordinierendes Lösungsmittelmolekül am kationischen [(Tpy)Pd]-Fragment vorgefunden wird. Eine Alternative bietet die Umsetzung von Halogeno-Derivaten mit Silbersalzen. Bei der Umsetzung des Bromo-Komplexes **17** mit AgBF_4 in 1,1,1-Trifluortoluol beobachtet man

auch in der Kälte eine Farbänderung der Reaktionslösung von Grün nach Schwarz, und es konnte nur die Zersetzung der Edukte festgestellt werden.

Setzt man eine Lösung von (Trpy)PdOAc_f (**11**) mit einem Äquivalent des Natriumsalzes von Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borats NaB(Ar_f)₄^[71] in Dichlormethan um, so läßt sich die ablaufende Reaktion an der Farbaufhellung der grünen Lösung und der Abscheidung eines farblosen Niederschlags beobachten.^[72] Nach dessen Abtrennung erhält man die Verbindung **43** in Form eines violetten Pulvers in guten Ausbeuten (Schema 4.2). **43** ist gut löslich in Dichlormethan, aber nahezu unlöslich in *n*-Pentan. In Dichlormethan ist die Verbindung über einige Stunden stabil, während in aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder 1,1,1-Trifluortoluol eine Farbvertiefung und die langsame Zersetzung beobachtet wird. Lösungsversuche in koordinierenden Lösungsmitteln wie Aceton oder THF führen ebenfalls zur Zersetzung. Aufgrund der Zersetzung in allen gängigen Lösungsmitteln blieben Kristallisationsversuche bisher erfolglos.

Die NMR-spektroskopischen Daten von **43** entsprechen den Erwartungen für ein kationisches 14 VE-Derivat. So werden im ¹H-NMR-Spektrum Signalverschiebungen für die *meso*-ständigen Protonen von 6.74 auf 6.94 ppm und für die Methyltermini von 2.31 auf 2.55 ppm detektiert. Das Signal des Trifluoracetats im ¹⁹F-NMR-Spektrum bei -73.2 ppm verschwindet gänzlich zugunsten des Signals für das B(Ar_f)₄-Anion bei -62.7 ppm. Erstaunlicherweise ist **43** bei Raumtemperatur in Substanz einige Tage lang stabil und zersetzt sich auch beim Erwärmen erst oberhalb von 80°C. Bei der Verwendung des Tetraethyldimethyl-Derivats **13** als Edukt kann ebenfalls die Bildung eines vermeintlichen 14 VE-Komplexes beobachtet werden. Allerdings verläuft der Austausch des Trifluoracetatoliganden gegen das B(Ar_f)₄-Anion unter massivem Auftreten von Nebenprodukten, und das Produkt erweist sich im Vergleich mit **43** als deutlich instabiler.

4.1.2. [(Trpy)Pd]⁺ - 14VE-Komplex oder solvens-stabilisierte Spezies ?

Komplexe stark Lewis-acider, koordinativ ungesättigter Übergangsmetallkationen weisen eine hohe Tendenz zur Koordination von Solvensmolekülen auf. Die Koordination von beispielsweise Dichlormethan ist wohlbekannt und in einigen Fällen auch strukturell charakterisiert worden.^[73,74] Die CHN-Bestimmung weist bei **43** auf das Vorhandensein eines Moleküls Dichlormethan hin. Die mit den B(Ar_f)₄-Salzen koordinativ gesättigter kationischer

Palladiumkomplexe gemachte Erfahrung zeigt jedoch, daß ein Solvensmolekül im Feststoff nicht an das Metall gebunden vorliegen muß. Vielmehr werden gerade in dieser Substanzklasse häufig Lösungsmittel zur Stabilisierung in das Kristallgitter eingebaut. Thermogravimetrisch läßt sich bis zur einsetzenden Zersetzung bei 87°C keine leichtflüchtige Komponente nachweisen, woraus sich entweder die Abwesenheit einer solchen oder aber deren koordinative Bindung ableiten läßt. Somit bleibt die Situation im Festkörper unklar. Es ist allerdings anzunehmen, daß aufgrund der unvollständigen räumlichen Abschirmung des elektrophilen Zentrums Assoziate auftreten.

In Lösung stellt die NMR-Spektroskopie eine Methode zur Untersuchung der Bindungssituation in **43** dar. So konnte oberhalb 183 K weder die Koordination eines Solvensmoleküls (CD_2Cl_2) noch eine Wechselwirkung mit dem $\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ -Gegenion beobachtet werden.^[75] Um das Vorhandensein einer eventuellen agostischen Wechselwirkung mit den CH-Funktionen der Methyltermini zu untersuchen, wurde ein Protonen-gekoppeltes Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen. Im Fall eines Metall-Wasserstoff-Kontaktes erhöht sich der hydridische Charakter des Wasserstoffatoms. Im Gegenzug ähnelt die Methylgruppe zunehmend einer CH_2 -Einheit. Dieser Effekt bewirkt eine deutliche Verringerung der Kopplungskonstante $^1J_{\text{CH}}$.^[76] Abbildung 4.1 zeigt den Alkylbereich des

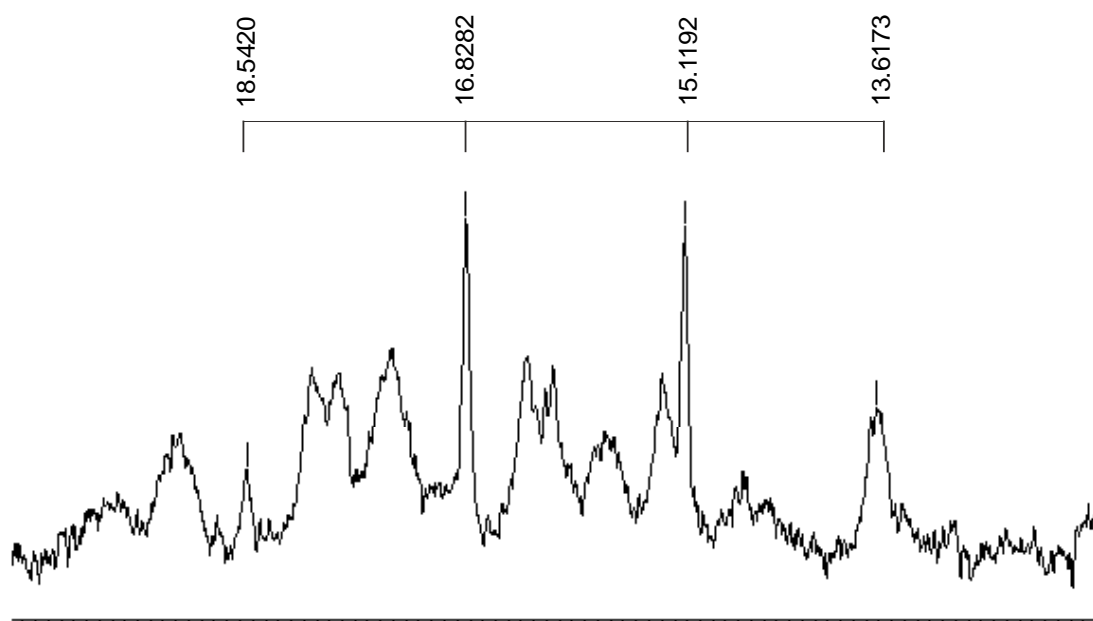
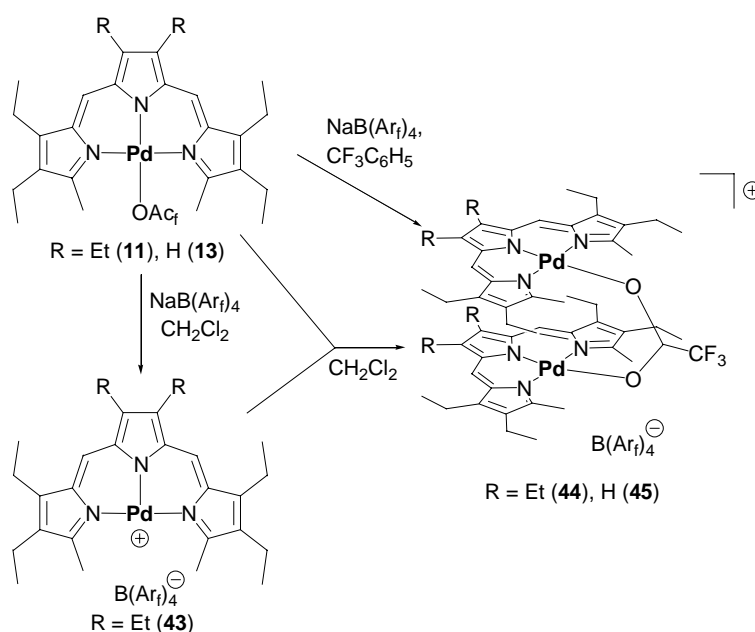


Abbildung 4.1. Ausschnitt des Alkylbereichs aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum bei 183 K von **43**; markiert ist das Quartett der terminalen Methylgruppe.

Protonen-gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrums von **43**. Neben den stark aufgespaltenen Signalen für die Ethylgruppen ist das Quartett für die Methyltermini gut zu erkennen. Die $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplung beträgt temperaturunabhängig 129.0 Hz. Damit kann eine agostische Wechselwirkung oberhalb 183 K für **43** nicht nachgewiesen werden. Die Untersuchungen stützen die These, daß das Kation $[(\text{Trpy})\text{Pd}]^+$ (**43**) in Lösung bis zu dieser Temperatur als dreifach-koordiniertes Teilchen vorliegt.

4.1.3. Darstellung der dinuklearen Komplexe $\{[(\text{Trpy})\text{Pd}]_2(\mu^2\text{-OAc}_f)\}\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**44**, **45**)

Der Verlauf der Salzmetathese in 1,1,1-Trifluortoluol als Lösungsmittel macht den Einfluß des Solvens bei der Umsetzung deutlich. Bei gegenüber der Darstellung von **43** gleicher Reaktionsführung und Stöchiometrie erhält man beim Tausch des Lösungsmittels quantitativ den dinuklearen Komplex **44** in Form violetter Kristalle (Schema 4.3). Die Verbindung ist auch durch die Umsetzung von **11** in Dichlormethan mit einem halben Äquivalent $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ oder durch stöchiometrische Reaktion von **11** mit dem Kation **43** glatt zugänglich. Der Komplex **45**, der sich nur durch das Fehlen der beiden mittleren Ethylgruppen von **44** unterscheidet, ist in analoger Weise ausgehend vom Trifluoracetatokomplex **13** darstellbar. Auch hier zeigt sich, daß die Umsetzung nicht so glatt verlaufen wie bei den Hexaethyldimethyl-Derivaten.



Schema 4.3. Bildung der dinuklearen Komplexes **44** und **45**.

Beide Verbindungen **44** und **45** weisen eine mäßige Löslichkeit in Dichlormethan und 1,1,1-Trifluortoluol auf, sind aber nahezu unlöslich in *n*-Pentan. Die jeweilige Zusammensetzung ist elementaranalytisch gesichert, wobei im Fall von **44** das Vorhandensein eines Moleküls Dichlormethan postuliert wird. Erste Hinweise auf die Natur der Produkte liefern deren ^{19}F -NMR-Spektren, die neben dem Signal für das $\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ -Anion noch ein weiteres bei -73.2 ppm (**44**) bzw. -73.1 ppm (**45**) im Verhältnis 24 : 3 aufweisen. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen bei 2.11 ppm bzw. 2.16 ppm die stark verbreiterten Resonanzen für die Methyltermini, die sich deutlich von den jeweiligen mononuklearen Edukten **11**, **13** und **43** unterscheiden. Das Massenspektrum von **44** wird dominiert von den Signalen der Teilstücke bei m/z 635.5 und 522.4, was den jeweiligen Massen von **11** und **43** entspricht. Dieser Hinweis auf die Labilität der Trifluoracetato-Brücke zeigt sich auch in der zu **43** analogen Reaktivität.

4.1.4. Kristallstrukturanalysen von $[\{(\text{Trpy})\text{Pd}\}_2(\mu^2\text{-OAc}_f)]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**44**, **45**)

Die Verbindungen **44** und **45** konnten einkristallin erhalten und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Geeignete Einkristalle bildeten sich durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **44** bzw. **45** in Dichlormethan. Die Resultate der Strukturuntersuchungen werden in Abbildung 4.2 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel können der Tabelle 4.1 entnommen werden. Im Fall von **44** wurde ein Molekül Dichlormethan pro Formeleinheit gefunden, wodurch die Interpretation der elementaranalytischen Daten unterstützt wird.

Das Ergebnis der Strukturanalysen bestätigt den dinuklearen Aufbau der beiden Komplexe. Die Tripyrrinatopalladium-Einheiten sind jeweils gestapelt angeordnet, woraus Pd(1)⋯Pd(2)-Abstände von 3.165 Å (**44**) bzw. 3.412 Å (**45**) resultieren. Diese Abstände sind für eine Bindung deutlich zu lang, und auch eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Metallzentren kann den gefundenen Molekülstrukturen nicht entnommen werden. Offenbar stellt diese Anordnung die einzige Möglichkeit dar, beide Fragmente an dem verbrückenden Trifluoracetat zu koordinieren. Wie die Projektionen entlang der Pd(1)-Pd(2)-Achse zeigen (Abbildung 4.2, unten), sind die Tripyrrinatopalladiumeinheiten in **45** um 45.5° gegen-

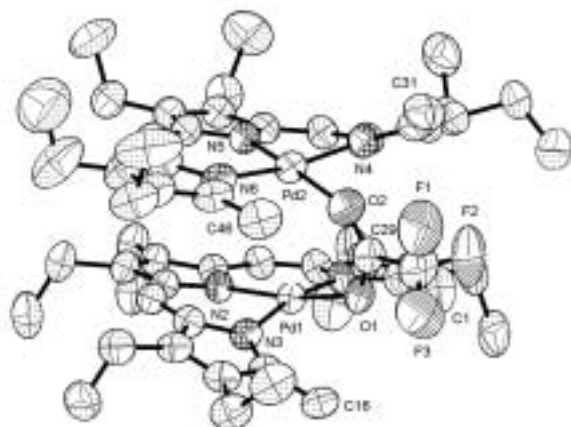
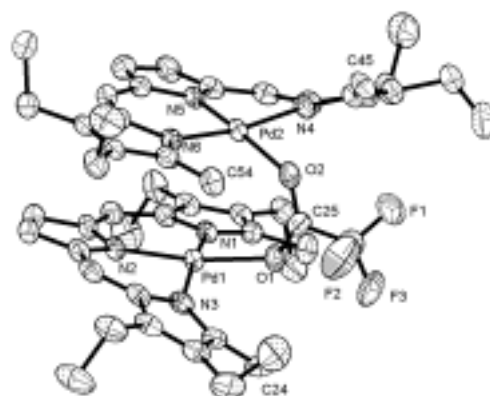
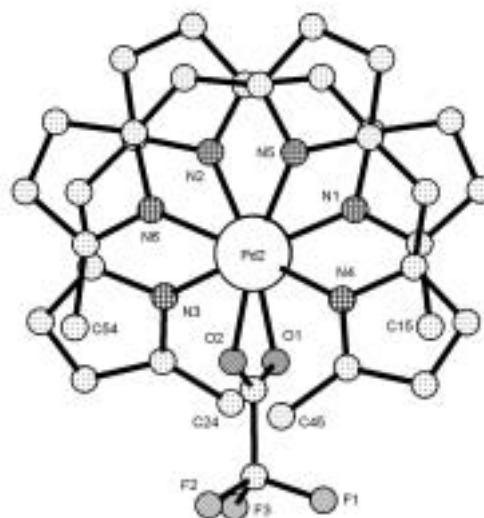
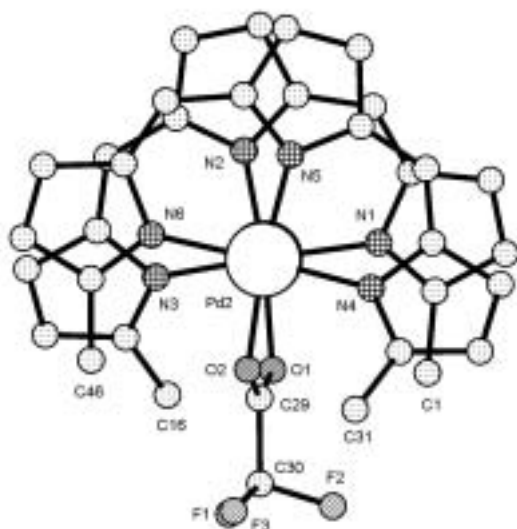
Hexaethylmethyl-Derivat (**44**)Tetraethylmethyl-Derivat (**45**)

Abbildung 4.2. Oben: Molekülstrukturen der Kationen der dinuklearen Komplexe $[(\text{TrpyPd})_2\text{OAc}_f]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ **44** (links) und **45** (rechts) im Kristall; unten: ball and stick-Plot der Projektionen durch die Pd(1)-Pd(2)-Achse (ohne β -Substituenten).

einander verdreht. Dies entspricht einer gestaffelten Konformation. In **44** verhindern die Ethylgruppen an C(8) und C(9) eine derartige Anordnung, und die Torsion um die Pd(1)-Pd(2)-Achse beträgt hier nur 25.5° . Die jeweiligen TrpyPdO-Einheiten ähneln in ihrer pseudoplanaren Konformation den TrpyPdOAc_f-Komplexen **13-II** und **14**, weisen jedoch mit 0.183 bzw. 0.249 Å eine deutlich größere Auslenkung des C₁₄-Parameters aus der mittleren Ebene auf (**13-II** und **14**: 0.106 Å und 0.108 Å). Ursache dieser Verzerrung ist das Wegklappen einer äußeren Pyrroleinheit, das auf den Raumspruch der jeweils direkt unterhalb angeordneten terminalen Methylgruppe des anderen Fragments zurückzuführen ist.

Offenbar resultiert die Torsion und die Verzerrung aus der Planarität jeweils aus diesem Raumbedarf der Methyltermini.

Tabelle 4.1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der kationischen Palladium(II)-Komplexe **44** und **45**.

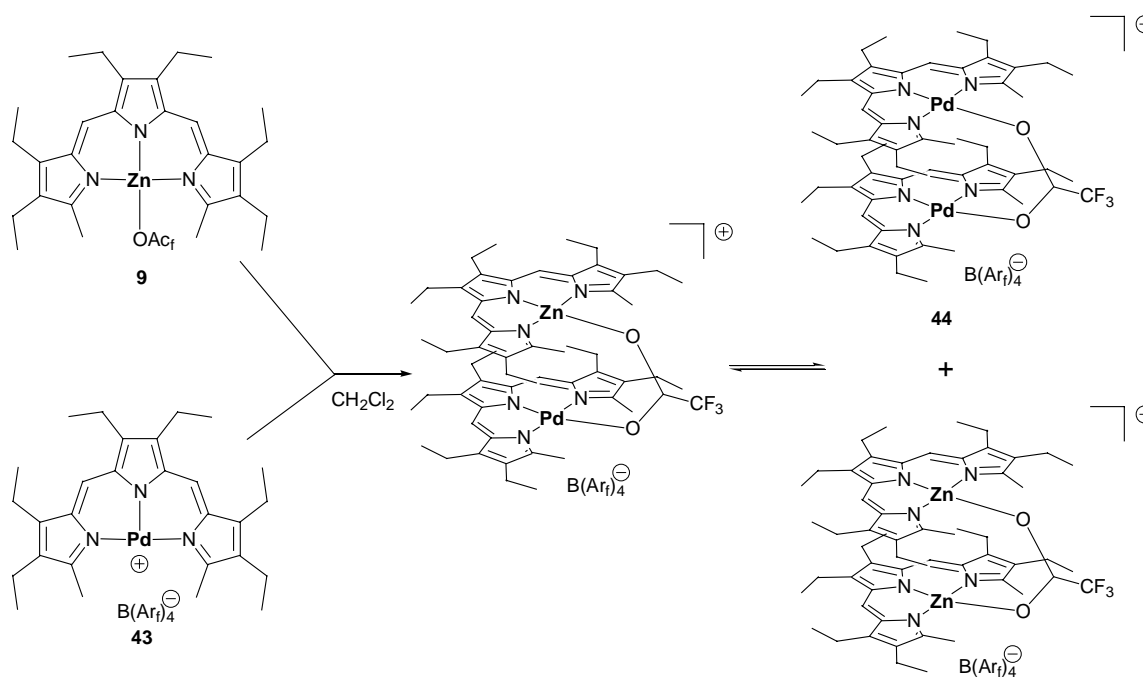
	44		45	
	Einheit I	Einheit II	Einheit I	Einheit II
Pd(1)···Pd(2)	3.165		3.412	
Pd(1)-N(1) ^[a]	2.060(3)	2.023(4)	2.045(3)	2.020(3)
Pd(1)-N(2)	1.979(3)	1.976(3)	1.982(3)	1.975(3)
Pd(1)-N(3)	2.013(3)	2.048(3)	2.019(3)	2.054(3)
Pd(1)-O(1)	2.061(3)	2.069(3)	2.083(3)	2.054(3)
C(1)···C(16)	4.962	5.119	4.882	4.992
C(1)···O(1)	2.805	2.881	2.882	2.876
C(16)···O(1)	2.864	2.819	2.866	2.862
N(1)-Pd-N(2)	92.85(12)	89.23(13)	91.95(13)	88.31(14)
N(1)-Pd-N(3)	168.22(12)	169.60(12)	168.36(13)	168.67(14)
N(1)-Pd-O(1)	93.64(11)	85.56(12)	95.78(12)	85.36(13)
N(2)-Pd-N(3)	89.18(12)	91.58(13)	89.32(14)	92.60(14)
N(2)-Pd-O(1)	167.24(11)	170.00(11)	164.93(13)	166.62(13)
N(3)-Pd-O(1)	86.71(12)	95.09(12)	85.72(13)	95.92(13)

[a] Die Nummerierung für die jeweilige Einheit II entspricht nicht der Nummerierung in den Graphiken, ergibt sich jedoch sinngemäß aus der dort vorgegebenen Reihenfolge.

4.1.5. Versuch zur Darstellung eines heterodinuklearen Komplexes

Die Tatsache, daß der dinukleare Komplex **44** auch durch die Reaktion von (Trpy)PdOAc_f (**11**) mit dem kationischen [(Tryp)Pd]B(Ar_f)₄ (**43**) zugänglich ist, eröffnet eine Syntheseroute zu heterodinuklearen Komplexen (vgl. Schema 4.3). Es ist zu vermuten, daß derartige Verbindungen wegen der Anordnung unterschiedlicher Metallzentren in direkter Nachbarschaft ungewöhnliche Eigenschaften aufweisen. Daher sollte zunächst versucht werden, einen dinuklearen Komplex mit einem Palladium- und einem Zinkzentrum darzustellen, um eine NMR-spektroskopische Beobachtung der Reaktion zuzulassen (Schema 4.4).

Die Zugabe einer äquimolaren Menge von $(\text{Trpy})\text{ZnOAc}_f$ (**9**) zu einer Lösung des kationischen Komplexes $[(\text{Trpy})\text{Pd}]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**43**) in Dichlormethan führt zu einer Farbvertiefung. Nach Entfernen des Solvens und exzessivem Waschen des Rückstandes mit *n*-Pentan verbleibt ein violetter Rückstand.



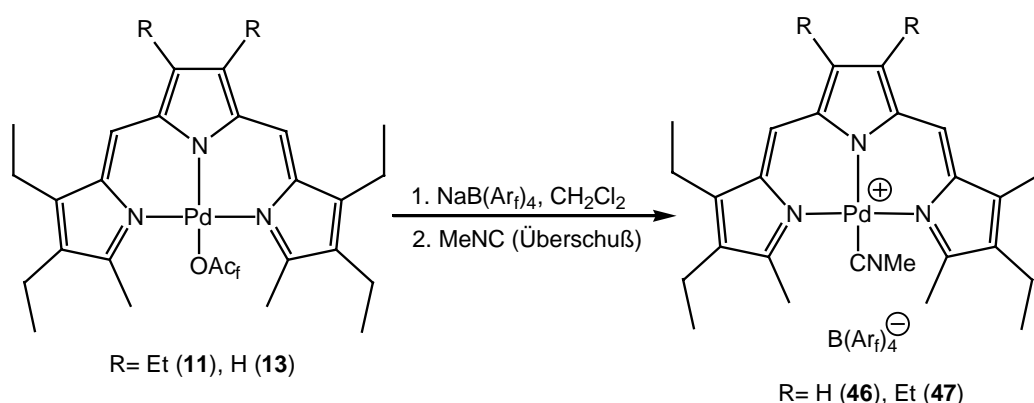
Schema 4.4. Umsetzung von $(\text{Trpy})\text{ZnOAc}_f$ (**9**) mit $[(\text{Trpy})\text{Pd}]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**43**).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man ein komplexes Produktgemisch, dessen eine Komponente anhand der Resonanz für die *meso*-Wasserstoffatome als der dinukleare Komplex **44** identifiziert werden kann. Das Auftreten dreier weiterer Signale im erwarteten Bereich für die *meso*-Wasserstoffkerne führt zu der Vermutung, daß es sich bei den anderen Komponenten um das erwünschte Produkt und den dinuklearen Zinkkomplex $\{[(\text{Trpy})\text{Zn}]_2\text{OAc}_f\}\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ handelt. Wahrscheinlich läuft nach anfänglicher Bildung des heterodinuklearen Komplexes ein schneller Austausch der Tripyrrinato-Fragmente ab. Diese Dynamik findet man auch bei der Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen, so daß sich eine Reindarstellung heterodinuklearer Komplexe auf diesem Wege als unmöglich erweist.

4.1.6. Darstellung der Methylisonitrilkomplexe 46 und 47

Die Erfahrungen mit der Salzmetathese zur Darstellung von $[(\text{Trpy})\text{Pd}]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ haben gezeigt, daß im Fall des Tetraethyl-dimethyl-Derivats massive Probleme durch die Bildung von Nebenprodukten auftreten. Zusätzlich verläuft sie häufig unvollständig, so daß die dinuklearen Komplexe **44** bzw. **45** im Produkt enthalten sind. Diese weisen zwar eine analoge Reaktivität auf, ihre Folgereaktionen führen aber dennoch zu Produktgemischen, da die aus der Spaltung resultierenden kationischen Fragmente unterschiedliche Gegenionen besitzen. Somit war ein Ligand erforderlich, der einerseits zu einem einheitlichen Produkt führt, andererseits aber leicht abzuspalten ist. Im Fall des Tetraethyl-dimethyl-Derivats sollte desweiteren die Bildung von Zersetzungsprodukten zurückgedrängt werden.

Bei Zugabe von überschüssigem Methylisonitril^[77] zu einer Lösung des 14 VE-Komplexes **43** in Dichlormethan beobachtet man eine Farbvertiefung der grünen Reaktionsmischung. Nach geeigneter Aufarbeitung kann der Methylisonitril-Komplex **47** isoliert werden. In analoger Weise kann auch das Tetraethyl-dimethyl-Derivat **46** erhalten werden. Zur Steigerung der Ausbeute hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das ungesättigte Palladium(II)-Kation *in situ* aus dem Trifluoracetato-Derivat **11** bzw. **13** darzustellen und nach Abfiltrieren des Natriumtrifluoracetats direkt weiter umzusetzen (Schema 4.5).



Schema 4.5. Darstellung der Methylisonitril-Komplexe **46** und **47**.

Wie im Fall der ungesättigten Kationen ist das Tetraethyl-dimethyl-Derivat **46** deutlich instabiler als das Hexaethyl-dimethyl-Derivat **47**. In beiden Fällen verhinderte die schnelle Zersetzung eine elementaranalytische Bestätigung der Zusammensetzung. Der für **47** gefundene Zersetzungspunkt von 87°C entspricht demjenigen von **43**. ¹H-NMR-spektroskopisch unterscheidet sich **47** nur marginal von **43**. So werden die charakteristischen

Singulett für die *meso*-Protonen und die Methyltermini durch die Koordination von Methylisonitril nur um 0.06 ppm bzw. 0.08 ppm verschoben, und das Signal für die Methylgruppe des Isonitrilliganden erscheint so stark verbreitert bei 3.43 ppm, daß es leicht zu übersehen ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann das koordinierte Methylisonitril ebenfalls nicht detektiert werden. Die starken Signalverbreiterungen sind höchstwahrscheinlich auf die hohe Dynamik zurückzuführen, die vom kleinen Methylisonitril besonders stark zu spüren sein dürfte und die schon bei den neutralen TrpyPdX-Komplexen diskutiert wurde (vgl. Kapitel 2 und 3). Die NMR-spektroskopischen Daten von **46** sind mit denjenigen von **47** vergleichbar und können dem Experimentaltail entnommen werden. Endgültig abgesichert werden konnte die Zusammensetzung erst durch die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse an **47**.

4.1.7. Kristallstrukturanalyse von $[(\text{Trpy})\text{Pd}(\text{CNMe})]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**47**)

Geeignete Einkristalle von **47** bildeten sich durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **47** in Dichlormethan in Anwesenheit von überschüssigem Methylisonitril bei -30°C . Die Messung fand bei -50°C statt, da unterhalb von -58°C der Zerfall des Kristalls

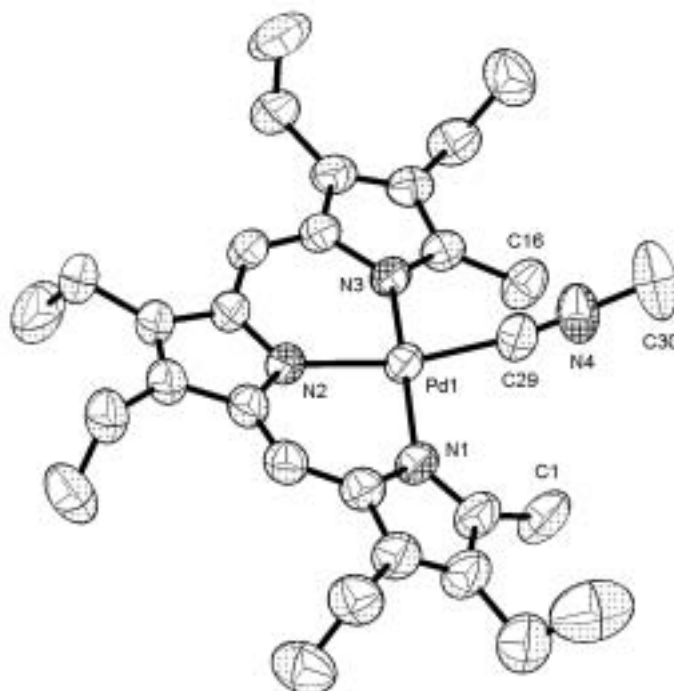


Abbildung 4.3. Molekülstruktur des Kations von $[(\text{Trpy})\text{Pd}(\text{CNMe})]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**47**) im Kristall.

beobachtet wird, was wahrscheinlich auf einen Phasensprung zurückzuführen ist. Das Resultat der Strukturuntersuchung wird in Abbildung 4.3 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel können der Tabelle 4.2 entnommen werden.

Das Ergebnis der Strukturanalyse zeigt die Koordination des Isonitrils an das Palladiumion. Der N(2)-Pd(1)-C(29)-Winkel von $159.09(9)^\circ$ und die Abstände C(1)···C(29) und C(16)···C(29) mit 3.032 \AA bzw. 2.940 \AA belegen die pseudoplanare Koordinationsgeometrie um das Metallzentrum. Der Methylisonitrilligand ist mit einem Pd(1)-C(29)-N(4)-Winkel von $166.7(2)^\circ$ und einem C(29)-N(4)-C(30)-Winkel von $176.9(3)^\circ$ nahezu linear gebunden. Der Pd(1)-C(29)-Abstand liegt mit $1.949(3) \text{ \AA}$ im üblichen Bereich für kationische Isonitrilkomplexe.^[78]

Der Vergleich mit dem Isothiocyanatopalladium-Komplex **22** zeigt, daß trotz ähnlicher Größe und Raumannspruch der Liganden im Fall des Isonitrils keine helikale Struktur erhalten wird. Dies ist wahrscheinlich auf Packungseffekte zurückzuführen und stellt einen weiteren Hinweis auf die geringen Energieunterschiede zwischen den verschiedenen Koordinationsmodi dar.

Tabelle 4.2. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) des kationischen Methylisonitril-Komplexes **47**.

Pd(1)-N(1)	2.034(2)	N(1)-Pd(1)-N(2)	89.90(9)
Pd(1)-N(2)	2.010(2)	N(1)-Pd(1)-N(3)	169.28(7)
Pd(1)-N(3)	2.041(2)	N(1)-Pd(1)-C(29)	90.87(9)
Pd(1)-C(29)	1.949(3)	N(2)-Pd(1)-N(3)	91.21(9)
C(1)···C(16)	4.757	N(2)-Pd(1)-C(29)	159.09(9)
C(1)···C(29)	3.032	N(3)-Pd(1)-C(29)	91.89(9)
C(16)···C(29)	2.940	Pd(1)-C(29)-N(4)	166.7(2)
		C(29)-N(4)-C(30)	176.9(3)

4.2. Reaktivität des [(Trpy)Pd]⁺-Ions gegenüber einfachen Donoren

Als starke, sterisch abgeschirmte Lewisäure ist zu erwarten, daß das Kation **43** recht bereitwillig eine Vielzahl unterschiedlicher Donoren anlagert. Bei harten Donoren wie primären Aminen, Alkoholen oder N-Oxiden besteht allerdings die Möglichkeit eines Angriffs auf den Tripyrrinliganden und damit dessen Abbau, wie es in den vorangegangenen Kapiteln bereits diskutiert worden ist. Andererseits sollte die hohe Lewis-Acidität des kationischen Palladiumzentrums Folgereaktionen an den koordinierten Donoren bewirken können. So führen Lösungsversuche von **43** in THF zur Zersetzung, deren Initiierung wahrscheinlich in der Ringöffnung des zyklischen Ethers zu suchen ist.

4.2.1. Mono- versus Diphosphankomplexe mit Trimethylphosphan

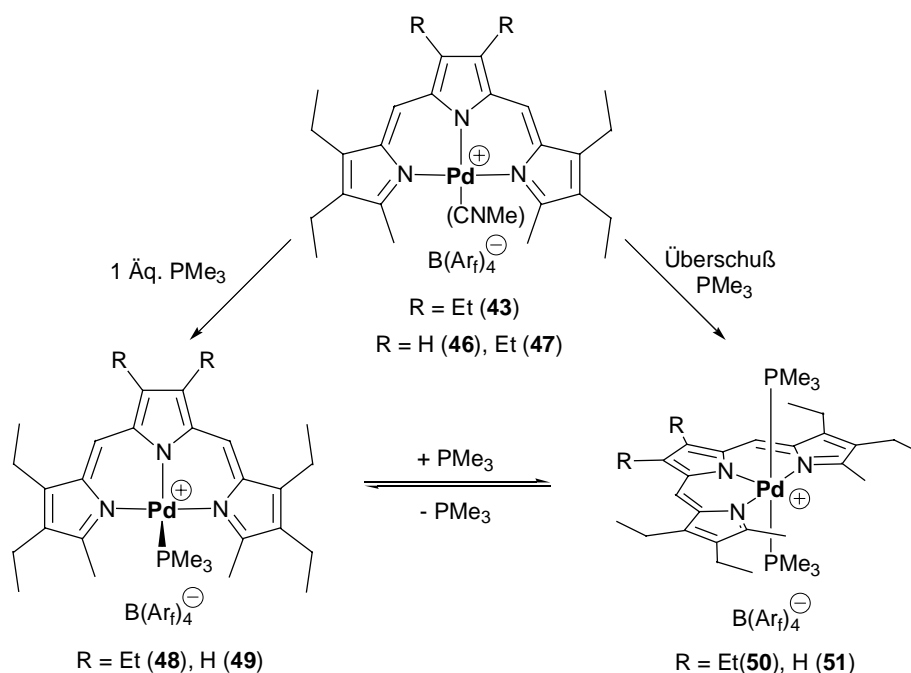
Zu den am häufigsten verwendeten Liganden in der Koordinationschemie zählen neben CO tertiäre Phosphane PR₃ (R = Alkyl, Aryl).^[79] Sie sind vor allem in Übergangsmetallkomplexen enthalten, von denen zahlreiche als Katalysatoren Verwendung finden. Grund für deren häufige Verwendung ist neben der hohen Stabilität der P-C-Bindung, die auch von reaktiven Komplexen nicht gespalten wird, die breite Variationsmöglichkeit des Substitutionsmusters.

Die Reaktion von [(Trpy)Pd]B(Ar_f)₄ (**43**) bzw. [(Trpy)Pd(CNMe)]B(Ar_f)₄ (**46**, **47**) mit äquimolaren Mengen Trimethylphosphan^[80] in Dichlormethan geht mit einer Farbvertiefung von grün nach dunkelgrün einher. Nach Aufarbeitung und Kristallisation lassen sich die Trimethylphosphankomplexe [(Trpy)Pd(PMe₃)]B(Ar_f)₄ (**48**, **49**) in sehr guten Ausbeuten isolieren (Schema 4.6).

Bei Verwendung eines Überschusses an Trimethylphosphan beobachtet man einen Farbwechsel von grün nach gelbgrün. Aufarbeitung und Kristallisation liefert die Bis(trimethylphosphan)-Komplexe [(Trpy)Pd(PMe₃)₂]B(Ar_f)₄ (**50**, **51**), die ebenfalls in sehr guten Ausbeuten anfallen.

Von allen vier Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor. Sie sind gut löslich in Dichlormethan, jedoch nahezu unlöslich in *n*-Pentan. Die thermischen Stabilitäten sind mit

160°C (**48**), 158°C (**49**), 129°C (**50**) und 138°C (**51**) überraschend hoch, wobei die geringeren Zersetzungstemperaturen der Diphosphan-Komplexe wahrscheinlich aus der Abspaltung eines Phosphans resultieren.



Schema 4.6. Umsetzung des Kations **43** bzw. der Methylisonitrilkomplexe **46** und **47** mit Trimethylphosphan.

Sowohl die ¹H- als auch die ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten unterstützen die in Schema 4.6 gezeigten Strukturvorschläge. Abbildung 4.4 zeigt Ausschnitte aus den entsprechenden Spektren der Hexaethyldimethyl-Derivate, die die Signale der Phosphanliganden von **48** und **50** zeigen. Im ³¹P-NMR-Spektrum kommt es beim Übergang vom tetra- zum pentakoordinierten Komplex zu einer Tieffeldverschiebung von -23.1 ppm auf -18.8 ppm.

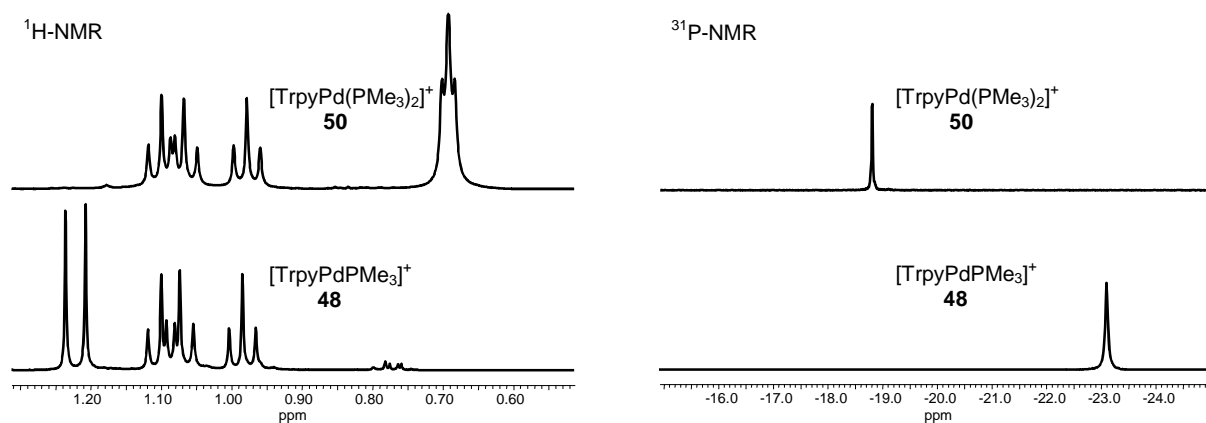
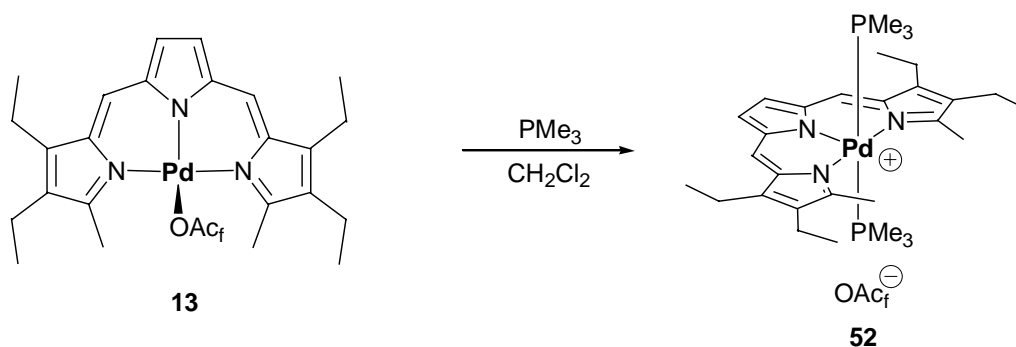


Abbildung 4.4. Ausschnitte aus den ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren der Phosphankomplexe **48** und **50**.

Gleichzeitig wird im ^1H -NMR-Spektrum die Hochfeldverschiebung des Signals für die Protonen der Phosphan-Methylgruppen von 1.23 ppm (d, $^2J_{\text{PH}} = 11.4$ Hz) auf 0.71 ppm (vt, $N = 7.6$ Hz) beobachtet. Die Aufspaltung der Resonanzen in virtuelle Triplets belegt die Koordination von zwei Einheiten Trimethylphosphan und findet sich auch in den ^{13}C -NMR-Spektren von **50** und **51** wieder.

Liegen Mischungen von mono- und disubstituierten Trimethylphosphan-Komplexen nebeneinander vor, so werden Spektren erhalten, die sich als einfache Überlagerung der Einzelspektren präsentieren und - zumindest bei Raumtemperatur - keine Koaleszenz zeigen. Auch überschüssiges Trimethylphosphan wird sowohl im ^1H - wie auch im ^{31}P -NMR-Spektrum als solches durch ein jeweils eigenes Signal identifiziert. Auf der Zeitskala des NMR-Experiments ist somit ein dynamischer Ligandenaustausch nicht detektierbar. Die in Schema 4.6 angedeutete Möglichkeit der Dissoziation eines PMe_3 -Liganden aus dem pentakoordinierten Komplex **50** kann jedoch bei langsamen Kristallisationsvorgängen beobachtet werden, da der vierfach-koordinierte Komplex **48** wesentlich leichter und schneller kristallisiert und sich so im Feststoff anreichert.

Das pentakoordinierte Kation von **51** ist auch durch die Verdrängung von Trifluoracetat aus der Koordinationssphäre des Palladium zugänglich. So beobachtet man bei der Umsetzung von $(\text{Trpy})\text{PdOAc}_f$ (**13**) mit überschüssigem Trimethylphosphan in Dichlormethan ebenfalls die Farbänderung von grün nach gelbgrün. Nach der Aufarbeitung erhält man $[(\text{Trpy})\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2]\text{OAc}_f$ (**52**) in Form eines violetten Pulvers, dessen NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten denjenigen von **51** entsprechen (Schema 4.7). Jedoch ist der OAc_f -Komplex **52** bedeutend instabiler als die jeweiligen $\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ -Komplexe und zersetzt sich innerhalb kurzer Zeit, so daß eine elementaranalytische Bestätigung der Zusammensetzung nicht gelang.



Schema 4.7. Reaktion von $(\text{Trpy})\text{PdOAc}_f$ (**13**) mit Trimethylphosphan.

4.2.2. Kristallstrukturanalysen der Trimethylphosphan-Komplexe 48-50

Die Verbindungen **48-50** fallen kristallin an und konnten röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Geeignete Einkristalle bildeten sich durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in Lösungen von **48** und **49** in Dichlormethan bei -60°C . Die Kristallisation von **50** erfolgte in analoger Weise in Anwesenheit von überschüssigem Trimethylphosphan, um eine Dissoziation des zweiten Phosphans zu verhindern. Die Ergebnisse der Strukturanalysen sind in den Abbildungen 4.5 und 4.6 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 4.3 zusammengefaßt.

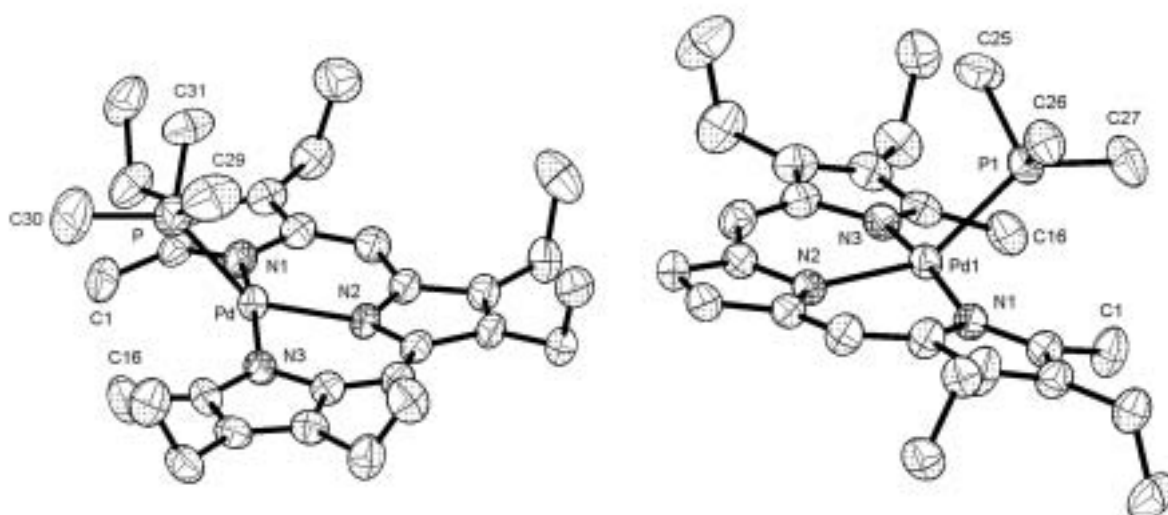


Abbildung 4.5. Molekülstrukturen der Kationen von $[(\text{Trpy})\text{Pd}(\text{PMe}_3)]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ **48** (links) und **49** (rechts) im Kristall

Der kationische Monophosphankomplex **48** zeigt erwartungsgemäß eine pseudoplanare Koordinationsgeometrie am Palladiumion. Mit den Winkeln N(1)-Pd-N(3) von $167.90(12)^{\circ}$ und N(2)-Pd-P(1) von $141.48(8)^{\circ}$ ist die Abweichung von einer ebenen Struktur allerdings extrem groß. Dieses starke Abknicken der Bindung des Phosphanliganden hat weitere Konsequenzen auf die Struktur von **48**. So bindet der PMe_3 -Ligand nicht linear, sondern geneigt an das Pd(II)-Zentrum, wie aus den unterschiedlichen Pd-P-C_{Me}-Winkeln von im Mittel 106.1° für C(29) und C(31) und 132.2° für C(30) deutlich abzulesen ist. Mit dieser Neigung wird eine noch stärkere Auslenkung des P-Donorzentrums aus einer planaren Koordinationsgeometrie verhindert. Zudem sind die drei Methylsubstituenten des Phosphans so angeordnet, dass nur C(30) in sterische Wechselwirkung mit den Methyltermini des

Tripyrrinliganden tritt, was sich auch in dem um 0.01 Å elongierten P(1)-C(30)-Abstand widerspiegelt. Die Abstände C(1)···C(30) und C(16)···C(30) von 3.591 und 3.450 Å sind sehr gering und weisen auf die enorm hohen Spannungen im Molekül hin. Diese Spannungen sind zudem an einem Abknicken der terminalen Methylgruppen um 7.6° [C(1)] bzw. 9.0° [C(16)] aus der Ebene des jeweils benachbarten C₄N-Rings spürbar. Die zentrale Pd-N(2)-Bindung ist um ca. 0.1 Å länger als üblich und damit auch erstmals länger als die Pd-N(1)- und Pd-N(3)-Bindungen. Mit dieser Bewegung gelangt das Pd(II)-Ion etwas aus der Tripyrrinebene heraus und verringert so die Spannungen in seiner Koordinationssphäre. Der Abstand zum Phosphandonor liegt mit 2.3136 Å im üblichen Bereich von Pd(II)-P-Bindungen.

Die Strukturparameter im Tetraethyl-dimethylderivat **49** entsprechen im Wesentlichen denen von **48**. Allerdings ist das Metallzentrum etwas stärker aus dem Tripyrrinliganden herausgezogen, wie die um ca. 0.02 Å längeren Pd-N-Abstände zeigen. Dies ermöglicht dem Palladiumion eine Angleichung an eine planare Koordinationsgeometrie, so daß die Winkel N(1)-Pd-N(3) und N(2)-Pd-P(1) in **49** ca. 2° größer sind als in **48**.

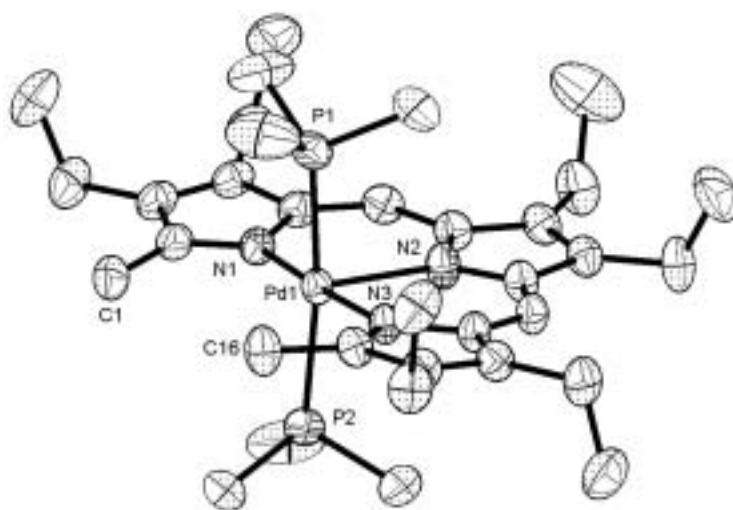


Abbildung 4.6. Molekülstruktur des Kations von [(Trpy)Pd(PMe₃)₂]B(Ar_f)₄ **50** im Kristall.

Im Diphosphankomplex **50** liegt das Palladiumion quadratisch-pyramidal mit zwei *trans*-ständigen Phosphordonoren und mit N(2) im Apex koordiniert vor. Die Abweichungen von dem Idealwinkel 90° betragen maximal 5.10°. Die beiden Phosphanliganden sind leicht vom Tripyrrin weggeneigt, wie der Winkel P(1)-Pd-P(2) mit 170.15(2)° belegt, wobei die Abweichung der vier Donorzentren von der mittleren P₂N₂-Ebene nur 0.132 Å beträgt. Das

Palladiumion wird im Zentrum dieser Ebene und ohne besondere Auslenkungen vorgefunden. Die Assoziation eines fünften Donors bewirkt eine im Vergleich zum Monophosphankomplex **50** leichte Aufweitung der Pd-N(1)-, Pd-N(3)- und Pd-P-Bindungen um im Mittel 0.02 Å. Hingegen wird der Pd-N(2)-Abstand mit 2.298(2)° um nahezu 0.3 Å aufgeweitet. Der C₁₄-Perimeter des Tripyrrinliganden ist mit einer Abweichung von nur 0.085 Å aus der mittleren Ebene als weitgehend planar und spannungsfrei anzusprechen. Die Innenwinkel an den *meso*-Positionen zeigen mit 131.0° und 130.8° die größten bislang gefunden Werte für Metallotripyrrine. Auch die C-C-Bindungen im Perimeter sind im Mittel um 0.012 Å länger

Tabelle 4.3. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Mono- und Diphosphankomplexe **48-50**.

	48	49	50
Pd-N(1)	2.020(3)	2.0425(19)	2.0410(18)
Pd-N(2)	2.052(3)	2.0785(18)	2.298(2)
Pd-N(3)	2.021(3)	2.0436(19)	2.0354(18)
Pd-P(1)	2.3136(12)	2.3122(7)	2.3337(7)
Pd-P(2)			2.3207(6)
C(1)···C(16)	4.616	4.750	4.911
C(1)···P(1)	3.521	3.486	4.206
C(1)···P(2)			3.888
C(16)···P(1)	3.497	3.458	3.975
C(16)···P(2)			3.991
C(1)···C(27/30)	3.591	3.495	
C(16)···C(27/C30)	3.450	3.429	
N(1)-Pd-N(2)	89.86(12)	90.10(7)	88.08(7)
N(1)-Pd-N(3)	167.90(12)	169.45(8)	175.97(7)
N(1)-Pd-P(1)	93.38(9)	93.01(6)	90.37(6)
N(1)-Pd-P(2)			92.38(6)
N(2)-Pd-N(3)	90.40(12)	89.92(8)	87.93(7)
N(2)-Pd-P(1)	141.48(8)	143.20(6)	94.44(6)
N(2)-Pd-P(2)			95.10(6)
N(3)-Pd-P(1)	93.94(9)	93.28(6)	89.33(6)
N(3)-Pd-P(2)			88.58(6)
P(1)-Pd-P(2)			170.15(2)

als üblich, wobei die charakteristische Alternanz der Bindungslängen jedoch erhalten bleibt. Auf diese Weise paßt sich der tripyrrolische Ligand gleichmäßig an den erhöhten Raumbedarf des sehr elektronenreichen pentakoordinierten Palladium(II)-Ions an.

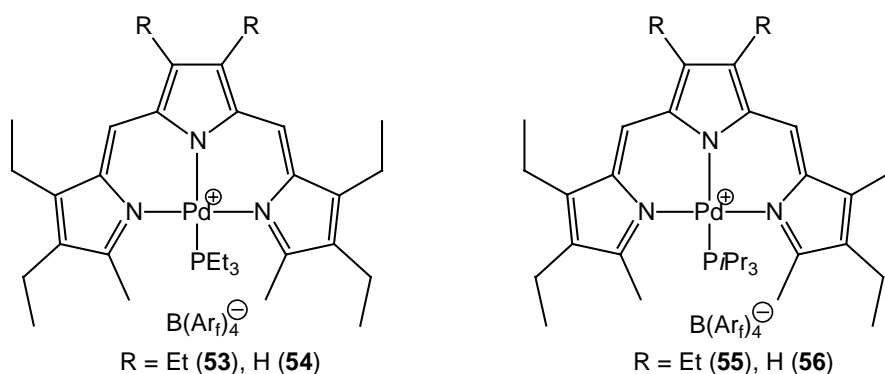
50 kann als eingefrorene Zwischenstufe des nach assoziativem Mechanismus verlaufenden Ligandenaustauschs bei quadratisch-planaren d^8 -Komplexen angesehen werden. Hierauf deutet insbesondere die ungewöhnlich lange Pd-N(2)-Bindung zum apikal koordinierten Stickstoffatom hin, dessen σ -Donororbital direkt auf das gefüllte d_z^2 -Orbital des Pd(II)-Ions hin ausgerichtet ist und dadurch eine starke Abstoßung erfährt. Die Pentakoordination wird jedoch zum einen durch die negative Ladung aufrechterhalten, die hauptsächlich an diesem mittleren Ring lokalisiert ist und einen elektrostatischen Vorteil ergibt. Zum anderen wird der mittlere Pyrrolbaustein durch die Chelatisierung des Palladiums an die beiden äußeren Imindonoren fixiert, so daß eine Dissoziation unmöglich ist, ohne den Komplex zu zerstören. Die Dissoziation eines der beiden Phosphanliganden andererseits wird durch die Gegenwart der beiden Methyltermini erschwert, die die Ausbildung eines energetisch niedrigliegenden Übergangszustands mit einem apikalen und einem äquatorialen Phosphandonor nicht zulassen. Der Raumanspruch der terminalen Substituenten verhindert offenbar auch eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie, die bei pentakoordinierten Palladium(II)-Komplexen üblicherweise als die stabilere angesehen wird.^[81-83]

Fünffachkoordinierte Komplexe von Palladium(II) sind sowohl in quadratisch-pyramidalen^[81] wie auch in trigonal-bipyramidalen^[82] Koordinationsgeometrien strukturell charakterisiert worden und werden aktuell verstärkt untersucht.^[83] Den Hintergrund hierfür liefern die jüngsten Erkenntnisse, daß die wichtigsten Pd(II)-vermittelten C-C-Knüpfungsreaktionen der organischen Chemie (Heck-Kupplung, Kreuzkupplungen) nicht nach den ursprünglich postulierten Mechanismen ablaufen, sondern daß die katalytisch aktiven Pd(II)-Spezies bei diesen Transformationen fünffachkoordinierte Komplexe wie **50-52** darstellen.

Der Diphosphankomplex **50** stellt strukturell ein Novum unter den Metallotripyrrinen dar. Erwähnenswert ist der scheinbar paradoxe Befund, daß durch Blockierung einer Koordinationsstelle am Metallion die Koordinationszahl erhöht werden kann. Hier ist es wichtig, sich den Unterschied zum Ansatz der raumerfüllenden sterischen Abschirmung vor Augen zu halten, die eine erhöhte Koordinationszahl *a priori* zu vermeiden sucht.

4.2.3. Darstellung von Monophosphankomplexen

Neben Trimethylphosphan wurden auch die sterisch anspruchsvolleren Triethyl-^[80] und Tri-*iso*-propylphosphane^[84] getestet. Bringt man eine Lösung von [(Trpy)Pd]B(Ar_f)₄ (**43**) in Dichlormethan bei -100°C mit Triethyl- oder Tri-*iso*-propylphosphan zur Reaktion, so beobachtet man eine Farbvertiefung der grünen Reaktionsmischung. Nach Aufarbeitung und Kristallisation lassen sich die Trialkylphosphankomplexe [(Trpy)Pd(PR₃)]B(Ar_f)₄ [R = Et (**53**), *i*Pr (**55**)] in guten Ausbeuten isolieren (Schema 4.8). In analoger Weise sind die Tetraethyldimethyl-Derivate [(Trpy)Pd(PR₃)]B(Ar_f)₄ [R = Et (**54**), *i*Pr (**56**)] ausgehend vom Methylisonitrilkomplex **46** darstellbar.



Schema 4.8. Phosphankomplexe [(Trpy)PdPR₃)]B(Ar_f)₄ **53-56**.

Die Zusammensetzung der Monophosphankomplexe ist bis auf **54** elementaranalytisch gesichert. Die Massenspektren der PEt₃-Komplexe **53** und **54** werden von den jeweiligen Peaks für die Kationen bestimmt [640 (**53**), 584 (**54**)], während die Pd-P-Bindung in den Tri-*iso*-Propylphosphan-Derivaten **55** und **56** die Bedingungen der FAB-Massenspektrometrie nicht übersteht. Das Erscheinen der Resonanzen für die Phosphanliganden im ³¹P-NMR-Spektrum bei 0.8 ppm (**55**), 4.3 ppm (**56**) und 21.8 ppm (**55** und **56**) bestätigt die Koordination am Palladiumzentrum. Alle übrigen Daten ähneln denjenigen der Trimethylphosphankomplexe **48** und **49** und können dem Experimentalteil entnommen werden.

In Kapitel 3.3 wurde der Zusammenhang zwischen der Größe des Donors und den chemischen Verschiebungen der Methyltermini bereits diskutiert. Auch im Fall der Phosphankomplexe beobachtet man mit zunehmendem Tolmanschen Kegelwinkel der Phosphandonoren eine Tieffeldverschiebung der Resonanzen für die Methyltermini.^[85] Die

Ursache für die Hochfeldverschiebung des Signals in **54** ist unklar. Interessant ist der Befund, daß die Protonenresonanzen in den Diphosphankomplexen und den Triethyl- bzw. Tri-*iso*-propylkomplexen bei sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen auftreten. Dies deutet auf gespannte Strukturen in den Verbindungen **53**, **55** und **56** mit einem stark aus der Ebene ausgelenktem Phosphan hin.

Tabell 4.4. ^1H -NMR-Resonanzen [ppm] der Methyltermini in den Phosphankomplexen **48-51** und **53-56**.

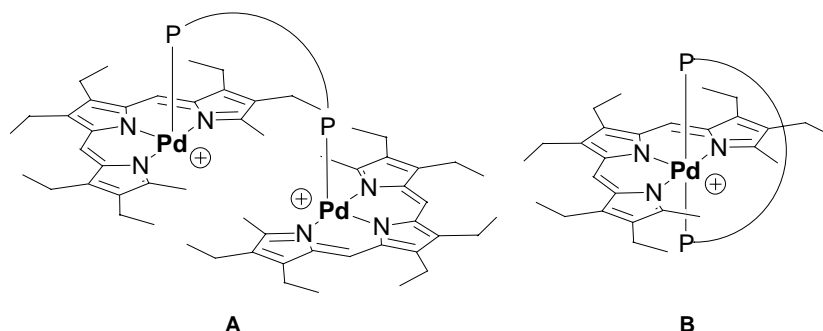
Tripyrrin-Derivat	PMe_3	$(\text{PMe}_3)_2$	PEt_3	PiPr_3
Hexaethyldimethyl	2.69 (48)	2.80 (50)	2.81 (53)	2.82 (55)
Tetraethyldimethyl	2.70 (49)	2.81 (51)	2.71 (54)	2.83 (56)

Erwähnenswert ist, daß auch bei Verwendung überschüssiger Mengen dieser Donoren die Bildung von Bisaddukten weder NMR-spektroskopisch noch durch die charakteristische gelbgrüne Färbung der Lösung belegt werden konnte. Die schon in den Trimethylphosphankomplexen **48** und **49** enorm hohen Spannungen dürften in den Triethylphosphan-Komplexen **53** und **54** und noch mehr bei den Tri-*iso*-propylphosphan-Komplexen **55** und **56** deutlich stärker ausgeprägt sein. Wahrscheinlich geht in diesen Fällen die Bindung des Phosphans einher mit einer zunehmenden *out-of-plane*-Konformation des Metallzentrums, wodurch die Anlagerung eines zweiten Phosphans und die Ausbildung einer quadratisch-pyramidalen Struktur zunehmend erschwert wird. Der sterische Einfluß der Alkylgruppen an den Phosphanliganden führt mit steigender Größe zu abnehmenden Bindungsstärken, wie durch Konkurrenzexperimente mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte. Hiernach verdrängt PEt_3 zwar PiPr_3 aus der Koordinationssphäre des Palladiumions von **55**, wird aber wiederum von PMe_3 glatt und vollständig verdrängt. Bei den Versuchen wurden keine gemischten PMe_3/PR_3 -pentakoordinierten Komplexe gefunden. Trotz zahlreicher Versuche konnten bisher keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle der Monophosphankomplexe **53-56** erhalten werden, so daß der Nachweis der obigen These einer zunehmenden *out-of-plane*-Konformation bisher nicht gelang.

Die Koordination von Monoalkylphosphanen wurde anhand der Reaktion von *n*-Butylphosphan $n\text{BuPH}_2$ untersucht. Bei ansonsten analoger Reaktionsführung wie im Fall der Trialkylphosphane konnte jedoch nur die Zersetzung des Tripyrrinliganden beobachtet werden. Ähnliches gilt auch für die Reaktion mit Monophenylphosphan.

4.2.4. Koordination von Bisphosphanen – Darstellung von $\{[(\text{Trpy})\text{Pd}]_2(\mu^2\text{-dppf})\}[\text{B}(\text{Ar}_f)_4]_2$ (**57**) und $[(\text{Trpy})\text{Pd}(\kappa^2\text{-dppf})]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**58**)

Wie die Bildung der dinuklearen Komplexe $\{[(\text{Trpy})\text{Pd}]_2(\mu^2\text{-OAc}_f)\}[\text{B}(\text{Ar}_f)_4]$ (**44**, **45**) gezeigt hat, ist eine Verbrückung von zwei kationischen Tripyrrinatopalladium-Fragmenten möglich. Bei Verwendung von neutralen Bisphosphanen entstünde so ein dikationischer Komplex. Prinzipiell besteht neben der verbrückenden Koordination (Typ **A**) auch die Möglichkeit einer Chelatisierung (Typ **B**) des Bisphosphans an ein Metallzentrum (Schema 4.9). Typ **B** stellt aufgrund des Chelateffekts die bevorzugte Koordinationsform für derartige Phosphane dar. Im Fall der Tripyrrinatokomplexe ragen die Methyltermini jedoch in das freie Raumsegment herein, so daß eine Chelatisierung aus sterischen Gründen zumindest erschwert, wenn nicht sogar unmöglich wird. Eine zusätzliche Bevorzugung des Typs **A** sollte aus der niedrigeren Koordinationszahl gegenüber der Pentakoordination in Typ **B** resultieren. Daher sollte das Kation $[(\text{Trpy})\text{Pd}]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**43**) mit Bis(di-*iso*-propylphosphino)propan (dipp)^[86] und Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf) umgesetzt werden.



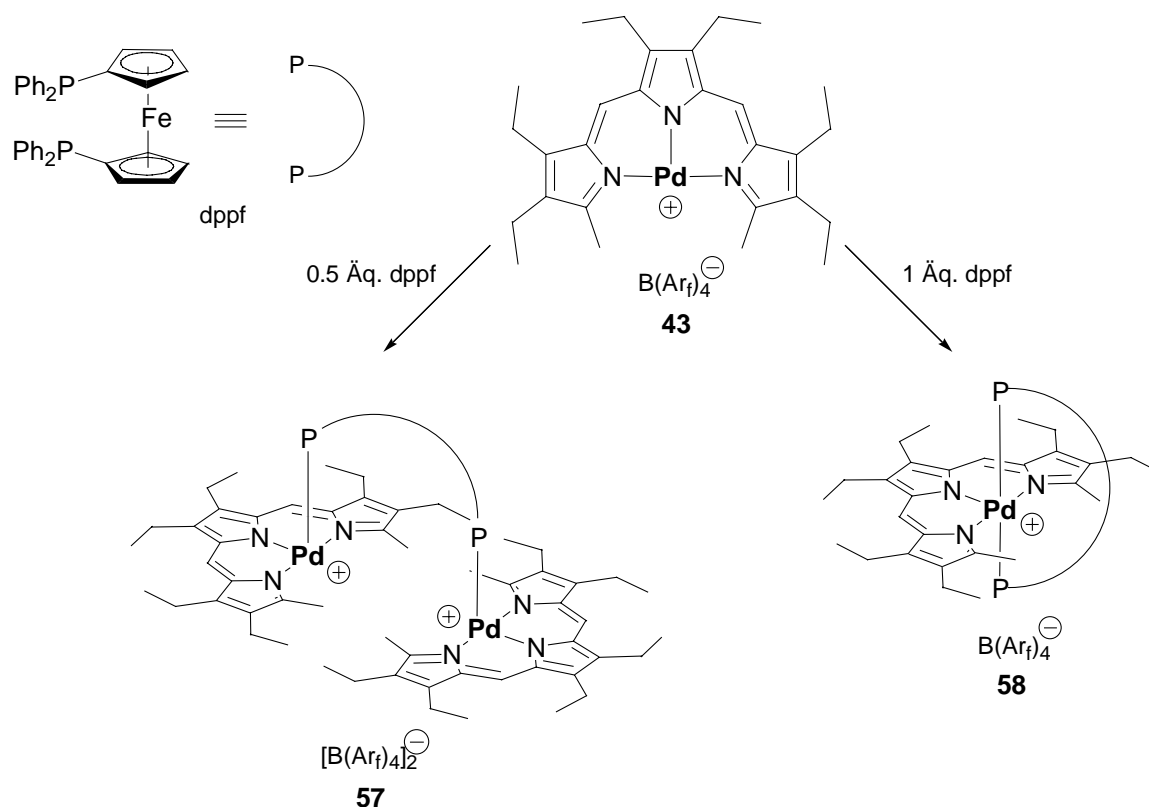
Schema 4.9. Mögliche Produkte bei der Umsetzung von **43** mit Bisphosphanen.

Bringt man $[(\text{Trpy})\text{Pd}]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**43**) mit einem halben Äquivalent dipp in Dichlormethan zur Reaktion, so beobachtet man einen Farbwechsel der Reaktionslösung von grün nach olivgrün. Die Aufarbeitung und Tieftemperaturkristallisation liefert einen violetten Rückstand, dessen NMR-spektroskopische Analyse jedoch ein nicht näher identifizierbares Produktgemisch zeigt.

Gänzlich anders präsentiert sich die Situation bei der Umsetzung mit dppf. Versetzt man eine Lösung von $[(\text{Trpy})\text{Pd}]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**43**) in Dichlormethan bei -100°C mit einem halben Äquivalent dppf, so erhält man nach Aufarbeitung und Tieftemperaturkristallisation $\{[(\text{Trpy})\text{Pd}]_2(\mu^2\text{-dppf})\}[\text{B}(\text{Ar}_f)_4]_2$ (**57**) in Form eines thermisch empfindlichen violetten

Feststoffs (Schema 4.10). Aufgrund der schnellen Zersetzung auch in Substanz ist die Verbindung einer elementaranalytischen Bestätigung der Zusammensetzung nicht zugänglich. Die Untersuchung mittels hochauflösender Massenspektrometrie scheitert an der hohen molekularen Masse des Dikations von 1598 g/mol. **57** ist mäßig in Dichlormethan und schlecht in *n*-Pentan löslich.

Bei der Zugabe von äquimolaren Mengen dppf bei ansonsten analogen Reaktionsbedingungen beobachtet man ebenfalls eine Farbvertiefung. Aufarbeitung und Umkristallisation liefert $[(\text{Trpy})\text{Pd}(\text{dppf})]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**58**) als violetten Feststoff (Schema 4.10). Wegen der guten Löslichkeit in Dichlormethan kann eine eventuelle polymere Struktur ausgeschlossen werden. Die äquimolare Zusammensetzung wird durch das Auftreten des Molekülpeaks für das Kation bei m/z 1076 im Masenspektrum bestätigt.



Schema 4.10. Reaktivität des Kations **43** gegenüber dppf.

Ein Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten für **57** und **58** zeigt, daß es sich um zwei unterschiedliche Verbindungen handelt (Abbildung 4.7). Beide Verbindungen weisen ein symmetrisches Spektrum auf. So werden für die Protonen der Cyclopentadienylringe nur zwei verbreiterte Resonanzsignale bei 3.61 und 4.30 ppm (**58**) bzw. 3.32 und 4.31 ppm (**57**) detektiert. Dies ist besonders bei **58** ein wichtiger Befund, da er gegen eine Koordination über

nur einen Phosphordonor spricht. Dies wird auch durch das Erscheinen nur eines Signales im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 26.2 ppm bestätigt. Überraschend ist die Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen für die Resonanzen des Tripyrrinliganden. So erscheinen die Signale für die Methyltermini und die *meso*-Position in **58** nur um 0.1 ppm tieffeldverschoben im Vergleich zu **57**. Die unterschiedlichen Intensitäten im Verhältnis zu den Signalen von dppf belegen jedoch die vorgeschlagenen Zusammensetzungen. Ein Beweis für eine Pentakoordination an Palladium in **58** bestünde im Auffinden eines virtuellen Triplets im ^1H -NMR- oder ^{13}C -NMR-Spektrums. Unglücklicherweise werden die Resonanzen der jeweiligen *ipso*-Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum von anderen Signalen überlagert, so daß eine eindeutige Aussage nicht möglich ist. Eine entsprechende Kopplung der *ortho*-Wasserstoffatome der Aryl- bzw. Cyclopentadienyleinheiten kann wegen der Signalverbreiterung ebenfalls nicht bestätigt werden.

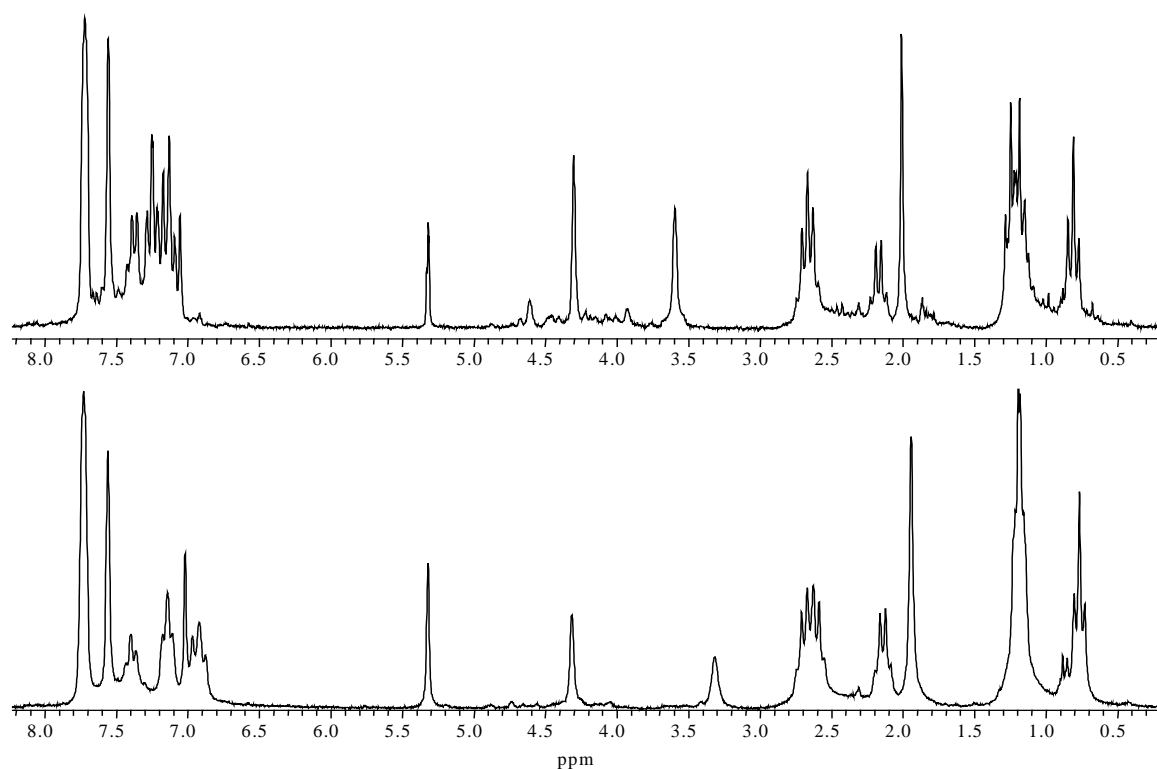


Abbildung 4.7. ^1H -NMR-Spektren von $[(\text{Trpy})\text{Pd}(\text{dppf})]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**58**) (oben) und $\{[(\text{Trpy})\text{Pd}]_2(\mu^2\text{-dppf})\}[\text{B}(\text{Ar}_f)_4]_2$ (**57**) (unten).

Um zu klären, inwiefern eine chelatartige Koordination von dppf sterisch möglich ist, wurde das Monomer mit Hilfe des Computerprogramms *PC SpartanPro*^[87] mit einem semiempirischen Verfahren (PM3)^[88] berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Die erhaltenen Bindungslängen und -winkel im Tripyrrinsystem liegen im sinnvollen Bereich. Die

helikale Verzerrung des Liganden entspricht den in Röntgenstrukturanalysen gemachten Erfahrungen. Auch die Bindungslängen des Metallzentrums zu den Donoratomen stimmen gut mit den bei $[(\text{Trpy})\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**50**) gefundenen Werten überein.

Wie in Abbildung 4.8 gut zu erkennen ist, bindet der Bisphosphanligand symmetrisch an das Palladiumzentrum. Aufgrund des sterischen Anspruchs der Methyltermini werden die Phosphordonoren im Vergleich zu **50** aus einer N_2P_2 -Ebene herausgedrängt, so daß die Koordinationsgeometrie am Metallzentrum am ehesten als trigonal-bipyramidal beschrieben werden kann. Die dppf-Einheit ist weit genug vom Tripyrrinatopalladium-Fragment entfernt, um die chelatartige Koordination zu ermöglichen, wie der $\text{Pd}\cdots\text{Fe}$ -Abstand (3.67 \AA) und die Abstände $\text{Fe}-\text{C}_{\text{term}}$ (3.04 \AA , 3.62 \AA) sowie $\text{P}-\text{C}_{\text{term}}$ ($3.38\text{-}4.32 \text{ \AA}$) zeigen. Die Rechnung zeigt also, daß die chelatartige Koordination von dppf prinzipiell möglich ist.

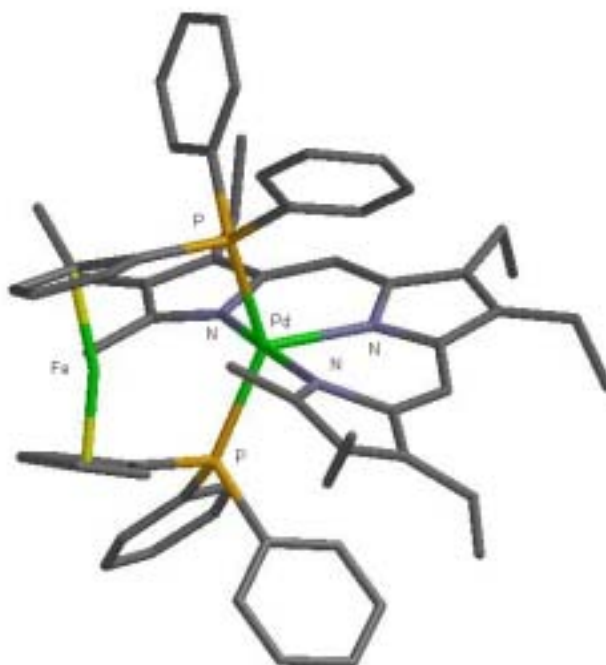


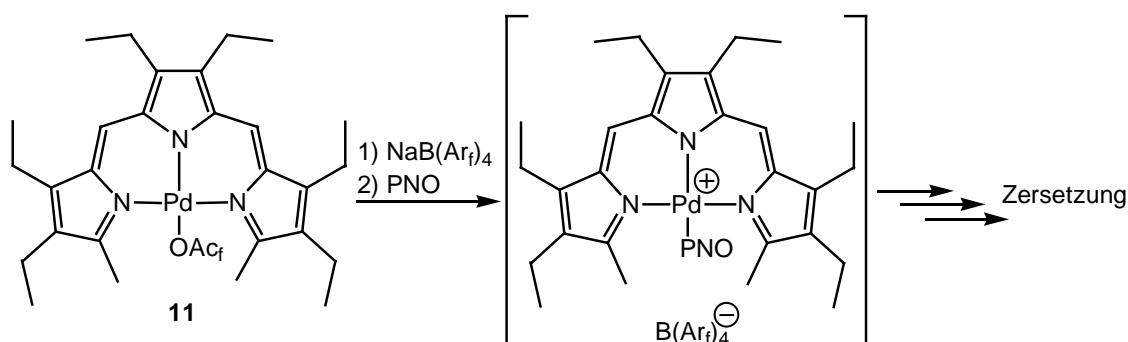
Abbildung 4.8. Ergebnis der Rechnung des Monomers von $[(\text{Trpy})\text{Pd}(\text{dppf})]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**58**).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Reaktion des Kations $[(\text{Trpy})\text{Pd}]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**43**) mit dppf abhängig von den eingesetzten Mengenverhältnissen zwei unterschiedliche Produkte liefert. Die Identität des Komplexes **58** konnte nicht eindeutig geklärt werden. Es läßt sich nur sagen, daß **58** zu gleichen Teilen aus dem Tripyrrinatopalladium-Fragment und dppf aufgebaut ist. Die NMR-spektroskopischen Daten sprechen in beiden Fällen für symmetrisch aufgebaute Komplexe. Eine endgültige Aussage über die Struktur von **58** ließe sich erst durch Erhalt einer Röntgenstrukturanalyse machen.

4.2.5. Reaktivität gegenüber N-Oxiden und Aminen

Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, daß das Tripyrrinsystem empfindlich auf starke Basen und Nucleophile reagiert. Um dennoch Komplexe mit derartigen Liganden darstellen zu können, muß das Metallzentrum in Konkurrenz zu den ligandenzentrierten elektrophilen Positionen des Komplexes treten. Hier bieten sich die kationischen Palladiumkomplexe an, in denen das Zentralmetall geladen und „nackt“ vorliegt. Untersucht wurde, ob ein Zugang zu Komplexen des Typs $[(\text{Trpy})\text{PdL}]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ ($\text{L} = \text{PNO}, \text{ArNH}_2, \text{RNH}_2$) möglich ist.

Wie schon im Schema 4.5 gezeigt erweist es sich als zweckmäßig, das ungesättigte Palladium(II)-Kation *in situ* zu erzeugen und nach Abtrennung des Natriumtrifluoracetats direkt weiter umzusetzen. Bringt man dieses mit 3,5-Dimethylpyridin-*N*-oxid (PNO) in Dichlormethan zur Reaktion, so beobachtet man nach einer kurzzeitigen Farbvertiefung eine Änderung der Farbe von dunkelgrün nach braun (Schema 4.11).

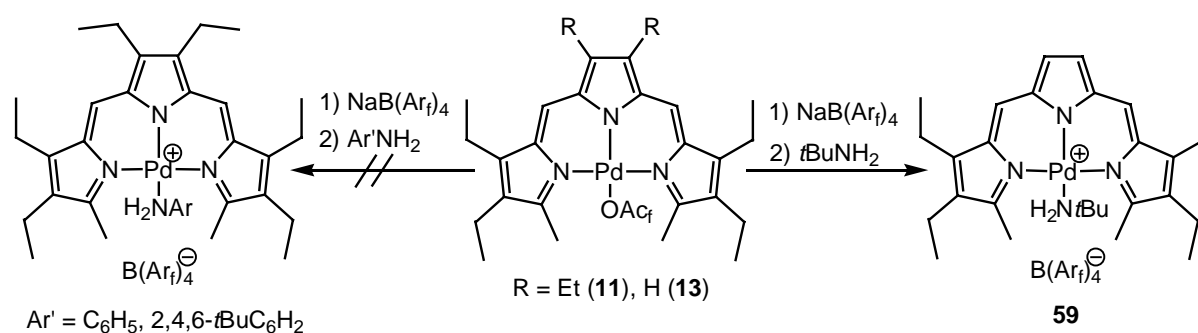


Schema 4.11. Umsetzung mit 3,5-Dimethylpyridin-*N*-oxid (PNO).

Die kurzzeitige Farbvertiefung deutet auf eine Koordination des N-Oxids an das Zentralmetall hin. Anschließend findet man jedoch die schnelle Zersetzung des Komplexes, und die NMR-spektroskopische Analyse der Reaktion weist keine der erwarteten Resonanzen für das Tripyrrinsystem mehr auf. Auch eine Wiederholung des Versuchs bei tiefen Temperaturen führt zu analogen Ergebnissen.

Die Umsetzung mit Anilinderivaten liefert ein ähnliches Bild. So beobachtet man sowohl bei der Reaktion mit Anilin als auch mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylanilin ausschließlich die Bildung von Zersetzungsprodukten (Schema 4.12). Die Reaktion von $(\text{Trpy})\text{PdOAc}_f$ (**13**) mit $t\text{BuNH}_2$ stellt eine Besonderheit dar. Üblicherweise werden bei der Umsetzung von **11** oder **13** mit

verschiedenen aliphatischen Aminen (z. B. CyNH_2 , Et_3N) schon nach kurzer Zeit nur noch Zersetzungsprodukte und dementsprechend unübersichtliche Spektren erhalten. Bei Zugabe von $t\text{BuNH}_2$ zu einer Lösung des aus dem Tetraethyl-dimethyl-Derivat **13** gewonnenen Kations in Dichlormethan beobachtet man eine Farbvertiefung der grünen Lösung, was auf die Koordination des Amins an das Zentralmetall hinweist. Im Gegensatz zu den bisherigen Umsetzungen findet hier jedoch keine Farbänderung nach Braun statt, und nach Aufarbeitung und Kristallisation läßt sich $[(\text{Trpy})\text{Pd}(t\text{BuNH}_2)]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**59**) in guten Ausbeuten isolieren.



Schema 4.12. Reaktivität gegenüber Aminen.

Der relativ niedrige Zersetzungspunkt von 84°C im Vergleich zu den Monophosphankomplexen ($130\text{-}160^\circ$) belegt die geringere Stabilität von **59**. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird durch die Resonanzen der *tert*-Butylgruppe bei 1.28 ppm und der Methyltermini bei 2.66 ppm bestimmt. Die Aminprotonen konnten nicht detektiert werden. Die Anwesenheit zweier Aminprotonen ist durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Die Wasserstoffatome der Aminogruppe sollten aufgrund der positiven Ladung des Palladiumfragments erhöhte Acidität aufweisen. Versuche, mit starken Basen eines der Protonen zu abstrahieren und so zu einem neutralen Iminokomplex zu gelangen, schlugen wahrscheinlich aus sterischen Gründen fehl.

4.2.6. Kristallstrukturanalyse des *tert*-Butylamin-Komplexes **59**

Zur Unterstützung der spektroskopischen Daten wurde von $[(\text{Trpy})\text{Pd}(t\text{BuNH}_2)]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**59**) eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Hierfür geeignete Einkristalle bildeten sich durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **59** in Dichlormethan bei -60°C . Das

Ergebnis der Strukturuntersuchung ist in Abbildung 4.9 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel können der Tabelle 4.5 entnommen werden. Die Wasserstoffatome H(1) und H(2) konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden und mit freiem Temperaturfaktor U_{eq} verfeinert werden.

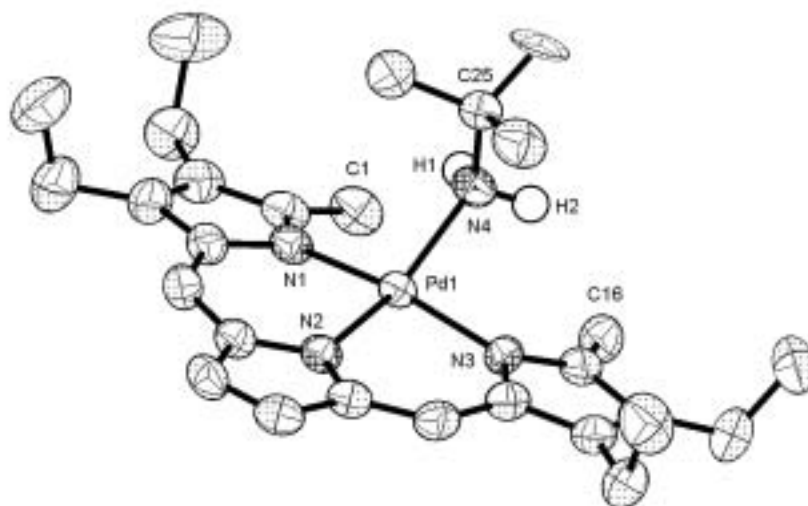


Abbildung 4.9. Molekülstruktur des Kations von $[(\text{Tpy})\text{Pd}(\text{tBuNH}_2)]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**59**) im Kristall.

Das Zentralmetall ist pseudoplanar von den vier Stickstoffdonoren umgeben. Die Bindungsparameter des Tripyrrinliganden weisen keine Besonderheiten auf. Auffallend ist jedoch die Anordnung des *tert*-Butylamins, die von dem Bestreben bestimmt wird, die sehr voluminöse *tert*-Butylgruppe möglichst vom tripyrrolischen Liganden fernzuhalten. Dies zeigt sich in dem Winkel N(2)-Pd-N(4) mit $155.96(17)^\circ$. Hierdurch geraten die Protonen der Aminofunktion in den Einflußbereich der Methyltermini des Tripyrrins, was zu einem merklichen Abknicken der pseudoplanaren Koordination an dieser Stelle um etwa 24° führt. Einhergehend wird ein Pd-N(4)-Abstand von $2.101(4) \text{ \AA}$ gefunden, der im oberen Bereich beschriebener Pd-N-Bindungen mit Alkylaminen liegt.^[89] Damit ähnelt **59** strukturell den Monophosphankomplexen **48** und **49**, jedoch fallen die durch den Aminliganden erzeugten Verzerrungen deutlich geringer aus. Die Aminprotonen sind durch die drei Methylgruppen C(1), C(16) und C(27) effektiv abgeschirmt, so daß keinerlei Wasserstoffbrückenbindungen mit benachbarten Molekülen auftreten.

Tabelle 4.5. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [(Trpy)Pd(*t*BuNH₂)]B(Ar_f)₄ (**59**).

Pd-N(1)	2.039(4)	N(1)-Pd-N(2)	90.73(17)
Pd-N(2)	2.013(4)	N(1)-Pd-N(3)	167.45(16)
Pd-N(3)	2.040(4)	N(1)-Pd-N(4)	91.82(19)
Pd-N(4)	2.101(4)	N(2)-Pd-N(3)	90.67(17)
C(1)···C(16)	4.680	N(2)-Pd-N(4)	155.96(17)
C(1)···N(4)	3.148	N(3)-Pd-N(4)	91.98(19)
C(16)···N(4)	3.128		

4.3. Reaktivität des (Trpy)Pd⁺-Ions gegenüber Diazoalkanen – Synthese der ersten Palladium(II)-Komplexe mit nicht-heteroatomstabilisierten Carbenliganden

Carbenkomplexe [L_nM=CRR'] erfuhren seit ihrer erstmaligen Beschreibung durch E. O. Fischer im Jahre 1964 einen enormen Zuwachs an Bedeutung.^[90,91] Koordinationsverbindungen nicht-heteroatomstabilisierter Carbene mit den d⁸-konfigurierten Übergangsmetallionen Rhodium(I) und Iridium(I) hingegen sind erst seit einigen Jahren bekannt.^[92,93] Obwohl von den ebenfalls d⁸-konfigurierten Metallionen Palladium(II) und Platin(II) eine große Zahl an Fischer- und Wanzlick-Arduengo-Carbenkomplexen in der Literatur beschrieben sind, findet sich nur eine Erwähnung eines nicht-heteroatomstabilisierten Carbenkomplexes.^[94] Dabei handelt es sich um den Komplex **XLVII**

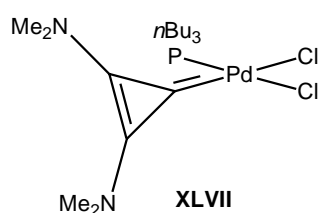


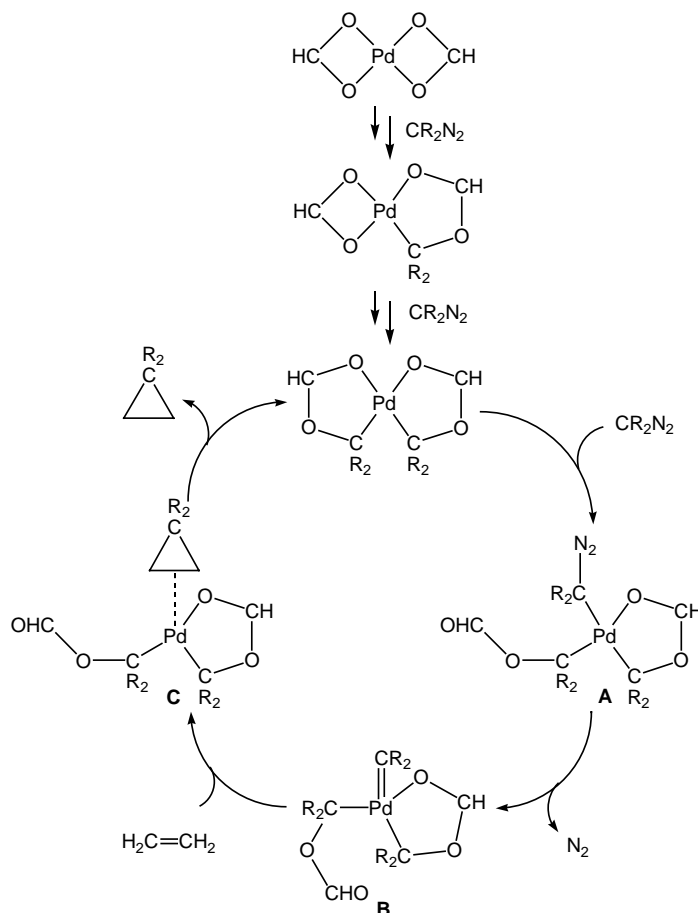
Abbildung 4.10.

mit einem sehr elektronenreichen, bisvinyllog-heteroatom substituierten Cyclopropenylidenliganden (Abbildung 4.10). Die Ursache für die seltene Erwähnung liegt wahrscheinlich in der hohen Effizienz begründet, mit der Palladium(II)-, Rhodium(II)- und Kupfer(I)-Salze Diazoalkane deazotieren. Diese Reaktivität wird seit längerem in katalytischen Cyclopropanylierungen genutzt.^[95]

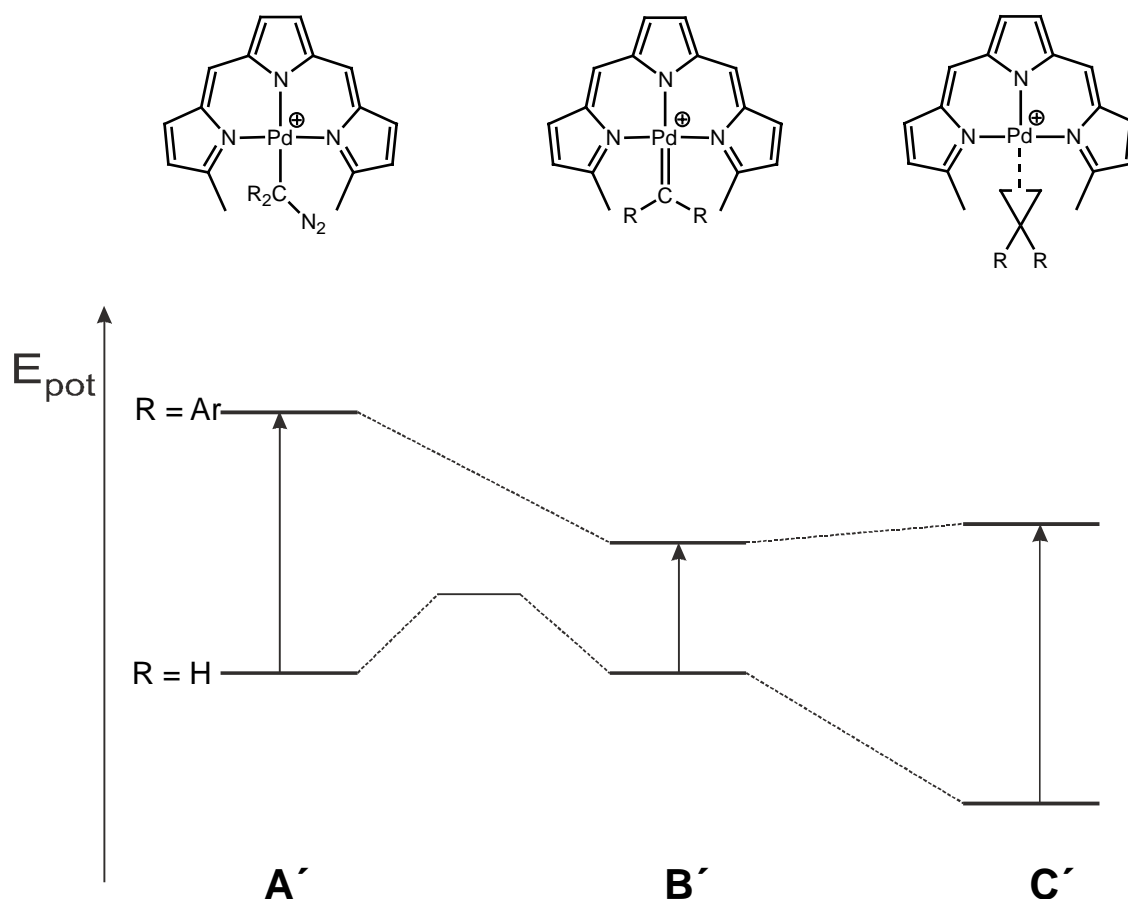
In einer 1980 erschienenen Arbeit wurde postuliert, daß in Rh(II)- und Cu(I)-katalysierten Cyclopropanylierungen Carbenkomplexe als Intermediate auftreten.^[95b] In diesem Zusammenhang relevante Rh(II)- und Cu(I)-Carbene sind kürzlich beschrieben worden.^[93d,96] Für Pd(II) hingegen wurde der Angriff des Diazomethans an ein in der Koordinationssphäre

des Palladiumions aktiviertes Alkenmolekül angenommen.^[95b] Die erfolglose Suche nach Carbenkomplexen des Palladiums schien dieser Hypothese recht zu geben.

Erst seit zwei Jahren wird im Rahmen theoretischer Arbeiten erstmals erwägt, daß auch im Falle des Palladiums Carbenkomplexe als Intermediate bei der Cyclopropanylierung auftreten können (Schema 4.13).^[97] Entscheidend für die eigenen Arbeiten ist das Resultat, daß der Carbenkomplex **B** kein lokales Minimum in dem Energieprofil darstellt, sondern *aktivierungsenergiefrei* unter Übertragung des Carbenliganden auf ein Alken zur Verbindung **C** abreagiert. Palladiumcarben-Komplexe erscheinen somit nicht als echte Intermediate, sondern lediglich als transiente Spezies. Im Fall der Metallotripyrrine sollte die durch die Methyltermini verursachte Spannung aufgrund der jeweils vorliegenden Vierfachkoordination die Verbindungstypen **A-C** aus Schema 4.13 destabilisieren.^[98] Da der Carbenligand im Vergleich zu den Liganden in **A** und **C** den geringsten Raumanpruch aufweist, sollte die Destabilisierung von **B** geringer ausfallen, so daß der Carbenkomplex **B'** in Schema 4.14 nun ein lokales Minimum darstellt. Bei geeigneter Wahl der Reste R sollte daher die Chance bestehen, erstmals einen Palladiumcarbenkomplex zu isolieren und zu charakterisieren.



Schema 4.13. Vorgeschlagener Mechanismus der Pd(OAc)₂-katalysierten Cyclopropanylierung.^[97]



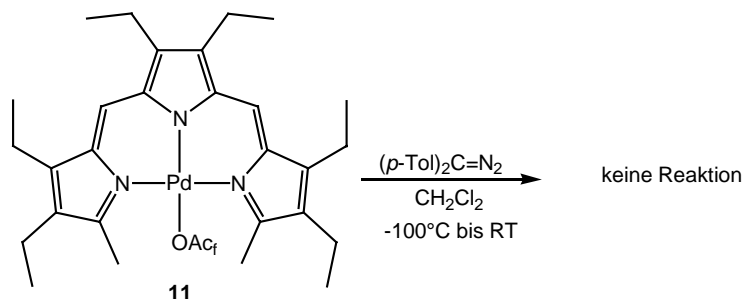
Schema 4.14. Vereinfachter Ausschnitt aus dem berechneten Energieprofil nach [97] (R = H, keine Spannung) sowie erwartetes Energieprofil (R = Ar, hohe Spannung) der Spezies A'-C'.

Eine gängige Methode zur Darstellung von Carbenkomplexen besteht in der Umsetzung reaktiver Metallkomplexe mit Diazoalkanen.^[99] Im Fall der Rhodium(I)-Vertreter (d^8) sind kationische Carbenderivate nur über den Umweg neutraler Rhodium(I)carbenkomplexe zugänglich, während der Versuch der direkten Synthese ausgehend z. B. von $[\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)_2(\text{PiPr}_3)_2]\text{BF}_4$ ausschließlich zur Bildung von Diazoalkankomplexen führt.^[92a, 100] Bei den Tripyrrinatopalladium-Komplexen bieten sich zwei Edukte an. Diese sind einerseits die neutralen Trifluoracetato-Derivate **11** und **13**, andererseits die kationischen Komplexe des Typs $[(\text{Trpy})\text{Pd}]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**43**) und $[(\text{Trpy})\text{Pd}(\text{CNMe})]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**46** und **47**).

4.3.1. Umsetzung von $(\text{Trpy})\text{PdOAc}_f$ (**11**) mit Di(*p*-tolyl)diazomethan

Versetzt man eine Lösung von **11** in Dichlormethan bei -100°C mit Di(*p*-tolyl)diazomethan^[101], so beobachtet man bei der langsamen Erwärmung auf Raumtemperatur

eine einsetzende Gasentwicklung. Die Aufarbeitung liefert ein violettes Pulver, dessen ^1H -NMR-spektroskopische Analyse jedoch neben den Signalen des Eduktes nur diejenigen von Tetra(*p*-tolyl)ethen aufweist (Schema 4.15).

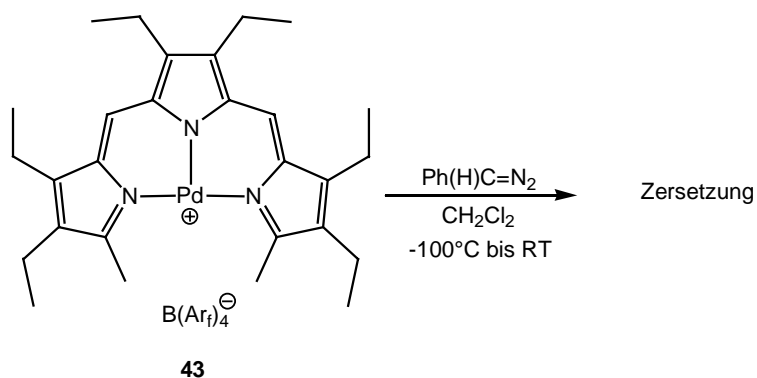


Schema 4.15. Reaktion von **11** mit Di(*p*-tolyl)diazomethan.

Offenbar ist der Trifluoracetatoligand in **11** zu fest an das Metallzentrum gebunden, um durch das Diazoalkan verdrängt zu werden. Diese Substitution ist aber eine notwendige Voraussetzung für die Deazotierung und Bildung eines Carbenkomplexes.

4.3.2. Umsetzung von $[(\text{Trpy})\text{Pd}]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**43**) mit Phenyldiazomethan

Im kationischen $[(\text{Trpy})\text{Pd}]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**43**) ist die Ladungstrennung schon vollzogen. Daher sollte die Koordination eines Diazoalkans erleichtert sein und somit schnell und sauber ablaufen. Bei der Reaktion von *in situ* generiertem **43** mit Phenyldiazomethan^[102] beobachtet man auch hier eine Gasentwicklung (Schema 4.16). Nach einer kurzzeitigen Farbvertiefung ändert sich die Farbe des Reaktionsgemisches von dunkelgrün nach braun. Die Analyse des nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile erhaltenen braunen Rückstandes zeigt die vollständige Zersetzung des Tripyrrinliganden.



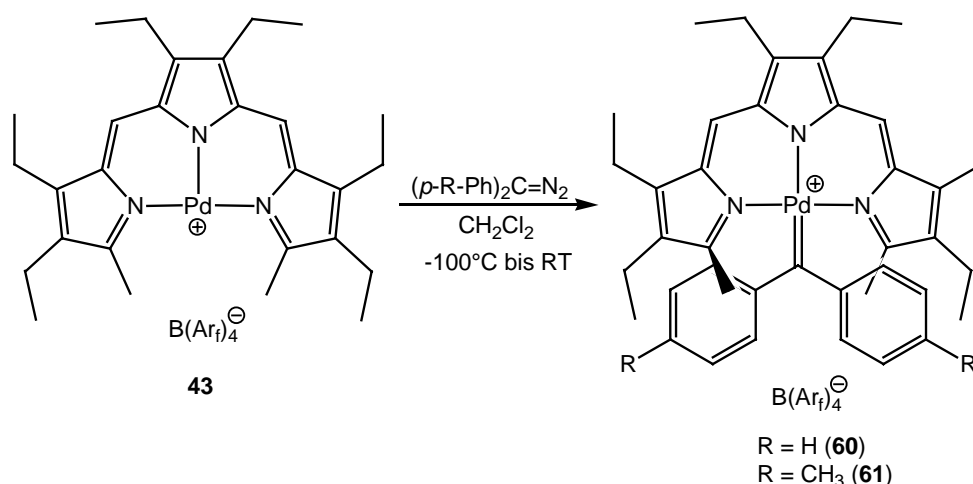
Schema 4.16. Reaktion von **43** mit Phenyldiazomethan.

Die einsetzende Gasentwicklung und das Fehlen der Signale von 1,2-Diphenylethylen im ^1H -NMR-Spektrum des Rückstands belegen, daß eine Reaktion mit dem Metallotripyrrin stattgefunden hat. Die kurzzeitige Farbvertiefung nach Zugabe des Diazoalkans scheint auf dessen Koordination an das Palladiumzentrum hinzuweisen. Es ist zu vermuten, daß sich der gewünschte Carbenkomplex tatsächlich bildet, dieser jedoch bevorzugt weiterreagiert und somit nicht isoliert werden kann.

4.3.3. Umsetzung von $[(\text{Trpy})\text{Pd}]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**43**) mit Diaryldiazomethanen ($\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-Tol}$)

Zur Stabilisierung eines eventuellen Carbenkomplexes sollte der sterische Anspruch des Diazoalkans weiter erhöht werden. Daher wurden nach dem Monoaryl- nun Diaryldiazoalkane getestet (Schema 4.17).

Bei der Reaktion von $[(\text{Trpy})\text{Pd}]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**43**) mit $\text{Ar}_2\text{C}=\text{N}_2$ ($\text{Ar} = \text{Ph}^{[103]}$, $p\text{-Tol}$) bei -100°C in Dichlormethan beobachtet man eine Farbvertiefung der grünen Reaktionsmischung sowie eine einsetzende Gasentwicklung. Aufarbeitung liefert die Carbenkomplexe $[(\text{Trpy})\text{Pd}=\text{C}\text{Ar}_2]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ [$\text{Ar} = \text{Ph}$ (**60**), $p\text{-Tol}$ (**61**)] als violette Feststoffe.^[104]



Schema 4.17. Darstellung der Palladiumcarben-Komplexe **60** und **61**.

Die Löslichkeit von **60** und **61** ist in Dichlormethan gut, in n -Pentan hingegen sehr schlecht. Die Zusammensetzung der Verbindungen ist sowohl elementaranalytisch als auch massenspektrometrisch gesichert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit dem in Schema 4.17 gegebenen Strukturvorschlag überein. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen bei 326.0 ppm (**60**) bzw. 313.4 ppm (**61**) die stark tieffeldverschobenen Signale für die Carbenkohlenstoffe.

^1H -NMR-spektroskopisch werden neben den Protonenresonanzen der Arylsubstituenten starke Hochfeldverschiebungen für die Signale der Methyltermini und der Methylenprotonen zweier Ethylgruppen festgestellt. Ursache hierfür ist wahrscheinlich die räumliche Anordnung der Arylsubstituenten direkt oberhalb je eines endständigen C_4N -Ringes, wodurch die äußeren Alkylsubstituenten durch den Ringstrom der Aromaten beeinflusst werden. Wegen der Größe der Diarylcarbenliganden muß zudem eine starke Abweichung des Tripyrringerüsts von der Planarität erwartet werden. Tatsächlich wird im ^1H -NMR-Spektrum die Diastereotopie der Protonen von zwei der drei chemisch inäquivalenten Methylengruppen beobachtet.

4.3.4. Kristallstrukturanalyse von $[(\text{Trpy})\text{Pd}=\text{C}(p\text{-Tol})_2]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**61**)

Zur Unterstützung des Strukturvorschlags wurde von $[(\text{Trpy})\text{Pd}=\text{C}(p\text{-Tol})_2]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**61**) eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Geeignete Einkristalle bildeten sich durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **61** in Dichlormethan bei -60°C . Das Ergebnis der Strukturuntersuchung ist in Abbildung 4.10 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel können der Tabelle 4.6 entnommen werden. Die Verfeinerung wurde erschwert durch ein stark fehlgeordnetes Dichlormethanmolekül, das nur isotrop verfeinert werden konnte. Die

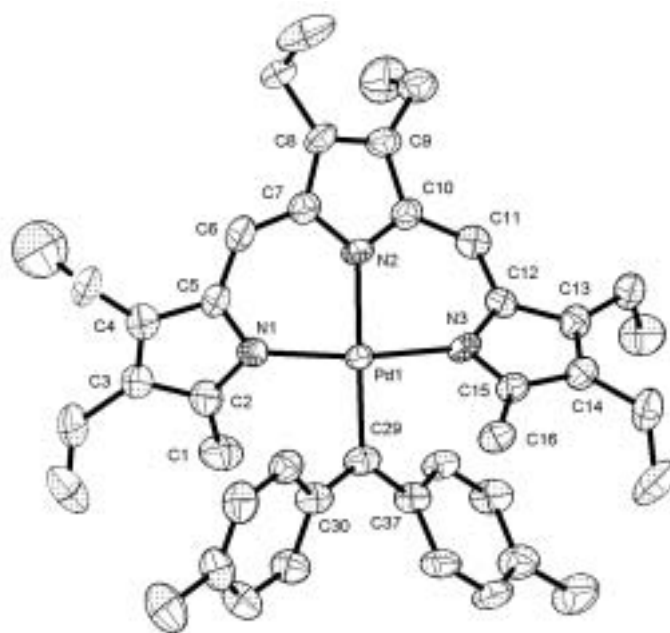


Abbildung 4.10. Molekülstruktur des Kations von $[(\text{Trpy})\text{Pd}=\text{C}(p\text{-Tol})_2]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**61**) im Kristall.

Fehlorderungen dreier CF₃-Gruppen wurden unter Anwendungen von Restriktionen auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) und die C-F-Bindungsabstände (DFIX) frei verfeinert. Die für das [(Trpy)Pd=C(*p*-Tol)₂]-Kation erhaltenen Werte erscheinen jedoch im Vergleich mit den Daten anderer Tripyrrinatopalladium-Komplexe sinnvoll und erlauben eine vorsichtige Diskussion molekularer Parameter.

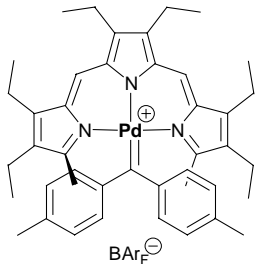
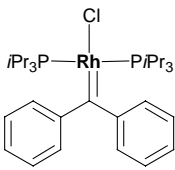
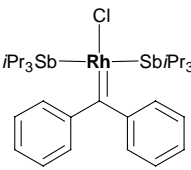
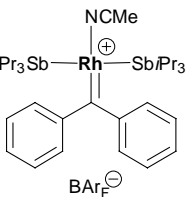
Das Palladiumion ist verzerrt quadratisch-planar von dem N₃C-Donorsatz umgeben, wobei die Winkel am Metallzentrum nur um maximal 6° von den Idealwinkeln abweichen. Die mittlere Abweichung von der Planarität beträgt nur 0.0304 Å. Die helikale Verzerrung des Tripyrrinliganden führt zu einem mittleren Abstand der sp²-Kohlenstoffzentren des C₁₄-Parameters von der mittleren Ebene von 0.5252 Å. Die weite Öffnung des Liganden äußert sich in dem extrem großen Abstand der beiden Kohlenstoffatome der Methyltermini C(1) und C(16) von 6.357 Å und in dem Winkel von 96°, der von den Ebenen der beiden endständigen Pyrroleinheiten aufgespannt wird. Trotz der Verzerrung liegen sowohl die Pd-N-Bindungslängen als auch die Bindungsparameter des Tripyrrinsystems im Bereich der Daten, die für andere Tripyrrinatopalladium-Komplexe gefunden worden sind. Der sperrige Di(*p*-tolyl)carbenligand kommt im weit aufgespannten Tripyrrinatometallfragment zu liegen und koordiniert mit einem Pd(1)-C(29)-Abstand von 1.978(7) Å an das Metallzentrum. Die hohe sterische Überfrachtung des Molekülzentrums wird durch den kurzen mittleren C_{Carben}-C_{term}-Abstand von 3.194 Å belegt. Tatsächlich ist die durch das Carbenkohlenstoffatom C(29) und die *ipso*-Arylkohlenstoffatome C(30) und C(37) aufgespannte Ebene wohl als Folge sterischer Wechselwirkungen um 46.8° gegen die N₃Pd-Ebene verdreht. Verglichen mit den

Tabelle 4.6. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Di(*p*-tolyl)-methylidenkomplexes **61**.

Pd(1)-N(1)	2.043(6)	N(1)-Pd(1)-N(2)	86.0(2)
Pd(1)-N(2)	2.018(5)	N(1)-Pd(1)-N(3)	172.3(2)
Pd(1)-N(3)	2.027(6)	N(1)-Pd(1)-C(29)	94.5(3)
Pd(1)-C(29)	1.978(7)	N(2)-Pd(1)-N(3)	86.4(2)
C(29)-C(30)	1.445(10)	N(2)-Pd(1)-C(29)	176.9(3)
C(29)-C(37)	1.445(10)	N(3)-Pd(1)-C(29)	93.2(3)
C(1)···C(16)	6.357		
C(1)···C(29)	3.197		
C(16)···C(29)	3.190		

Torsionswinkeln von 69.5° - 78.9° , die für die verwandten Diphenylcarben-Rhodium(I)-Komplexe **XXX-XXXII** gefunden wurden, erscheint dieser Wert sogar noch gering (Tabelle 4.7).^[92] Demgegenüber wird für **61** eine deutlich längere Pd=C-Bindung von $1.978(7)$ Å gefunden, deren Länge selbst die der Pd-C-Bindung im Methylisonitril-Komplex **47** noch übersteigt. Einhergehend mit dieser Elongierung sind die C_{Carben}-C_{Aryl}-Bindungen verkürzt. Die Pd=C-Bindung in **61** ist verglichen mit dem in Abbildung 4.10 abgebildeten sehr elektronenreichen, bisvinyllog-heterosubstituierten Palladiumcarben-Komplex **XXIX** [$1.961(3)$ Å] um fast 0.02 Å länger. Dies deutet auf eine nur geringe Stabilisierung des elektrophilen Carbenzentrums in **61** durch Rückbindung aus den d_π-Orbitalen des Palladiumions hin. Anders als bei den Rh(I)-Komplexen entpuppt sich der Carbenligand im isoelektronischen Pd(II)-Komplex **61** somit als versteckt donorstabilisiert. Inwiefern die hohen Spannungen in dem Komplex zu dieser aufgeweiteten Pd=C-Bindung führen, muß mangels Vergleichsverbindungen offen bleiben.

Tabelle 4.7 Vergleich der Metall-Kohlenstoffbindung in den verwandten Carbenkomplexen **61** und **XXX-XXXII**.

				
	61	XXX	XXXI	XXXII
Torsion	46.8	69.5	72.4	78.9
M-C _{Carben}	1.978 Å	1.876 Å	1.863 Å	1.850 Å
C _{Carben} -C _{Aryl} ^[a]	1.445 Å	1.487 Å	1.493 Å	1.492 Å

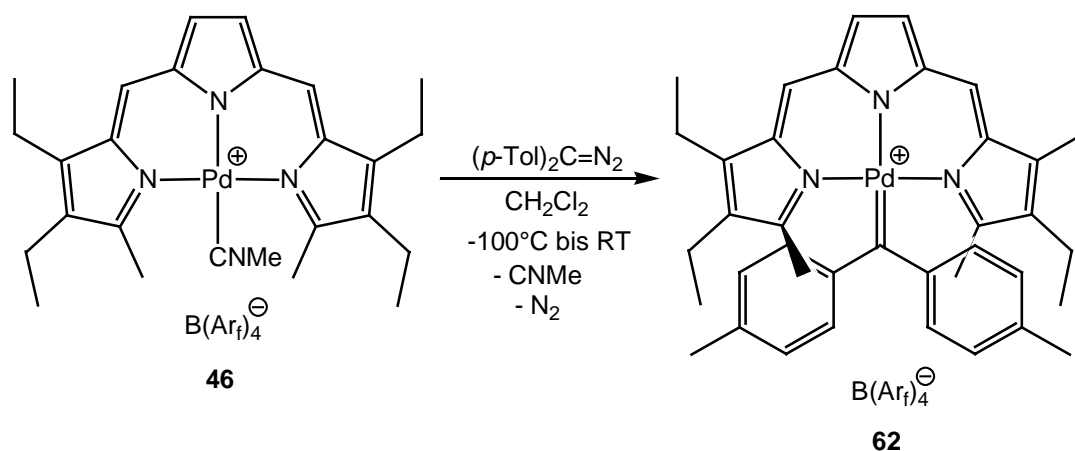
[a] Mittelwert.

4.3.5. Darstellung von Palladiumcarben-Komplexen mit dem 3,4,13,14-Tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato-Ligand

Die Darstellung von Carbenkomplexen mit dem Tripyrrin **3** erweist sich nach obiger Synthesestrategie als äußerst schwierig. Bei der Reaktion des *in situ* au dem Trifluoracetato-

Komplex **13** und $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ erzeugten Kations kann zwar die Bildung eines Carbenkomplexes durch das Auftreten eines tieffeldverschobenen Signals im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 312.5 ppm belegt werden, eine effektive Umsetzung wird jedoch nicht beobachtet. Zudem erhält man ein aus dem Carbenkomplex und dem dinuklearen Komplex **45** bestehendes Produktgemisch, welches sich aufgrund der ähnlichen Löslichkeiten der Verbindungen nicht auftrennen läßt. Wie im Kapitel 4.1 erläutert können die dinuklearen Komplexe **44** und **45** selektiv in die Methylisonitril-Derivate **46** und **47** überführt werden. Deren Reaktivität ähnelt aufgrund der schwachen Koordination des Isonitrilliganden derjenigen von $[(\text{Trpy})\text{Pd}]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**43**). Daher sollte untersucht werden, inwiefern sich der Isonitril-Komplex **46** als Vorstufe für die Synthese von Carbenkomplexen eignet.

Bei der Reaktion des *in situ* generierten Komplexes $[(\text{Trpy})\text{Pd}(\text{CNMe})]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**46**) mit Di(*p*-tolyl)diazomethan in Dichlormethan bei -100°C beobachtet man ein Einsetzen der Gasentwicklung. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man den Carbenkomplex $[(\text{Trpy})\text{Pd}=\text{C}(\textit{p}\text{-Tol})_2]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**62**) (Schema 4.18). Überraschenderweise führt die analoge Reaktion mit Diphenyldiazomethan nicht zum Erfolg.



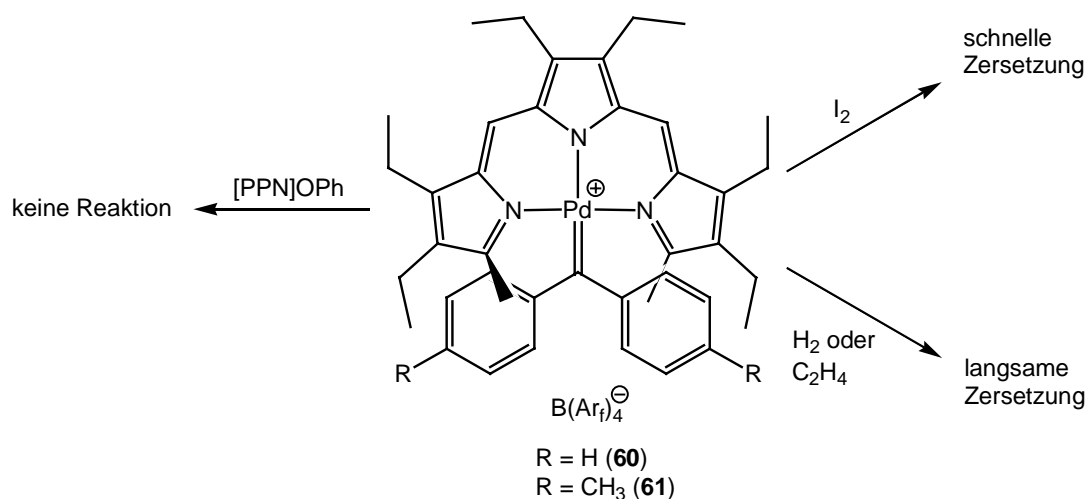
Schema 4.18. Darstellung des Palladiumcarben-Komplexes **62**.

Sowohl die spektroskopischen als auch die elementaranalytischen Daten stimmen mit dem in Schema 4.18 angegebenen Strukturvorschlag überein. Die Löslichkeit von **62** ist verglichen mit **60** und **61** geringer. Charakteristisch ist das im ^{13}C -NMR-Spektrum auftretende Signal des Carbenkohlenstoffs bei 312.5 ppm. Alle übrigen spektroskopischen Daten sind mit denen von **60** und **61** vereinbar und können dem Experimenterteil entnommen werden. Ebenso wie in **60** und **61** ist die Pd=C-Bindung in **62** stark genug, um die Bedingungen der FAB-Massenspektrometrie zu überstehen, so daß das Massenspektrum von **62** von dem Molekülsignal des $[(\text{Trpy})\text{Pd}=\text{C}(\textit{p}\text{-Tol})_2]$ -Kations bei m/z 660 geprägt ist.

4.3.6. Untersuchungen zur Reaktivität der neuartigen Carbenkomplexe

Die Reaktivität gegenüber Nukleophilen und Elektrophilen wird als Kriterium zur Einstufung von Carbenkomplexen verwendet. Daher wurden die Carbenkomplexe $[(\text{Trpy})\text{Pd}=\text{C}\text{Ar}_2]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ [$\text{Ar} = \text{Ph}$ (**60**), $p\text{-Tol}$ (**61**)] mit verschiedenen Substraten umgesetzt (Schema 4.19).

Bei der Zugabe von $[\text{PPN}]\text{OPh}$ zu einer Lösung von **60** in Dichlormethan bei -100°C verändert sich die grüne Farbe der Reaktionsmischung nicht. Diese bleibt auch nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur erhalten. Nach Filtration und Entfernung des Solvens verbleibt ein violetter Rückstand, dessen NMR-spektroskopische Analyse mit derjenigen des Edukts identisch ist. Der Carbenkomplex erweist sich als inert gegenüber Phenolat, was im ersten Moment überrascht. Der Elektronenmangel sowohl des Metallotripyrrinfragments als auch des Carbenliganden läßt eine hohe Reaktivität erwarten. Betrachtet man die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse, so wird deutlich, daß die Methyltermini des Tripyrrinliganden die Trajektorie für einen nukleophilen Angriff auf das Carbenkohlenstoff blockieren. Erwähnenswert ist, daß auch der Angriff des Phenolats auf den Tripyrrinliganden nicht stattfindet, was im Gegensatz zur Reaktivität der Trifluoracetatokomplexe steht (vgl. Kapitel 3). Möglicherweise schützen die Arylsysteme des Carbenliganden die Methyltermini effektiv vor einer Deprotonierung.



Schema 4.19. Reaktivität der Carbenkomplexe **60** und **61**.

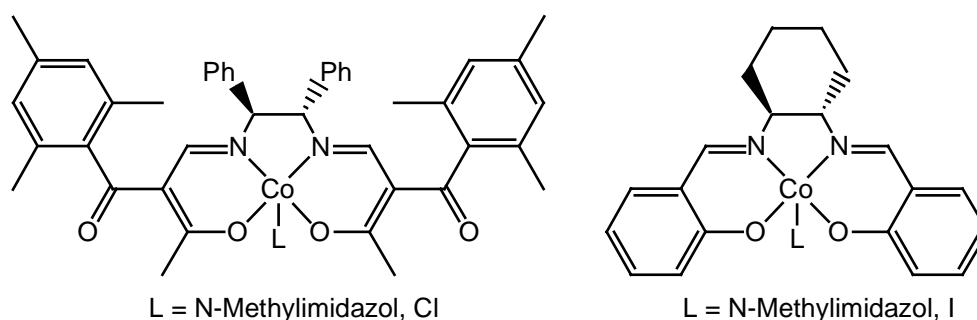
Um die Reaktivität gegenüber sterisch wenig anspruchsvollen Molekülen zu testen, wurde der Carbenkomplex **60** mit Iod umgesetzt.

Bei der Zugabe von Iod verfärbt sich die Reaktionsmischung innerhalb weniger Sekunden von grün nach braun. Die NMR-spektroskopische Analyse belegt durch das Fehlen des Signals für die *meso*-Position die vollständige Zersetzung des Tripyrrinliganden. Ähnliche Ergebnisse liefern die Reaktionen von **60** mit Wasserstoff bzw. Ethen. Beide Lösungen ändern ihre Farbe im Verlauf von zwei Stunden von grün nach braun. Im Einklang mit dieser Beobachtung verschwindet im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung das Signal für die *meso*-Protonen nur langsam. Im Fall von Ethen wurde die Lösung anschließend mittels GC/MS analysiert. Es konnten jedoch keine Hinweise auf die Bildung des Cyclopropanylierungsprodukts gefunden werden.

KAPITEL 5

KATIONISCHE KOBALT(II)- UND ZINK(II)-KOMPLEXE VON TRIPYRRINEN

Seit den ersten Berichten über enantioselektive Cyclopropanylierungen von Olefinen mit Diazoacetaten im Jahr 1966 sind eine Vielzahl von Katalysatoren für diese Reaktion entwickelt worden.^[105] Neben einer Reihe von Kupfer(I)-^[106] und Ruthenium(II)-Komplexen^[107] haben sich auch von Katsuki und Yamada entwickelte Kobaltkomplexe als effiziente Katalysatoren erwiesen (Schema 5.1).^[108] Mechanistische Einsichten in diese Reaktion stehen erst am Anfang. Theoretische Arbeiten postulieren als Intermediat „Kobaltcarben-Komplexe mit Einfachbindungscharakter“.^[109] Kobalt(II)-Komplexe mit nicht-heteroatomstabilisierten Carbenen sind bisher weder beobachtet noch theoretisch beschrieben worden.

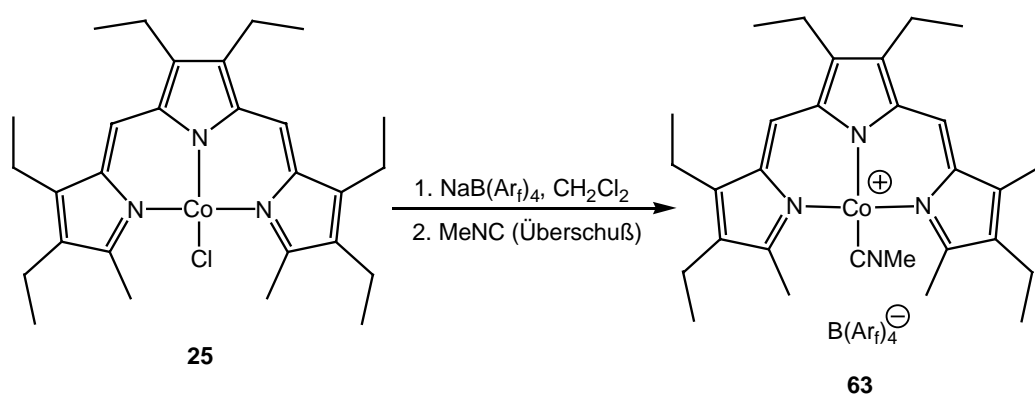


Schema 5.1. Cyclopropanylierungskatalysatoren auf Kobaltbasis.^[108]

Nach der erfolgreichen Isolierung von Carbenpalladium-Komplexen sollte untersucht werden, inwiefern die Stabilisierung reaktiver Intermediate auch auf Kobalt(II) übertragbar ist. Dazu sollte analog zu der Palladiumchemie das ungesättigte Kation [(Trpy)Co]B(Ar_f)₄ synthetisiert und dessen Reaktivität getestet werden. Erwähnenswert ist, daß Tripyrrinatokobalt(II)-Komplexe eine pseudotetraedrische Koordinationsgeometrie bevorzugen. Somit steht zu erwarten, daß die Abschirmung der freien Koordinationsstelle durch die Methyltermini deutlich geringere Auswirkungen haben sollte als im Fall der Palladiumverbindungen.

5.1. Darstellung von [(Trpy)Co(CNMe)]B(Ar_f)₄ (**63**)

Bei der Umsetzung von (Trpy)CoCl (**25**) mit äquimolaren Mengen NaB(Ar_f)₄ in Dichlormethan bleibt die Grünfärbung der Reaktionslösung erhalten. Jedoch ändert sich noch während der Aufarbeitung die Farbe langsam nach olivgrün, und man erhält ein nicht näher identifizierbares Produktgemisch. Wie in Kapitel 4 erläutert, besitzt in der (Trpy)Pd-Reihe das kationische Methylisonitril-Derivat eine analoge Reaktivität wie das „nackte“ Kation. Um dieses zu erhalten, wird eine Lösung von **25** und NaB(Ar_f)₄ vor der Filtration mit einem Überschuß Methylisonitril versetzt. Bei der Zugabe beobachtet man eine Farbvertiefung, was auf die Koordination hinweist. Nach Aufarbeitung und Kristallisation bei -60°C isoliert man [(Trpy)Co(CNMe)]B(Ar_f)₄ (**63**) in Form eines violetten, luftempfindlichen Feststoffs. Die Löslichkeit in Dichlormethan ist gut, während **63** in *n*-Pentan nahezu unlöslich ist.



Schema 5.2. Darstellung von [(Trpy)Co(CNMe)]B(Ar_f)₄ (**63**).

Die Charakterisierung von **63** gestaltet sich bisher schwierig, da wegen der langsamen Zersetzung weder eine elementaranalytische noch massenspektrometrische Bestätigung der Verbindung erhalten werden konnte. Aufgrund des Paramagnetismus von Kobalt(II) (d⁷) sind die ¹H-NMR-Spektren schwer zu interpretieren. Im Vergleich zu den Spektren der neutralen Derivate **25** und **26** beobachtet man eine Hochfeldverschiebung der Signale. So erscheinen die Resonanzen der *meso*-Protonen und der Methyltermini nun bei 2.45 ppm und 29.59 ppm, während die entsprechenden Signale in den ¹H-NMR-Spektren von **25** und **26** bei 7.94 ppm und 35.83 ppm (**25**) bzw. 7.04 ppm und 31.29 ppm (**26**) gefunden werden. Eine Absicherung der Zusammensetzung dieses ersten kationischen (Trpy)Co(II)-Komplexes liefert eine Röntgenstrukturanalyse.

5.2. Kristallstrukturanalyse von $[(\text{Trpy})\text{Co}(\text{CNMe})]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**63**)

Um Informationen über die Bindungsverhältnisse in kationischen Tripyrrinatokobalt-Komplexen zu erhalten, wurde **63** röntgenographisch untersucht. Geeignete Einkristalle von **63** bildeten sich durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung in Dichlormethan bei -60°C . Das Ergebnis der Strukturuntersuchung ist in Abbildung 5.1 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

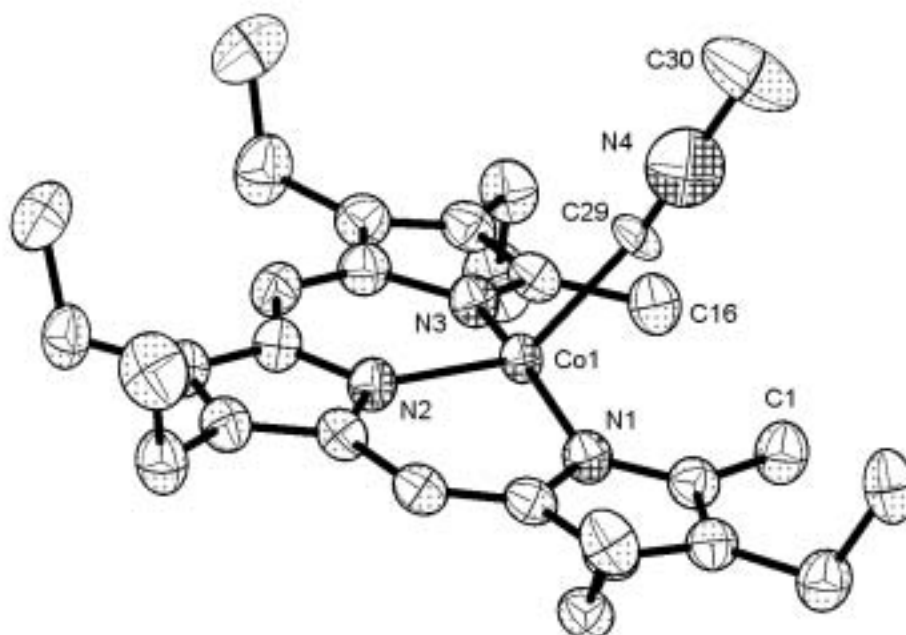


Abbildung 5.1. Molekülstruktur des Kations von $[(\text{Trpy})\text{Co}(\text{CNMe})]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ **63** im Kristall.

Abbildung 5.1 bestätigt die Koordination des Isonitrils an das Metallion. Bemerkenswerterweise wird bei **63** keine Pentakoordination vorgefunden. Der N(2)-Co(1)-C(29)-Winkel von $134.19(12)^\circ$ und die Abstände C(1)⋯C(29) und C(16)⋯C(29) von 3.132 \AA bzw. 3.345 \AA belegen die pseudotetraedrische Koordinationsgeometrie um das Metallzentrum. Die Abweichung des Tripyrrins von einer gemittelten Ebene der sp^2 -Kohlenstoffatome ist mit 0.0373 \AA gering. Das Kobaltzentrum befindet sich in einem Abstand von 0.3731 \AA oberhalb des planaren N_3 -Systems. Der Methylisonitrilligand koordiniert nicht linear, sondern leicht abgelenkt, wie der Co(1)-C(29)-N(4)-Winkel von $164.0(3)^\circ$ zeigt. Mit $2.049(3) \text{ \AA}$ ist die Co(1)-C(29)-Bindungslänge der längste bisher bei Kobalt(II)-Isonitril-Komplexen gefundene, die normalerweise in einem Bereich von 1.80 \AA - 1.96 \AA liegen.^[110] Eine Ursache könnte im

Abknicken und in einer daraus resultierenden schlechteren π -Rückbindung vom Kobaltzentrum zum Isonitril zu suchen sein. Eine andere Erklärung bietet eine Arbeit von Crabtree *et al.*, in der gezeigt werden konnte, daß in Carbonyliridium-Komplexen eine Erhöhung des sterischen Drucks auf die Carbonylgruppe in einer Elongierung der Ir-CO-Bindung resultiert und nicht, wie erwartet, im lateralen Ausweichen des Liganden.^[111] Möglicherweise sind in **63** beide Mechanismen wirksam.

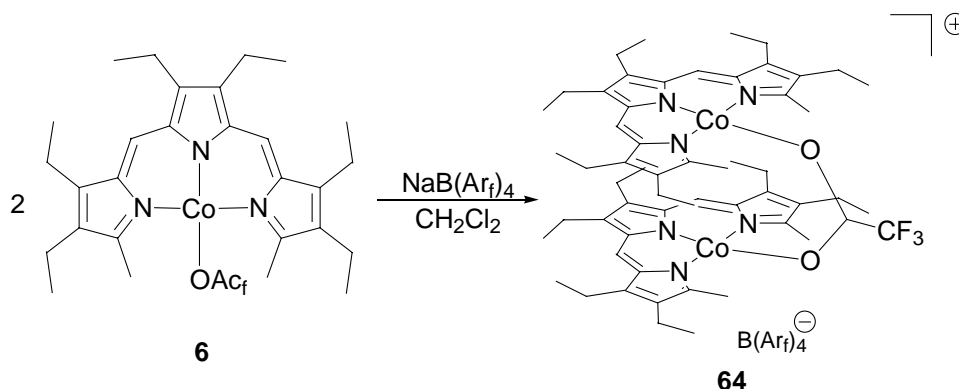
Tabelle 5.1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des kationischen Methylisonitril-Komplexes **63**.

Co(1)-N(1)	1.938(2)	N(1)-Co(1)-N(2)	93.85(10)
Co(1)-N(2)	1.923(2)	N(1)-Co(1)-N(3)	159.48(11)
Co(1)-N(3)	1.944(2)	N(1)-Co(1)-C(29)	92.51(11)
Co(1)-C(29)	2.049(3)	N(2)-Co(1)-N(3)	94.09(10)
C(29)-N(4)	1.110(5)	N(2)-Co(1)-C(29)	134.19(12)
C(1)···C(16)	4.104	N(3)-Co(1)-C(29)	95.44(11)
C(1)···C(29)	3.132	Co(1)-C(29)-N(4)	164.0(3)
C(16)···C(29)	3.345	C(29)-N(4)-C(30)	179.8(5)

5.3. Umsetzung von (Trpy)CoOAc_f (**6**) mit Na(BAr_f)₄

Im Zuge der Versuche, ein ungesättigtes Kation darzustellen, bestand wie schon bei den Palladiumkomplexen das Problem der Bildung von Trifluoracetato-verbrückten dinuklearen Komplexen. Um einen solchen von dem gewünschten mononuklearen Produkt unterscheiden zu können, sollte er gezielt synthetisiert werden. Bringt man eine Lösung von (Trpy)CoOAc_f (**6**) mit einem halben Äquivalent NaB(Ar_f) in Dichlormethan zur Reaktion, so beobachtet man die Bildung eines farblosen Niederschlags. Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan bei -60°C erhält man [{(Trpy)Co}₂(μ²-OAc_f)]B(Ar_f)₄ (**64**) in guten Ausbeuten. Die Zusammensetzung ist elementaranalytisch gesichert. **64** erweist sich im Verhältnis zu den entsprechenden Palladiumkomplexen als thermisch empfindlich und zersetzt sich schon bei 58°C. Im ¹H-NMR fällt besonders die Position der Resonanzen für die Methyltermini auf. So liegen diese mit 31.74 ppm im Bereich der entsprechenden Signale für die neutralen Derivate **25** und **26**. Überraschend ist die starke Tieffeldverschiebung der *meso*-

Protonen, die bei 22.97 ppm erscheinen. Eine Erklärung für diese Verschiebung kann derzeit nicht gegeben werden. Sie zeigt aber die Problematik bei der Auswertung paramagnetischer NMR-Spektren.

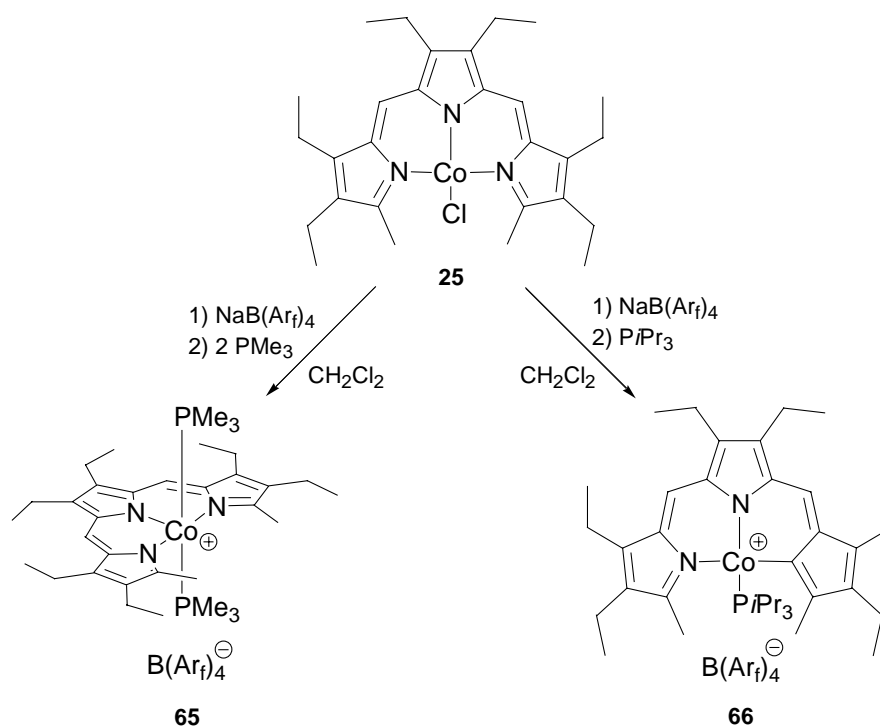


Schema 5.3. Umsetzung von (Tryp)CoOAc_f (**6**) mit Na(BAr_f)₄.

5.4. Reaktivität gegenüber Phosphanen

Das Kation [(Tryp)Co]B(Ar_f)₄ lagert erwartungsgemäß bereitwillig tertiäre Phosphane an. Versetzt man das ausgehend von (Tryp)CoCl (**25**) und NaB(Ar_f)₄ *in situ* generierte Kation mit überschüssigem Trimethylphosphan, so beobachtet man einen Farbwechsel der Reaktionslösung von grün nach gelbgrün (Schema 5.4). Nach Aufarbeitung und Kristallisation läßt sich [(Tryp)Co(PMe₃)₂]B(Ar_f)₄ (**65**) als violette, kristalline Pulver isolieren. In analoger Reaktionsfolge läßt sich auch der Tri-*iso*-propylkomplex [(Tryp)Co*i*Pr₃]B(Ar_f)₄ (**66**) erhalten. Wie schon bei den (Tryp)Pd-Phosphankomplexen wird auch bei Co(II) eine Abhängigkeit der Koordinationszahl von der Größe des Phosphanliganden beobachtet.

Die Analytik der Phosphankomplexe erweist sich als außerordentlich schwierig. Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten geben keinen Aufschluß über die Zusammensetzung, da die Signale der Phosphanliganden stark verbreitert erscheinen und die Resonanzen mehrerer Wasserstoffatome des Tripyrrinliganden überlagern. Die Koordination der Phosphanliganden wird jedoch durch das Auftreten von Resonanzsignalen bei 22.86 ppm (**65**) und 46.64 ppm (**66**) im ³¹P-NMR-Spektrum bestätigt. Beide Komplexe fallen kristallin an, so daß sie röntgenstrukturanalytisch gesichert werden konnten.



Schema 5.4. Umsetzung von $(\text{Trpy})\text{CoCl}$ (**25**) mit Phosphanen.

5.5. Kristallstrukturanalyse von $[(\text{Trpy})\text{Co}(\text{PMe}_3)_2]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**65**)

Zur Absicherung der Struktur wurde **65** röntgenographisch untersucht. Geeignete Einkristalle bildeten sich durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **65** in Dichlormethan bei -60°C . Das Ergebnis der Strukturuntersuchung ist in Abbildung 5.2 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Im Diphosphancomplex **65** besitzt das Kobaltion eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie mit N(2) im Apex. Die Abweichungen im N_3P_2 -Polyeder weichen nur um maximal 5° von einer quadratisch-pyramidalen Geometrie ab. Die beiden Phosphanliganden sind vom Tripyrrinliganden weggebogen, wie der P(1)-Co(1)-P(2)-Winkel mit $174.66(3)^\circ$ belegt, so daß die Abweichung der vier Donorzentren von der mittleren P_2N_2 -Ebene 0.0019 \AA beträgt. Das Kobaltion sitzt mit 0.1069 \AA nur leicht oberhalb dieser Ebene. Die schon im analogen Palladiumkomplex **50** vorgefundene Elongierung der M-N(2)-

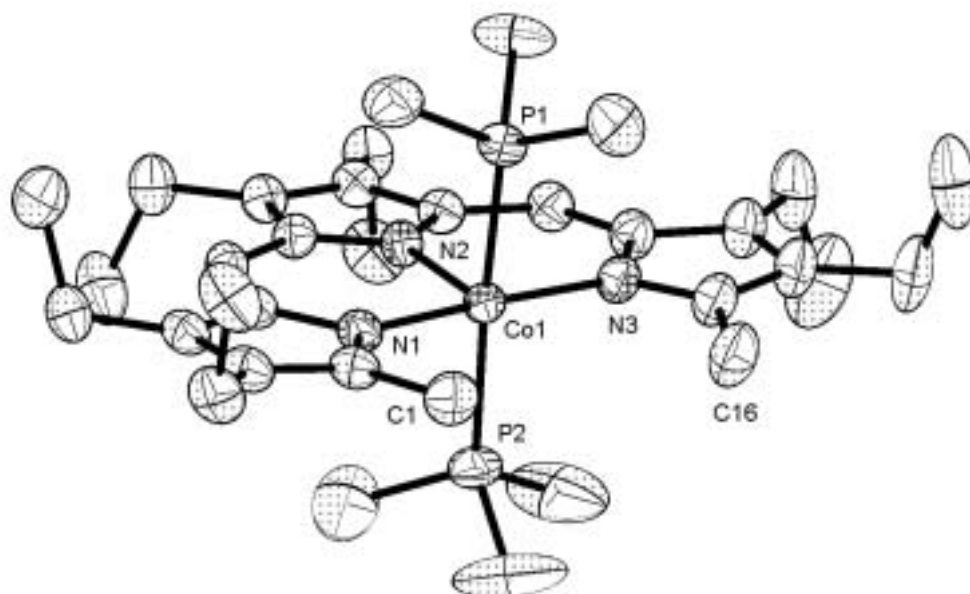


Abbildung 5.2. Molekülstruktur des Kations von $[(\text{Trpy})\text{Co}(\text{PMe}_3)_2]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ **65** im Kristall.

Bindung ist in **65** schwächer ausgeprägt. So ist der Co(1)-N(2)-Abstand mit 1.9945(19) Å ungefähr um 0.06 Å länger als die Co-N-Bindungen in der basalen Ebene. In **51** beträgt dieser Unterschied 0.3 Å. Der C₁₄-Perimeter des Tripyrrinliganden zeigt mit einer Abweichung von nur 0.0351 Å aus der mittleren Ebene nahezu perfekte Planarität. Insgesamt präsentiert sich **65** im Kristall mit geringeren Verzerrungen als der strukturell verwandte Palladiumkomplex **50**.

Tabelle 5.2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel von $[(\text{Trpy})\text{Co}(\text{PMe}_3)_2]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ **65**.

Co(1)-N(1)	1.9264(19)	N(1)-Co(1)-N(2)	93.17(8)
Co(1)-N(2)	1.9945(19)	N(1)-Co(1)-N(3)	173.47(8)
Co(1)-N(3)	1.933(2)	N(1)-Co(1)-P(1)	89.85(6)
Co(1)-P(1)	2.2596(7)	N(1)-Co(1)-P(2)	89.65(6)
Co(1)-P(2)	2.2551(7)	N(2)-Co(1)-N(3)	93.31(8)
C(1)···C(16)	4.212	N(2)-Co(1)-P(1)	94.02(6)
C(1)···P(1)	3.843	N(2)-Co(1)-P(2)	91.31(6)
C(1)···P(2)	4.031	N(3)-Co(1)-P(1)	88.94(6)
C(16)···P(1)	3.953	N(3)-Co(1)-P(2)	90.96(6)
C(16)···P(2)	3.979	P(1)-Co(1)-P(2)	174.66(3)

5.6. Kristallstrukturanalyse von $[(\text{Trpy})\text{Co}(\text{PiPr}_3)]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ (**66**)

Um die Vermutung zu stützen, daß es sich bei **66** um einen Monophosphankomplex handelt, wurde **66** röntgenographisch untersucht. Geeignete Einkristalle bildeten sich durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **66** in Dichlormethan bei -60°C . Das Ergebnis der Strukturanalyse ist in Abbildung 5.3 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Während der Verfeinerung traten massive Probleme mit einem fehlgeordneten Lösungsmittelmolekül auf, die nicht vollständig geklärt werden konnten. Die für das $[(\text{Trpy})\text{Co}(\text{PiPr}_3)]$ -Kation erhaltenen Werte erscheinen jedoch im Vergleich mit den Daten der anderen (Trpy)Co-Komplexe sinnvoll und erlauben eine vorsichtige Diskussion.

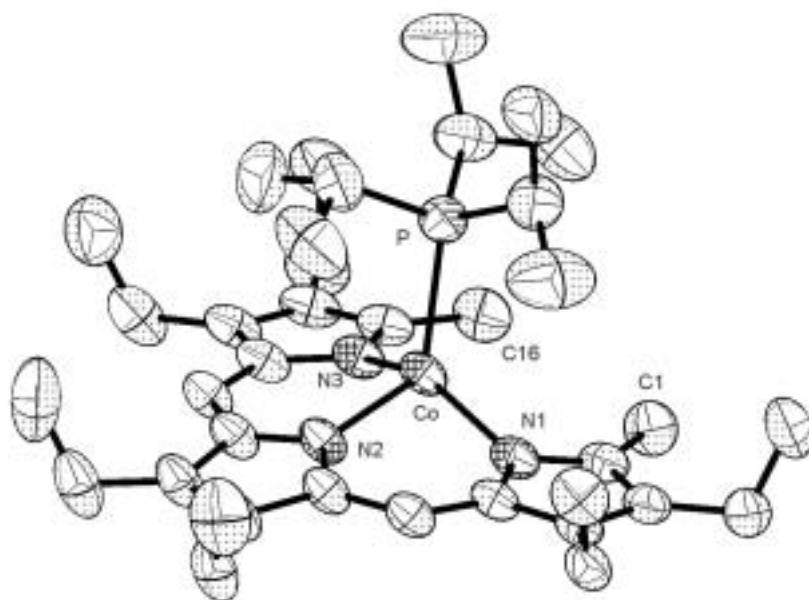


Abbildung 5.3. Molekülstruktur des Kations von $[(\text{Trpy})\text{Co}(\text{PiPr}_3)]\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ **66** im Kristall.

Das Ergebnis der Strukturanalyse bestätigt die Vermutung, daß es sich bei **66** um einen kationischen Monophosphankomplex handelt. Das Metallzentrum besitzt erwartungsgemäß eine pseudotetraedrische Koordinationsgeometrie. Der Tripyrrinligand ist weitgehend planar, wie die geringe Abweichung des C_{14} -Parameters aus der mittleren Ebene von 0.0670 \AA zeigt. Das Kobaltion befindet sich stark ausgelenkt 0.7745 \AA oberhalb dieser Ebene. Die N-Co-P-Winkel weichen nur um maximal 10° voneinander ab. Der Phosphanligand koordiniert vergleichsweise symmetrisch an das Metallzentrum, wie der Unterschied in den Werten der Co-P-C-Winkel von ungefähr 7° zeigt. Insgesamt weicht das System einer hohen Spannung

durch eine Wechselwirkung der *iso*-Propylreste mit dem gesamten Tripyrrinliganden dadurch aus, daß das Metallzentrum aus der Koordinationsebene herausgezogen wird. Gleichzeitig findet man eine sehr lange Co-P-Bindung, die mit 2.4791(10) Å um 0.2 Å länger ist als die im Diphosphankomplex **65**.

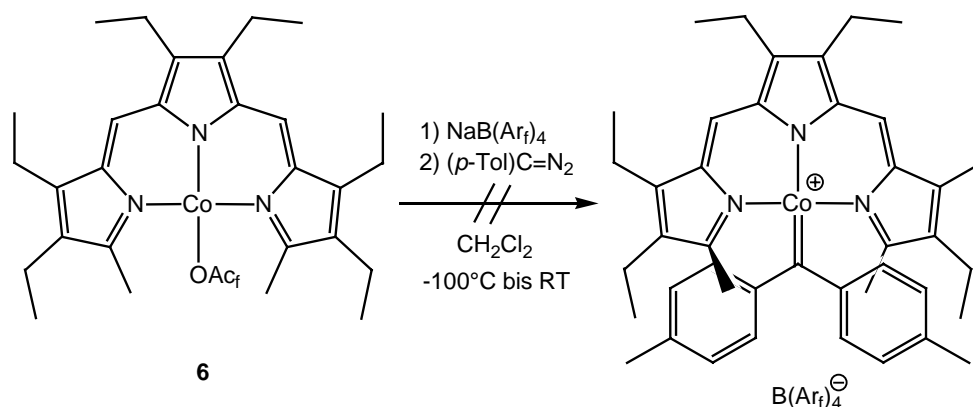
Tabelle 5.3. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [(Trpy)Co(PiPr₃)]B(Ar_f)₄ **66**.

Co-N(1)	2.004(3)	N(1)-Co-N(2)	92.26(10)
Co-N(2)	1.959(2)	N(1)-Co-N(3)	137.99(11)
Co-N(3)	2.001(3)	N(2)-Co-N(3)	92.23(10)
Co-P	2.4791(10)	N(1)-Co-P	110.22(8)
C(1)···C(16)	4.039	N(2)-Co-P	114.18(8)
C(1)···P	4.610	N(3)-Co-P	105.57(8)
C(16)···P	4.456	Co-P-C(29)	110.02(13)
		Co-P-C(32)	110.24(14)
		Co-P-C(35)	117.39(13)

Die lange Co-P-Bindung und das Herausziehen des Metallzentrums aus dem N₃-Chelat zeigt, warum kein weiteres Phosphan an das Kobaltion koordinieren kann. Die sterische Wechselwirkung der Alkylgruppen des Phosphans mit dem gesamten Tripyrrinliganden verhindert die Ausbildung einer quadratisch-bipyramidalen Koordinationsgeometrie. Diese stellt die Voraussetzung für die Koordination eines fünften Liganden dar. Es steht zu vermuten, daß eine ähnliche Situation auch bei den Phosphankomplexen des Palladiums vorherrscht.

5.7. Versuch zur Darstellung eines Carbenkobalt-Komplexes

Versetzt man eine Lösung des *in situ* generierten [(Trpy)Co]B(Ar_f)₄-Komplexes in Dichlormethan bei –100°C mit Di(*p*-tolyl)diazomethan, so beobachtet man bei der langsamen Erwärmung auf Raumtemperatur eine Gasentwicklung. Dabei behält die Lösung ihre grüne Farbe. Nach Aufarbeitung und Kristallisation läßt sich ein violettes Pulver isolieren. Weder die ¹H-NMR-spektroskopische-Analyse noch die FAB-Massenspektrometrie konnte einen Hinweis auf die Zusammensetzung der Substanz liefern.

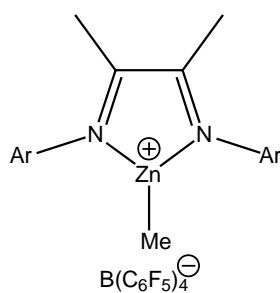


Schema 5.5. Umsetzung mit Di(*p*-tolyl)diazomethan.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß die Chemie kationischer Tripyrinatokobalt-Komplexe interessante Aspekte beinhaltet. Aufgrund des Paramagnetismus des Co(II)-Ions gestaltet sich die NMR-spektroskopische Untersuchung schwierig. Es sollte jedoch möglich sein, durch die Synthese weiterer Verbindungen ähnliche Zusammenhänge zwischen der chemischen Verschiebung und der Art des vierten Donors aufzuzeigen, wie sie schon für Palladium und Zink diskutiert wurden.

5.8. Darstellung eines dreifach-koordinierten Zinkkations

In den letzten Jahren haben Zinkkomplexe als Katalysatoren für die Bildung von Polyestern große Beachtung gefunden. Zur Stabilisierung der katalytisch aktiven Spezies werden sterisch anspruchsvolle Liganden wie Phenolate^[112], Carboxylate^[113], Diketimate^[114],



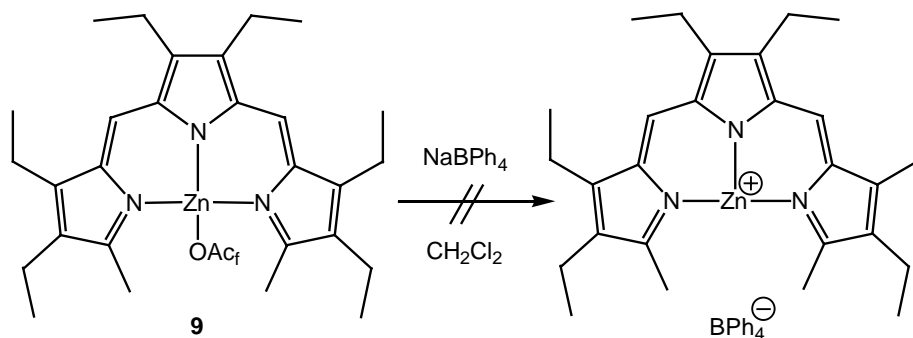
Ar = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl

Abbildung 5.4. Strukturell charakterisierter kationischer Zinkkomplex mit Koordinationszahl 3.^[117]

Tris(pyrazolato)-borate^[115] und Iminphenolate^[116] verwendet. Kürzlich gelang die strukturelle Untersuchung eines dreifach koordinierten Zinkkomplexes und dessen Einsatz als Katalysator in der ringöffnenden Polymerisation von Epoxiden und Lactonen (Abbildung 5.4).^[117] Vor diesem Hintergrund sollte versucht werden, durch Salzmetathese mit schwachkoordinierenden Anionen kationische Zinkkomplexe darzustellen.

5.8.1. Umsetzung von (Trpy)ZnOAc_f (9) mit NaBPh₄

Bringt man (Trpy)ZnOAc_f (9) mit NaBPh₄ in Dichlormethan zur Reaktion, so beobachtet man in der grünen Reaktionsmischung die Bildung eines weißen Niederschlags (Schema 5.6). Nach dessen Abtrennung und Aufarbeitung der Lösung erhält man einen violetten Rückstand. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt die charakteristischen Resonanzen für eine Tripyrrineinheit. Eine Identifizierung des Hauptproduktes gelang jedoch nicht, da weitere Reinigungsversuche zur Zersetzung führen.

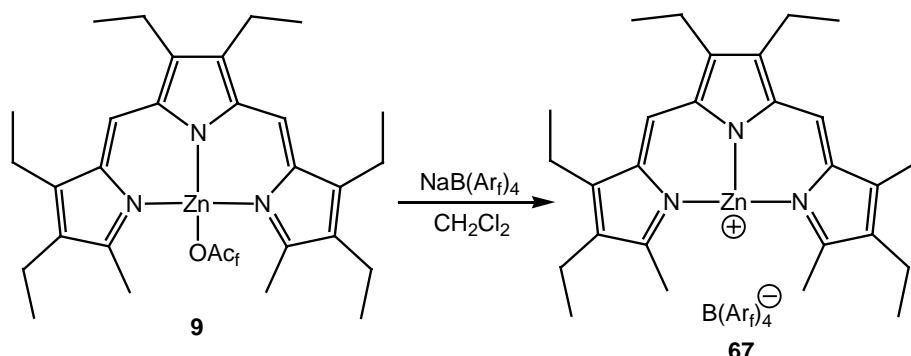


Schema 5.6. Umsetzung von (Trpy)ZnOAc_f (9) mit NaBPh₄.

Der farblose Niederschlag weist auf die Bildung von Natriumtrifluoracetat hin. Das so gebildete Kation erfährt aber offenbar durch das BPh₄-Anion keine ausreichende Stabilisierung. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint im Bereich der Arylprotonen ein unübersichtliches Signalmuster, das auf einen Kontakt eines der Phenylsysteme des Borats mit dem kationischen Zinkzentrum hinweist. Aufgrund der schnellen Zersetzung konnte dieses aber nicht bewiesen werden.

5.8.2. Umsetzung von (Trpy)ZnOAc_f (**9**) mit NaB(Ar_f)₄

Bei Verwendung von NaB(Ar_f)₄ anstelle von NaBPh₄ unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen beobachtet man wiederum die Bildung eines farblosen Niederschlags (Schema 5.7). Nach Aufarbeitung und Umkristallisation läßt sich [(Trpy)Zn]B(Ar_f)₄ (**67**) in guten Ausbeuten isolieren.



Schema 5.7. Darstellung von [(Trpy)Zn]B(Ar_f)₄ (**67**).

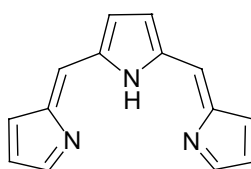
67 löst sich gut in Dichlormethan, während es in *n*-Pentan nahezu unlöslich ist. Die thermische Stabilität ist gering, und die Verbindung zersetzt sich in Lösung schon bei Raumtemperatur langsam. Aufgrund der Empfindlichkeit konnte eine elementaranalytische Bestätigung der Zusammensetzung von **67** bisher nicht erhalten werden. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen gut mit denjenigen von [(Trpy)Pd]B(Ar_f)₄ (**43**) überein. Der Erfolg der Umsalzung zeigt sich im ¹⁹F-NMR-Spektrum, das nur noch das Signal der CF₃-Gruppen des B(Ar_f)₄-Anions bei −62.6 ppm aufweist.

Abschließend kann man sagen, daß mit der Synthese der präparativ gut handhabbaren kationischen Komplexe von Kobalt (**63**) und Zink (**67**) die Tür zu einem vielversprechenden Gebiet der Koordinationschemie aufgestoßen worden ist. Die Synthesen der Phosphankomplexe **65** und **66** haben gezeigt, daß die bei Palladium gemachten Erfahrungen auch auf andere Metalle übertragbar sind. Damit sind die Grundlagen für die Entwicklung kationischer Kobalt- und Zinkkomplexe gelegt.

ZUSAMMENFASSUNG

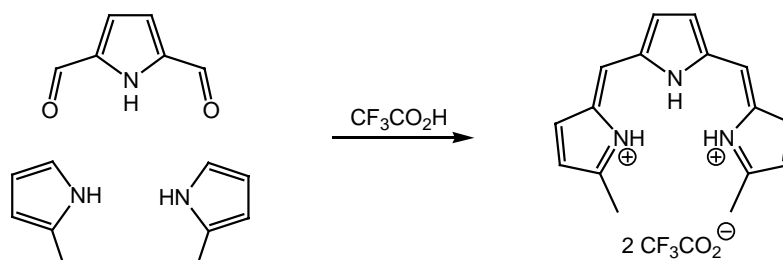
Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung und Untersuchung von einfachen Tripyrrinen (Schema Z1). Dabei wurde ein besonderer Schwerpunkt auf die Entwicklung der Koordinationschemie dieses Liganden gelegt. Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Durchführung von Röntgenstrukturanalysen metallorganischer und koordinationschemischer Verbindungen.

Tripyrrin



Schema Z1.

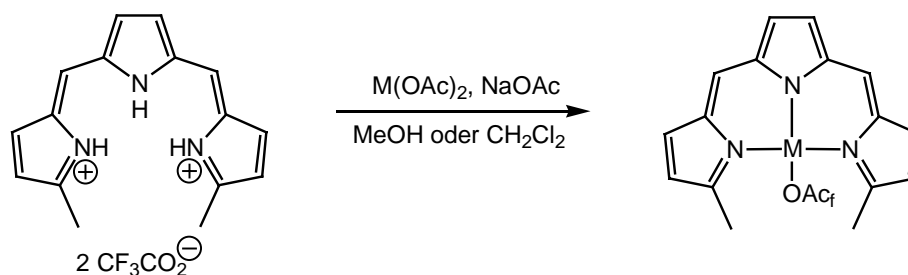
Den Hintergrund für den ersten Teil bilden die jüngsten Versuche anderer Forschergruppen, mit den innerhalb der Porphyrinchemie kaum beachteten offenkettigen Tetrapyrrolen vom Bilen-Typ Phänomene der molekularen Erkennung, der supramolekularen Chemie und der Bioanorganik koordinationschemisch zu bearbeiten. Die Thematik ist zudem von Interesse, da anders als bei tetrapyrrolischen Liganden kaum etwas über das koordinationschemische Verhalten tripyrrolischer Spezies bekannt ist. Gerade das Tripyrrin erscheint hier als interessanter Modellligand, denn durch Wegnahme einer Pyrroleinheit wird eine neue, freie Koordinationsstelle geschaffen, deren Einfluß die Chemie der Tripyrrinate bestimmen sollte.



Schema Z2.

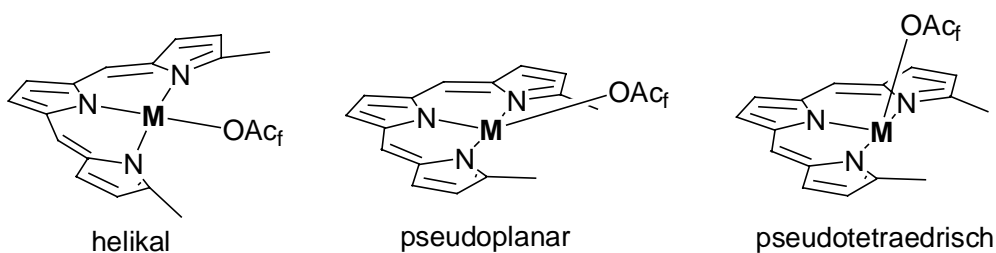
In Kapitel 1 wird die Synthese der Tripyrrine aus pyrrolischen Vorstufen durch eine Kondensationsreaktion in Trifluoressigsäure beschrieben (Schema Z2). Der Tripyrrin-Ligand, der in Form mehrerer alkylsubstituierter Derivate dargestellt werden konnte, erweist sich gegenüber Nukleophilen als höchst reaktiv, was wahrscheinlich der Grund dafür ist, daß dieser Ligand bislang nur in einer Arbeit beschrieben wurde. Eine Isolierung gelingt zwar nicht, wohl aber eine spektroskopische *in situ*-Charakterisierung mit Hilfe von NMR- und MS-Methoden.

Die direkte Umsetzung der erhaltenen Rohprodukte mit überschüssigen Metall(II)acetaten (M = Fe, Mn, Co, Ni, Pd, Cu, Zn) führt, wie in Kapitel 2 beschrieben, in allen Fällen zu grün gefärbten Lösungen, aus denen sich für M = Co, Pd, Cu und Zn Tripyrrinkomplexe mit zweiwertigem, tetrakoordinierten Metallion und Trifluoracetat als viertem Donor isolieren lassen (Schema Z3).



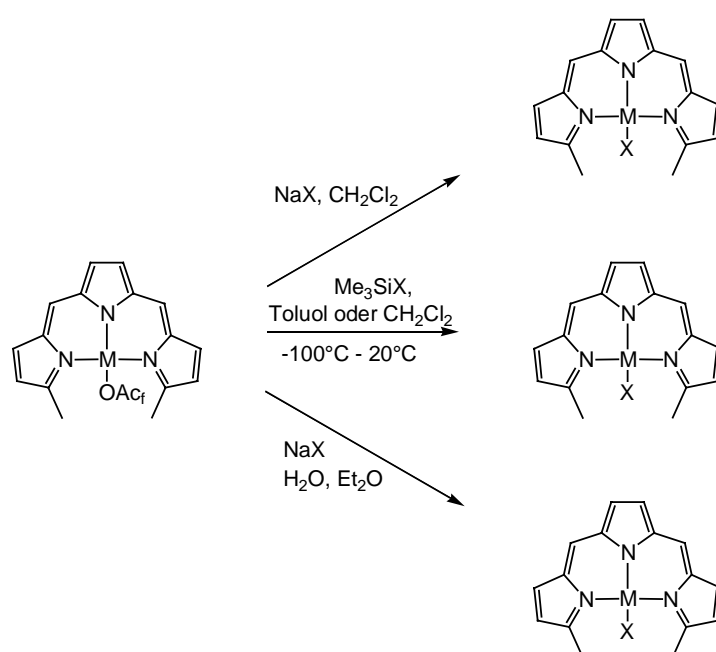
Schema Z3.

Strukturell werden drei unterschiedliche Geometrien beobachtet. Das bevorzugt planar koordinierende Ion Pd(II) liefert Beispiele für den helikalen und den pseudoplanaren Strukturtyp aus Schema Z4, da aus sterischen Gründen (Abstoßung der Methyltermini mit dem anionischen Liganden) die Ausbildung einer spannungsfreien planaren Molekültopologie unmöglich ist. Auch Cu(II) koordiniert als Trifluoracetat in der pseudoplanaren Variante, während Zn(II) in der nicht gespannten pseudotetraedrischen Form gebunden wird.



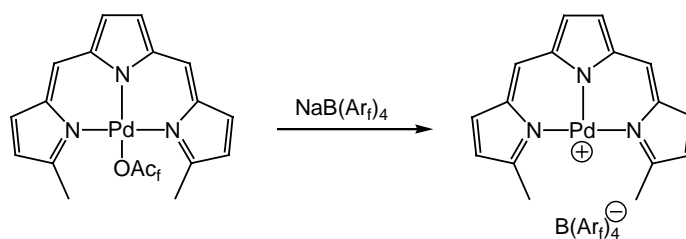
Schema Z4.

Die in den Palladium-Komplexen vorhandenen Spannungen bewirken schnelle Ligandenaustauschreaktionen mit Halogeniden und Pseudohalogeniden, die Gegenstand von Kapitel 3 sind (Schema Z5). Bei den Strukturen der so zugänglichen TropyPdX-Komplexe mit $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{N}_3, \text{NCO}, \text{NCS}, \text{NO}_3, \text{CN}$ und *StBu* zeigt sich, daß mit zunehmender Größe des anionischen Donors die pseudoplanare Geometrie gegenüber der helikalen zunehmend begünstigt wird. Für Kupfer(II)-Komplexe wird beim Übergang vom Trifluoracetat zum Chlorid ein Wechsel von der gespannten pseudoplanaren zur wenig gespannten pseudotetraedrischen Koordination beobachtet.



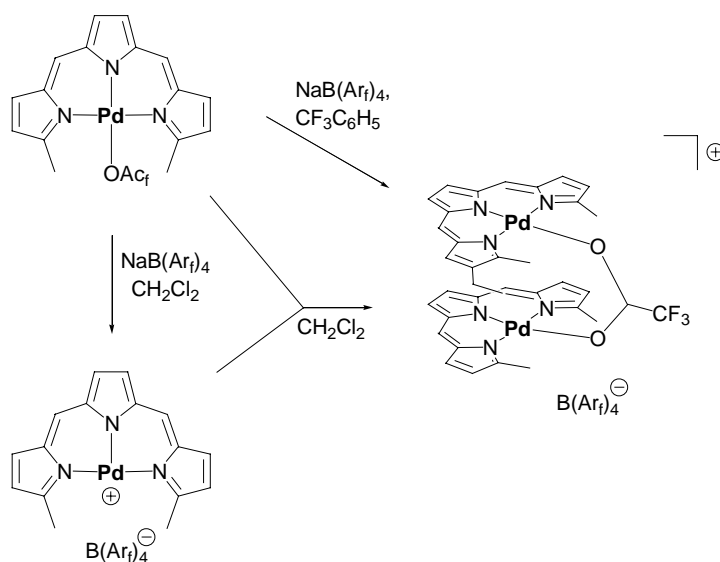
Schema Z5.

Die sterisch gespeicherte Spannungsenergie der pseudoplanaren und helikalen Tripyrrine läßt tetrakoordinierte Pd(II)-Komplexe wie eine gespannte Feder erscheinen und unterstützt den Austritt des anionischen Liganden unter Bildung eines koordinativ und elektronisch ungesättigten 14 VE-Komplexes (Schema Z6). Entscheidend für die Stabilisierung dieser Spezies ist die Verwendung des schwachkoordinierenden Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borats [B(Ar_f)₄] als Anion. Die Darstellung und Reaktivität dieses Kations ist Gegenstand von Kapitel 4.



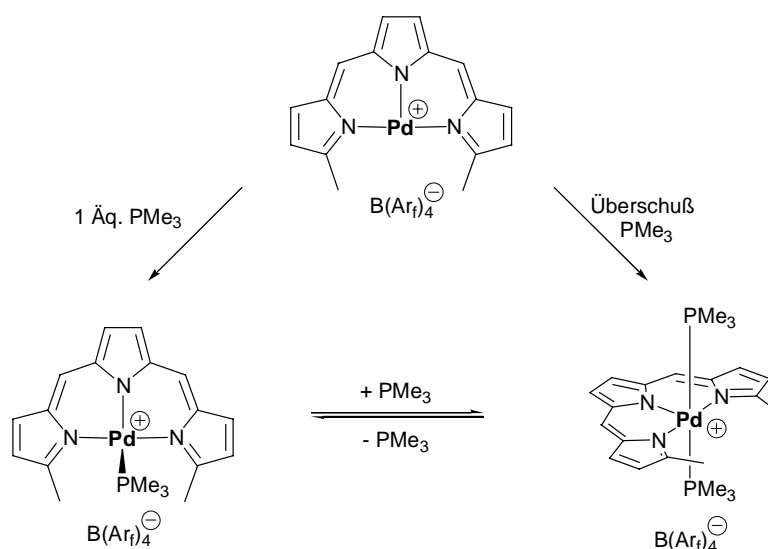
Schema Z6.

Der ungesättigte Komplex erweist sich als sehr reaktiv. So koordiniert er bereitwillig an eine Vielzahl von Donoren. Die Umsetzung des Trifluoracetato-Komplexes mit einem halben Äquivalent NaB(Ar_f)₄ führt zu dinuklearen Komplexen, in denen zwei kationische Tripyrinatopalladium-Fragmente durch ein Trifluoracetat verbunden sind (Schema Z7).



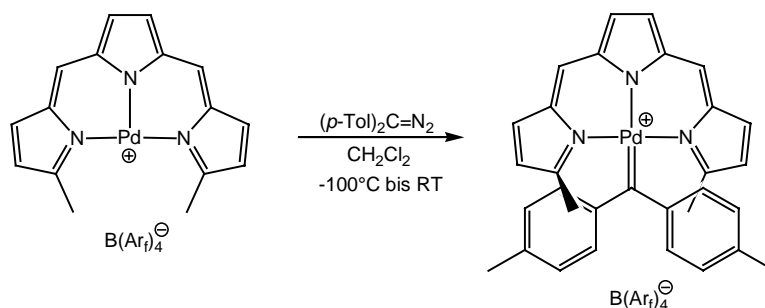
Schema Z7.

Die Mehrzahl der untersuchten Additionsreaktionen führt zur Zersetzung des Edukts. Mit Trialkylphosphanen bilden sich hingegen stabile Komplexe. Eine Besonderheit stellt dabei die Reaktion mit Trimethylphosphan dar (Schema Z8). Bei Verwendung überschüssiger Mengen PMe₃ beobachtet man die Bildung pentakoordinierter Komplexe. Im Gegensatz dazu führen die Umsetzungen mit Triethyl- und Tri-*iso*-propylphosphan ausschließlich zur Bildung von Monophosphancomplexen.



Schema Z8.

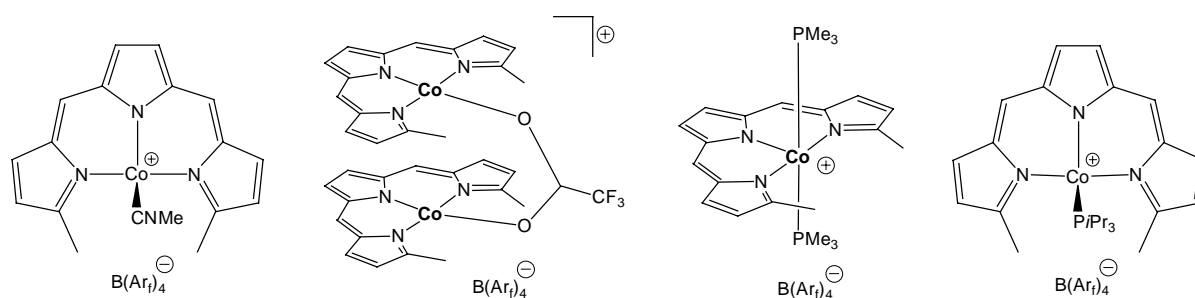
Die ungewöhnliche Reaktivität des Tripyrrinatopalladium-Kations zeigt sich insbesondere bei der Umsetzung mit Diazoalkanen. So konnten erstmals Carbenpalladium-Komplexe mit nicht-heteroatomstabilisierten Carbenliganden synthetisiert werden (Schema Z9).



Schema Z9.

Mit dem pentakoordinierten Bis(trimethylphosphan)-Komplex und dem Di-(*p*-tolylmethyliden)-Komplex wurden zwei ungewöhnliche bzw. im Falle des Carbens noch gänzlich unbekannte Koordinationstypen erhalten und strukturell charakterisiert. Die in den Schemata Z6, Z8 und Z9 gezeigten Spezies stellen modellhaft Übergangszustände oder postulierte reaktive Intermediate bei wichtigen Pd- oder Pt-katalysierten Reaktionen dar (Methan-Aktivierung, Heck-, Stille-, Nakanishi- und andere C-C-Kupplungen, Cyclopropanylierungen) und beleuchten die aktuellen mechanistischen Diskussionen um diese wichtigen Transformationen der organischen Chemie neu.

Kapitel 5 beschreibt einen präparativen Einstieg in die Chemie kationischer Kobalt- und Zinkkomplexe von Tripyrrinen. Die Reaktivität und Stabilität des Tripyrrinatokobalt-Kations, die an die Verhältnisse des TrpyPd-Kations erinnern, erlauben dabei die Isolierung von kationischen Phosphan- und Isonitril-Komplexen (Schema Z10). Das entsprechende kationische Zink-Chelat konnte isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Erste Versuche zur Koordination von Phosphanen an TrpyZn^+ führten allerdings zur Zersetzung.

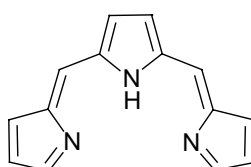


Schema Z10.

SUMMARY

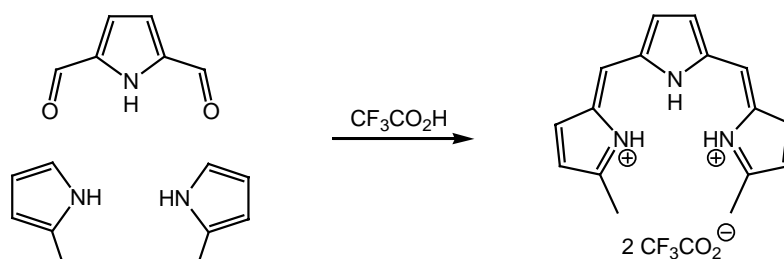
The work presented in this thesis is divided into two parts. Part I describes the preparation and investigation of simple tripyrrin ligands (scheme S1), with a special emphasis on the development of a functional coordination chemistry of this ligand. Part II deals with x-ray crystallographic work performed on organometallic and classical coordination compounds.

tripyrrin



scheme S1.

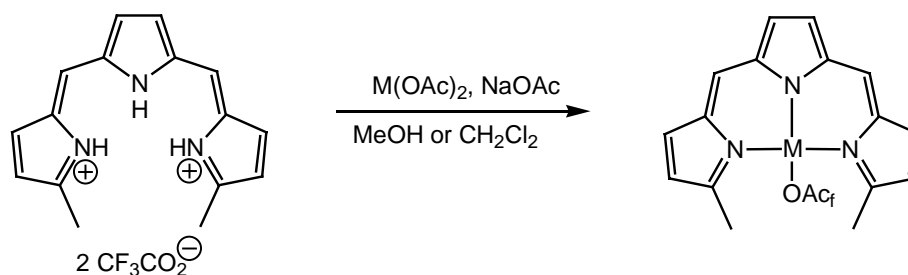
The recent attempts from other research groups to use open-chain oligopyrroles related to the bile pigments as ligands for novel developments in the fields of molecular recognition, supramolecular and bioinorganic chemistry provided the motivation for the first part of this work. Since almost nothing was known about the coordination behaviour of open-chain oligopyrroles, especially of those with three pyrrolic subunits, a first principal investigation towards the properties of metallotripyrrins appeared as a suitable entry into this field. With respect to the porphyrins, the formal withdrawal of one of the pyrrolic units should create a new, free coordination site at a bound metal ion. This free site is expected to determine the chemistry of metallotripyrrins largely.



scheme S2.

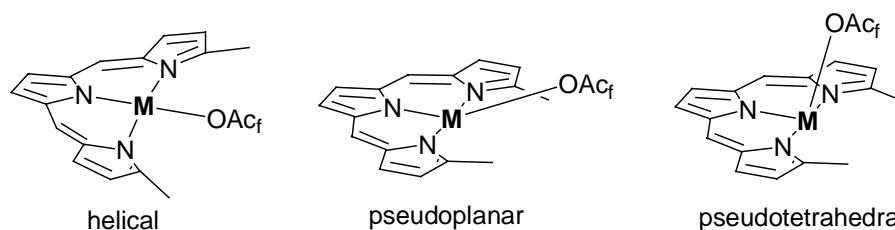
The synthesis of tripyrrins from pyrrolic precursors by a condensation reaction in trifluoroacetic acid is described in chapter 1 (scheme S2). The tripyrrin ligand system, of which several different alkyl substituted derivatives were produced, is found to be unusually reactive towards even weak nucleophiles, with which it reacts in an unselective manner. The fact, that tripyrrin has so far only been described once, is most probably a simple consequence of its sensitivity. Isolation of the ligand was not successful. However, tripyrrins could unambiguously be characterised by a spectroscopic *in situ*-characterisation using NMR- and MS-techniques.

When treating the raw tripyrrin ligands with excessive metal acetates of Fe, Mn, Co, Ni, Pd, Cu or Zn, green solutions are formed in all cases, from which the tripyrrinato complexes of $M = \text{Co, Pd, Cu}$ and Zn with divalent tetracoordinated metal ions and trifluoroacetate as the fourth donor can be isolated (scheme S3). The synthetic procedures developed for this step are explicitly discussed in chapter 2.



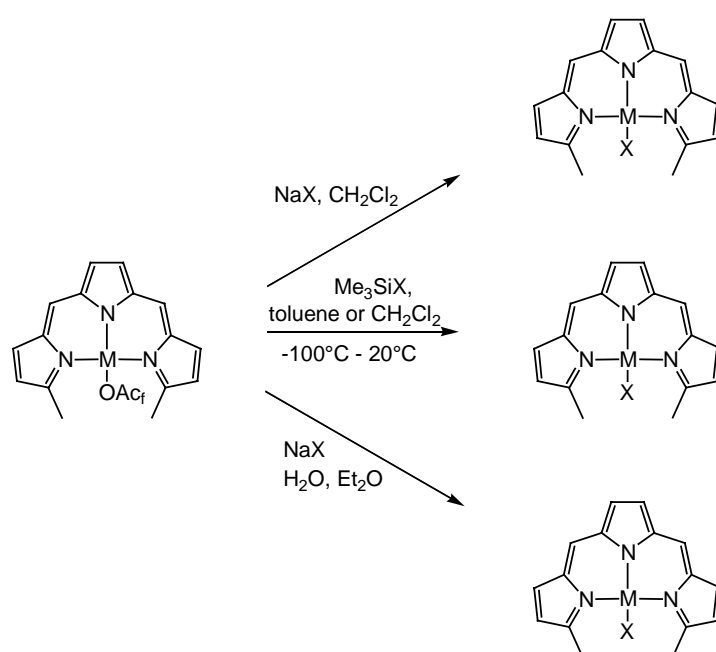
scheme S3.

From a structural point of view, three different molecular geometries were observed. The Pd(II) ion with its pronounced tendency to establish a square-planar coordination mode yields examples for the strained helical and the pseudoplanar structures as shown in scheme S4. A non strained square planar complex geometry is prevented for sterical arguments due to the presence of the two methyl termini in all new tripyrrin complexes. The trifluoroacetate derivatives of Cu(II) also are found to form pseudoplanar coordination geometries, while Zn(II) always prefers a non-strained pseudotetrahedral variant.



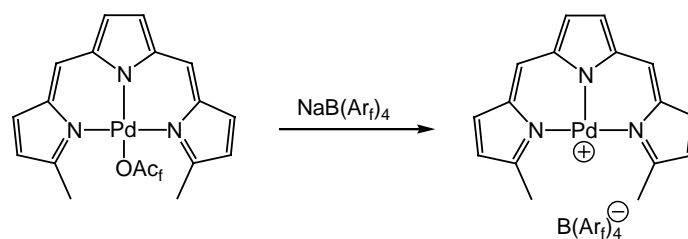
scheme S4.

The strain stored in the Pd(II) complexes of tripyrrins is responsible for the fast ligand exchange reactions of the trifluoroacetate derivatives against halide and pseudohalide anions as described in chapter 3. In the group of TrpyPdX compounds with X = Cl, Br, I, N₃, NCO, NCS, NO₃, CN and *S*tBu, which are available using one of the methods shown in scheme S5, the pseudoplanar geometry becomes more important than the helical binding mode with an increasing radius of the donor atom of the fourth ligand. For the TrpyCu(II) complex a change in the coordination geometry from strained-pseudoplanar to non strained-pseudotetrahedral was observed upon exchange of the trifluoroacetate against the chloride anionic ligand.



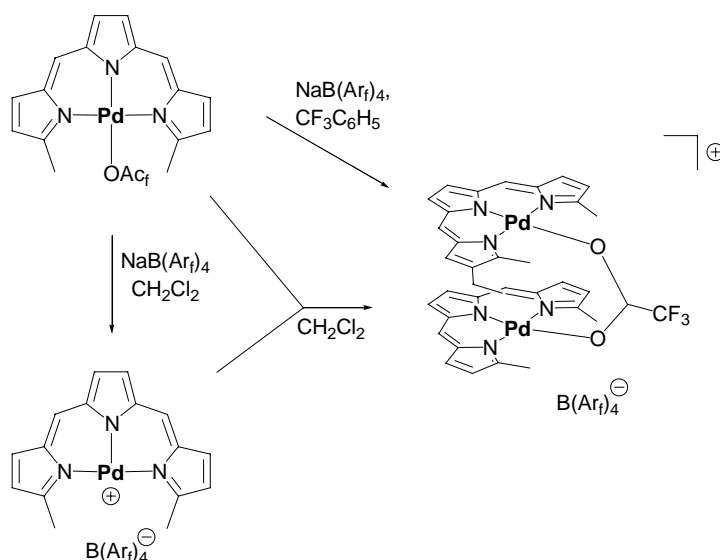
scheme S5.

The strain energy stored in the Pd(II) tripyrrins was found to support the dissociation of the fourth ligand, yielding the coordinatively and electronically unsaturated 14 VE complex shown in scheme S6. In order to stabilise this highly reactive species the use of a weakly coordinating anion is of vital importance, and the well-known tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate [B(Ar_F)₄] was found to be sufficiently stable to fulfil this task. The preparation of this 14 VE cationic complex and studies towards its reactivity are the topic of chapter 4.



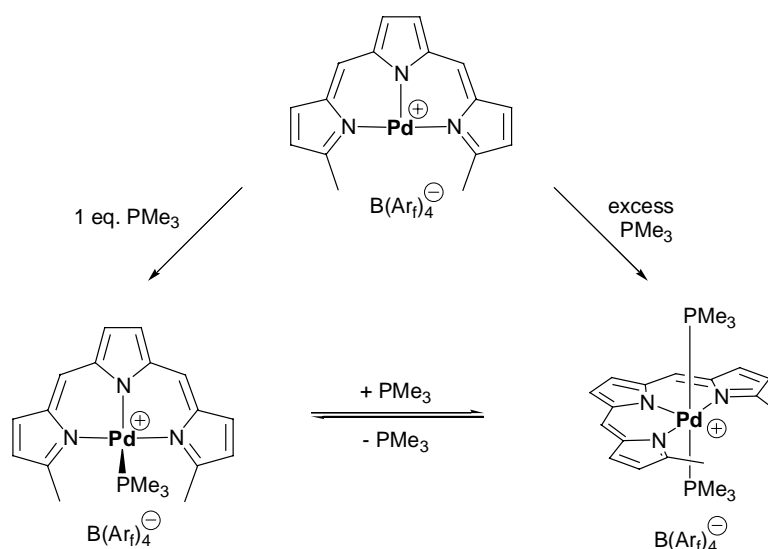
scheme S6.

As expected, the coordinatively and electronically unsaturated Pd(II) complex proves to be very reactive and binds tenaciously to a variety of different donor ligands. As a special case, the reaction of the cation with one equivalent of the tripyrriinatopalladium trifluoroacetate complex yields a dinuclear species, in which two cationic TrpyPd fragments are connected via one trifluoroacetato ligand (scheme S7).



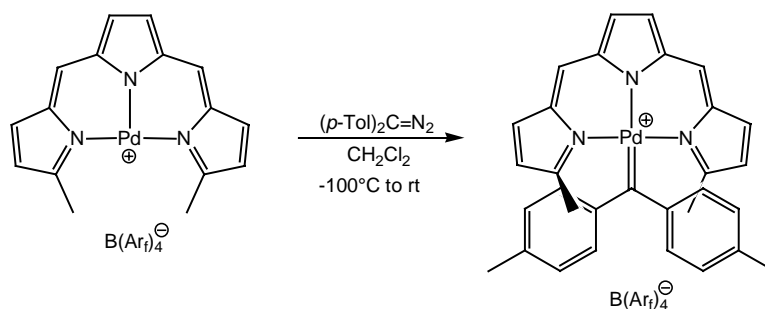
scheme S7.

The majority of the attempted addition reactions leads to a decomposition of the starting complex. Trialkylphosphanes, however, are able to stabilise cationic tetracoordinated species. While usually only four coordinate PdN₃P compounds are obtained, the action of trimethylphosphane is different. As shown in scheme S8 pentacoordinate Pd(II) complexes are formed in the presence of excess PMe₃. These species, which could be structurally characterised in this thesis, were found to be in a slow equilibrium with the respective mono PMe₃ adducts.



scheme S8.

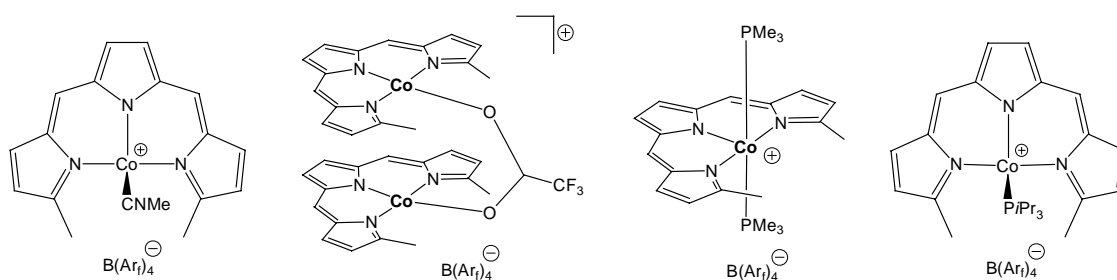
The unusual reactivity of the tripyrrinatopalladium cation is particularly well visible in its reactions towards diazoalkanes. When treated with the sterically demanding diaryldiazomethane, the first carbene palladium(II) complexes of non heteroatom stabilised carbene ligands were prepared and found to exist as stable compounds at room temperature (scheme S9).



scheme S9.

With the pentacoordinate bis(trimethylphosphane) complex and the di(*p*-tolylmethylidene) complex two unusual or, as for the carbene, hitherto unknown coordination compounds could be obtained and structurally characterised. The species shown in schemes S6, S8 and S9 can be regarded as structural models for transition states of important Pd catalysed reactions (methane activation, Heck-, Stille-, Nakanishi coupling, cyclopropanation), and the structural and spectroscopic details obtained can shed new light on some recent mechanistic discussions.

Chapter 5 finally describes a preparative entry into the chemistry of cationic cobalt(II)- and zinc(II) tripyrrins. The reactivity and stability of the tripyrrinatocobalt(II) cation is reminiscent of the respective species in the palladium(II) series and allows the preparation and isolation of cationic phosphane- and isonitrile complexes (scheme S10). For zinc(II) as the metal a related tricoordinate cation could be isolated and investigated by nmr spectroscopy. First attempts to bind phosphane donors to this Zn(II) cation, however, resulted in decomposition only.



scheme S10.

EXPERIMENTALTEIL

1. Allgemeine Angaben

Alle Versuche wurden, sofern nicht anders angegeben, in Standard-Glasapparaturen oder mit *Schlenktechnik*^[118] unter nachgereinigtem Argon durchgeführt. Die Aufbewahrung luft- und wasserempfindlicher Reagenzien sowie deren Einwaage erfolgte in einer Glovebox unter Argon. Die *Lösungsmittel* wurden nach Standardmethoden getrocknet und mit Argon gesättigt aufbewahrt. Sofern notwendig wurde vor Gebrauch frisch unter Schutzgas destilliert. Die eingesetzten Reagenzien und Edukte sind zum Teil kommerziell erhältlich und wurden von Aldrich, Strem, ABCR oder Merck erworben. Gleiches gilt für die verwendeten Materialien für die Chromatographie. Edukte und Reagenzien, die nach Literaturprozeduren dargestellt wurden, sind im Text durch ein Zitat kenntlich gemacht.

1.1. Spektroskopische Methoden

Die verwendeten spektroskopischen und analytischen Methoden stellen im allgemeinen Standardprozeduren dar, so daß hier nur die jeweils herangezogenen Geräte kurz aufgelistet werden. Spezielle Methoden oder Versuchsaufbauten sind dem Fließtext im Hauptteil der Arbeit zu entnehmen.

NMR-spektroskopische Untersuchungen (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , 2D-, VT-Methoden) wurden an AMX 400, DRX 300 und AC 200 NMR-Spektrometern der Firma Bruker durchgeführt.

Die Meßtemperatur betrug, wenn nicht anders angegeben, 298 K. Alle im folgenden aufgeführten ^{19}F -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren sind Protonen-Breitband-entkoppelt. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ in ppm bezieht sich auf TMS (^1H , ^{13}C), CFCl_3 (^{19}F) und 85% H_3PO_4 (^{31}P). Dabei werden im ^1H -NMR-Spektrum die Restprotonensignale der entsprechenden deuterierten Lösungsmittel (CD_2Cl_2 : 5.32 ppm, C_6D_6 : 7.15 ppm, CDCl_3 : 7.25 ppm, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$: 11.5 ppm) und im ^{13}C -NMR-Spektrum die Signale der deuterierten

Lösungsmittel (CD₂Cl₂: 53.8 ppm, C₆D₆: 128.0 ppm, CDCl₃: 77.0 ppm, CF₃CO₂D: 116.6 ppm bzw. 164.2 ppm) als Referenz verwendet.

Zur Beschreibung der Signalformen werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, v = virtuelles Spinsystem, m = Multipllett, br = verbreitertes Signal.

Die virtuelle Kopplungskonstante N wird beschrieben durch: $N = {}^3J_{\text{PH}} + {}^5J_{\text{PH}}$ im ¹H-NMR-Spektrum bzw. $N = {}^1J_{\text{PC}} + {}^3J_{\text{PC}}$ im ¹³C-NMR-Spektrum.

Massenspektren wurden nach einer der Methoden EI, CI oder FAB an einem Gerät Finnigan 90 MAT am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg bestimmt. *GC/MS-Analysen* wurden an einem Gerät G1800A GCD-System von Hewlett Packard (GC-Säule: HP 5 Kapillarsäule, Länge 50 m, massenselektiver Detektor) durchgeführt. Die angegebenen m/z-Werte beziehen sich immer auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit. Das Isotopenmuster der angegebenen charakteristischen Signale steht jeweils im Einklang mit deren natürlichen Isotopenverteilung.

IR-Spektren wurden an einem FTIR-Spektrometer Bruker Vector 22 gemessen.

UV/Vis-Spektren bis 800 nm konnten an einem Spektrophotometer Hitachi U-3200 erhalten werden.

1.2. Analytische Methoden

Schmelzpunkte wurden mittels DTA an einem Gerät Thermoanalyzer DuPont 9000 erhalten.

Elementaranalysen (C, H, N, S) wurden im Mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg bestimmt.

Die *Einkristall-Röntgenstrukturanalysen* wurden an einem *Enraf-Nonius CAD4 Vierkreisdiffraktometer* mit monochromatischer Mo-K_α-Strahlung (Wellenlänge 0.71073 Å), an einem *IPDS* der Firma *Stoe* oder an einem *Bruker Smart Apex* mit D8-Goniometer durchgeführt und mit Hilfe der Programmpakete „*SHELXS*, Program for Structure determination“^[119] und „*SHELXL*, Program for Crystal Structure Refinement“^[120] verfeinert.

1.3. Chromatographie und Dünnschichtchromatographie

Sämtliche in dieser Arbeit beschriebenen Tripyrrinatometall-Komplexe weisen in Lösung eine intensiv grüne Färbung auf. Zur chromatographischen Trennung und Reinigung wurde als stationäre Phase entweder Kieselgel 60 (Säulenchromatographie) oder Kieselgel 60PF gipshaltig der Firma Merck verwendet. Es wurde immer die grüne Fraktion gesammelt.

Aufgrund der grünen Farbe der Tripyrrinatometall-Komplexe können die Reaktionen mittels Dünnschichtchromatographie (DC) verfolgt werden.

1.4. Allgemeines

Der Experimentalteil ist entsprechend den Kapiteln 1-5 unterteilt. Jeder Abschnitt besitzt eine Allgemeine Arbeitsvorschrift, in der eine in dem jeweiligen Kapitel häufig verwendete Reaktion beschrieben wird. Die Formulierung „analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift“ bezieht sich immer auf diejenige des entsprechenden Kapitels.

2. Beschreibung der Versuche

2.1. Kapitel 1

Darstellung der Tripyrrine 1-5 als Bis(hydrotrifluoracetate) - Allgemeine Arbeitsvorschrift

Ein Äquivalent des 2,5-Diformylpyrrols **XLIVa** oder **XLIVb** und 2 Äquivalente des Pyrrols **XXIX**, **XXXVa**, oder **XXXVb** werden in 50 ml Trifluoressigsäure unter Inertgasatmosphäre für mehrere Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der roten Lösung entfernt man das Solvens im Vakuum und erhält einen grünen Farblack, der direkt weiter umgesetzt wird. Die Tripyrrine sind in Trifluoressigsäure unter Argon über mehrere Wochen lagerbar.

1. Versuch zur Darstellung von 3,4-Dichlor-2,5-diformylpyrrol

1.01 g (10.6 mmol) 2,5-Dimethylpyrrol werden unter einer Argonatmosphäre in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und tropfenweise mit 5.12 ml (63.7 mmol) SO_2Cl_2 versetzt. Anschließend wird die Mischung bei RT gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach Entfernen von flüchtigen Bestandteilen im Vakuum wird der gelbliche Rückstand in 20 ml EtOH aufgenommen und für 2 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Eine NMR-spektroskopische und dünnschichtchromatographische Analyse des Rückstands zeigt ein Produktgemisch, das neben einer nicht identifizierten Komponente Signale für ein 2,5-Diethoxycarbonylpyrrol aufweist.

2. Darstellung von 2,3,4,13,14,15-Hexamethyltripyrin als Bis(hydrotrifluoracetat) (1)

Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 104 mg (1.14 mmol) 2,5-Diformylpyrrol und 250 mg (2.28 mmol) 2,3,4-Trimethylpyrrol erhält man nach 18 h 2,3,4,13,14,15-Hexamethyltripyrin (1) als grünen Farblack.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, 295 K): 1.89 (s, 6H, $2\times\text{CH}_3$), 2.13 (s, 6H, $2\times\text{CH}_3$), 2.44 (s, 6H, $2\times\text{CH}_3$), 7.19, 7.31 (jeweils s, 4H, $2\times\text{meso-H}$, $2\times\beta\text{-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, 295 K): 9.3, 10.7, 15.2, 124.2, 126.0, 135.5, 136.4, 140.0, 152.7, 176.4.

3. Darstellung von 3,14-Diethyl-2,4,13,15-tetramethyltripyrin als Bis(hydrotrifluoracetat) (2)

Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 686 mg (5.57 mmol) 2,5-Diformylpyrrol und 1.37 g (11.2 mmol) 3-Ethyl-2,4-dimethylpyrrol erhält man nach 16 h 3,14-Diethyl-2,4,13,15-tetramethyltripyrin (2) als grünen Farblack.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, 295 K): 0.98 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.19 (s, 6H, $2\times\text{CH}_3$), 2.39 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.50 (s, 6H, $2\times\text{CH}_3$), 7.22, 7.35 (jeweils s, 4H, $2\times\text{meso-H}$, $2\times\beta\text{-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, 295 K): 10.8, 14.0, 15.4, 19.0, 124.7, 126.5, 136.9, 140.4, 141.7, 152.7, 176.4.

4. Darstellung von 3,4,13,14-Tetraethyl-2,15-dimethyltripyrin als Bis(hydrotrifluoracetat) (3)

Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 0.99 g (8.00 mmol) 2,5-Diformylpyrrol und 2.20 g (16.0 mmol) 3,4-Diethyl-2-methylpyrrol erhält man nach 10 h 3,4,13,14-Tetraethyl-2,15-dimethyltripyrin (3) als grünen Farblack.

¹H-NMR (CF₃CO₂D, 295 K): 1.06 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 1.14 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.46 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.56 (s, 6H, 2×terminal CH₃), 2.66 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 7.28, 7.40 (jeweils s, 4H, 2×*meso*-H, 2×β-H).

¹³C-NMR (CF₃CO₂D, 295 K): 14.7, 15.4, 17.1, 19.0, 20.1, 124.6, 126.6, 137.0, 139.5, 141.1, 158.7, 176.6.

5. Darstellung von 8,9-Diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrin als Bis(hydrotrifluoracetat) (4)

Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 455 mg (2.54 mmol) 3,4-Diethyl-2,5-diformylpyrrol und 554 mg (5.08 mmol) 2,3,4-Trimethylpyrrol erhält man nach 16 h 8,9-Diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrin (**4**) als grünen Farblack.

¹H-NMR (CF₃CO₂D, 295 K): 1.06 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 1.93 (s, 6H, 2×CH₃), 2.19 (s, 6H, 2×CH₃), 2.47 (s, 6H, 2×CH₃), 2.60 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 7.31 (s, 2H, 2×*meso*-H).

¹³C-NMR (CF₃CO₂D, 295 K): 9.3, 10.7, 15.3, 17.0, 19.4, 121.9, 135.3, 137.3, 139.1, 146.3, 151.7, 174.8.

6. Darstellung von 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrin als Bis(hydrotrifluoracetat) (5)

Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 597 mg (3.33 mmol) 3,4-Diethyl-2,5-diformylpyrrol und 913 mg (6.66 mmol) 3,4-Diethyl-2-methylpyrrol erhält man nach 6 h 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrin (**5**) als grünen Farblack.

¹H-NMR (CF₃CO₂D, 295 K): 1.01 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 1.07 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 1.12 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.41 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.50 [s(br), 6H, 2×terminal CH₃], 2.62 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.64 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 7.32 (s, 2H, 2×*meso*-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, 295 K): 12.9, 13.6, 16.0, 16.1, 17.7, 18.3, 18.8, 120.8, 136.3, 137.0, 139.1, 144.9, 155.8, 173.4.

HRMS (EI, 70 eV): ber.: 419.33047, gef.: 419.33031, $\Delta = 0.16$ mmu [$\text{M}-2\times\text{CF}_3\text{CO}_2$] $^+$.

UV/Vis ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$; λ [nm]): 270 (ϵ_{rel} 0.06), 339 (0.18), 564 sh (0.19), 595 (0.28).

7. Versuch zur Darstellung von 8,9-Diethyl-3,4,13,14-tetramethyltripyrin als Bis(hydrotrifluoracetat)

In einem NMR-Röhrchen mit J-Young-Hahn wurden entsprechend der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 18.0 mg (0.10 mmol) 3,4-Diethyl-2,5-diformylpyrrol und 24.6 mg (0.20 mmol) 3,4-Diethylpyrrol in 0.5 ml d-Trifluoressigsäure gelöst und auf 60°C erhitzt. Die NMR-spektroskopische Analyse der rotvioletten Lösung wies ein komplexes Produktgemisch auf, dessen Komponenten nicht eindeutig identifiziert werden konnten.

2.2. Kapitel 2

Darstellung der Trifluoracetato-(tripyrinato)metall(II)-Komplexe 6-15 - Allgemeine Arbeitsvorschrift

Tripyrin als Bis(hydrotrifluoracetat) **1-5** (Rohprodukt) wird unter Inertgasatmosphäre mit einer methanolischen Lösung (50 ml) von 1 Äquivalent Metall(II)acetat und 3 Äquivalenten NaOAc behandelt, wobei spontane Grünfärbung eintritt. Nach 10 minütigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird erschöpfend mit CH_2Cl_2 extrahiert, filtriert und das Filtrat erneut eingeeengt. Radialchromatographische Reinigung an Silicagel mit CH_2Cl_2 liefert die Titelverbindungen **6-15** in der intensiv grünen Bande. Nach Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan resultieren violette Kristalle.

8. Darstellung von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) (6)

Die Synthese von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) (6) erfolgt analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift, ausgehend von 0.99 mmol 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrin (5), 249 mg (0.99 mmol) $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 243 mg (2.96 mmol) NaOAc in 50 ml MeOH. Die Verfolgung der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie zeigt nach 15 min zwei grüne Banden, erst nach 45 min erscheint nur eine Bande. Nach der chromatographischen Reinigung an Silicagel mit CH_2Cl_2 unter Argon isoliert man 6 als violette Kristalle.

Ausbeute: 262 mg (45%)

Schmelzpunkt: 128°C

$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{Co}$ (588.58)	Ber.: C 61.22	H 6.51	N 7.14
	Gef.: C 60.71	H 6.54	N 6.78

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): -0.42 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.41 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 10.83 (s, 2H, $2 \times \text{meso-H}$), 13.24 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.32 und 17.53 (jeweils s, jeweils 2H, $2 \times \text{H}_a$ und $2 \times \text{H}_b$), 21.40 und 23.41 (jeweils s, jeweils 2H, $2 \times \text{H}_a$ und $2 \times \text{H}_b$), 32.97 [s(br), 6H, $2 \times \text{terminal CH}_3$], 49.56 und 55.93 (jeweils s, jeweils 2H, $2 \times \text{H}_a$ und $2 \times \text{H}_b$).

MS (EI, 70 eV): 474.1 [$\text{M-CF}_3\text{CO}_2$] $^+$.

9. Darstellung von Trifluoracetato-(8,9-diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrinato)kobalt(II) (7)

Die Synthese von Trifluoracetato-(8,9-diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrinato)kobalt(II) (7) erfolgt analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift, ausgehend von 1.43 mmol 8,9-Diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrin als Bis(hydrotrifluoracetat) (4), 253 mg (1.43 mmol) $\text{Co}(\text{OAc})_2$ und 351 mg (4.29 mmol) NaOAc in 50 ml MeOH. Nach der chromatographischen Reinigung an Silicagel mit CH_2Cl_2 unter Argon isoliert man 7 als violette Kristalle.

Ausbeute: 168 mg (22%)

Schmelzpunkt: 103°C

 $C_{26}H_{30}CoF_3N_3O_2$ (532.5)

Ber.: C 58.65

H 5.68

N 7.89

Gef.: C 57.94

H 5.74

N 7.77

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): -1.57 (s, 6H, 2 \times CH₃), 8.12 (s, 6H, 2 \times CH₃), 20.53 [s(br), 2H, 2 \times meso-H], 21.88 (s, 4H, 2 \times CH₂CH₃), 35.56 [s(br), 6H, 2 \times terminal CH₃], 83.17 (s, 6H, 2 \times CH₃).

10. Darstellung von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(II) (8)

Die Synthese von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(II) (8) erfolgt analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift, ausgehend von 0.99 mmol 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrin (5), 198 mg (0.99 mmol) Cu(OAc)₂·H₂O und 244 mg (2.98 mmol) NaOAc in 50 ml MeOH. Nach der Aufarbeitung isoliert man 8 als violette Kristalle.

Ausbeute: 235 mg (40%)

Schmelzpunkt: 100°C

 $C_{30}H_{38}F_3N_3O_2Cu$ (593.19)

Ber.: C 60.74

H 6.46

N 7.08

Gef.: C 60.78

H 6.25

N 7.09

MS (EI, 70 eV): 479.2 [M-CF₃CO₂]⁺.

11. Kristallstrukturanalyse von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(II) (8)

Summenformel: $C_{30}H_{38}CuF_3N_3O_2$

Molekulargewicht: 593.17

Kristallgröße: 0.40 x 0.12 x 0.12 mm

Zellkonstanten:	mit 7853 Reflexen, $2.46 < \theta < 27.94^\circ$		
	$a = 12.1755(6) \text{ \AA}$		
	$b = 11.3665(6) \text{ \AA}$	$\beta = 96.7500(10)^\circ$	
	$c = 21.6361(12) \text{ \AA}$		
	$V = 2973.5(3) \text{ \AA}^3$		
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/n$ (No. 14), $Z = 4$		
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.325 \text{ gcm}^{-3}$		
Absorption:	$\mu = 0.784 \text{ mm}^{-1}$		
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 50.00^\circ$, 28024 Reflexe gemessen, 5225 unabhängig [R(int) = 0.0380], 4797 beobachtet [I > 2 σ (I)]		
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)		
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)		
Verfeinerung:	360 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)		
Reflex/Parameter-Verhältnis:	14.51		
R-Werte für [I > 2 σ (I)]:	$R_1 = 0.0474$	$wR_2 = 0.1084$	
R indices (all data):	$R_1 = 0.0525$	$wR_2 = 0.1112$	
Restelektronendichte:	$+0.456/-0.320 \text{ e\AA}^{-3}$		

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **8**.

	x	y	z	U(eq)
Cu	7260(1)	4420(1)	5275(1)	26(1)
N(1)	8229(2)	5564(2)	5761(1)	26(1)
N(2)	7712(2)	4939(2)	4490(1)	26(1)
N(3)	5877(2)	3705(2)	4869(1)	29(1)
O(1)	7312(2)	3269(2)	5965(1)	32(1)
O(2)	8294(2)	2115(2)	5408(1)	59(1)
F(1)	8185(2)	1708(2)	6886(1)	77(1)
F(2)	6643(2)	1177(2)	6423(1)	70(1)
F(3)	8104(2)	358(2)	6195(1)	86(1)
C(1)	8321(2)	5816(2)	6369(1)	27(1)
C(2)	9219(2)	6607(2)	6543(1)	26(1)
C(3)	9698(2)	6852(2)	6019(1)	26(1)
C(4)	9070(2)	6207(2)	5518(1)	24(1)

C(5)	9222(2)	6236(2)	4905(1)	24(1)
C(6)	8577(2)	5662(2)	4407(1)	25(1)
C(7)	8729(2)	5720(2)	3764(1)	26(1)
C(8)	7937(2)	4994(2)	3457(1)	26(1)
C(9)	7310(2)	4522(2)	3914(1)	26(1)
C(10)	6396(2)	3762(2)	3813(1)	29(1)
C(11)	5733(2)	3381(2)	4238(1)	29(1)
C(12)	4742(2)	2677(3)	4122(1)	33(1)
C(13)	4293(2)	2610(3)	4669(1)	33(1)
C(14)	5024(2)	3264(2)	5121(1)	30(1)
C(15)	7567(3)	5321(3)	6797(1)	36(1)
C(16)	9545(2)	7069(2)	7191(1)	31(1)
C(17)	8919(3)	8171(3)	7343(1)	41(1)
C(18)	10648(2)	7646(2)	5941(1)	29(1)
C(19)	10300(3)	8876(3)	5714(2)	44(1)
C(20)	9554(2)	6474(3)	3491(1)	35(1)
C(21)	9170(3)	7740(3)	3404(2)	72(1)
C(22)	7749(3)	4741(3)	2769(1)	33(1)
C(23)	6920(4)	5558(3)	2416(2)	62(1)
C(24)	4342(3)	2116(3)	3510(1)	41(1)
C(25)	5016(3)	1042(3)	3371(2)	51(1)
C(26)	3267(2)	1977(3)	4810(2)	40(1)
C(27)	3506(3)	786(3)	5116(2)	64(1)
C(28)	4847(2)	3452(3)	5782(1)	37(1)
C(29)	7788(2)	2333(3)	5840(1)	30(1)
C(30)	7681(3)	1375(3)	6329(2)	44(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **8**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu	30(1)	27(1)	21(1)	1(1)	4(1)	-2(1)
N(1)	32(1)	27(1)	22(1)	0(1)	6(1)	-3(1)
N(2)	29(1)	28(1)	21(1)	3(1)	4(1)	2(1)
N(3)	28(1)	30(1)	28(1)	1(1)	4(1)	0(1)
O(1)	39(1)	30(1)	27(1)	4(1)	5(1)	-1(1)
O(2)	78(2)	58(2)	50(1)	9(1)	40(1)	12(1)
F(1)	91(2)	98(2)	41(1)	32(1)	5(1)	-5(1)
F(2)	57(1)	60(1)	99(2)	32(1)	36(1)	-6(1)
F(3)	120(2)	48(1)	99(2)	29(1)	52(2)	42(1)
C(1)	32(2)	25(1)	24(1)	1(1)	6(1)	4(1)
C(2)	30(1)	25(1)	22(1)	1(1)	5(1)	5(1)
C(3)	26(1)	26(1)	25(1)	2(1)	3(1)	7(1)
C(4)	24(1)	24(1)	24(1)	2(1)	4(1)	4(1)
C(5)	23(1)	26(1)	24(1)	4(1)	5(1)	3(1)
C(6)	26(1)	25(1)	24(1)	3(1)	5(1)	5(1)
C(7)	28(1)	27(1)	23(1)	3(1)	4(1)	7(1)
C(8)	30(2)	28(1)	21(1)	4(1)	3(1)	8(1)
C(9)	31(2)	26(1)	20(1)	-1(1)	4(1)	4(1)
C(10)	32(2)	28(1)	24(1)	-4(1)	0(1)	5(1)
C(11)	28(2)	29(1)	27(1)	0(1)	-1(1)	2(1)
C(12)	30(2)	32(2)	35(2)	1(1)	0(1)	2(1)
C(13)	27(2)	34(2)	38(2)	4(1)	3(1)	3(1)
C(14)	26(1)	31(2)	34(2)	3(1)	3(1)	8(1)
C(15)	47(2)	38(2)	26(1)	-3(1)	14(1)	-10(1)
C(16)	36(2)	32(2)	23(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
C(17)	49(2)	41(2)	33(2)	-11(1)	5(1)	5(2)
C(18)	29(2)	35(2)	24(1)	-5(1)	6(1)	-2(1)

C(19)	46(2)	35(2)	54(2)	3(2)	12(2)	-4(2)
C(20)	37(2)	47(2)	20(1)	5(1)	6(1)	-4(1)
C(21)	56(2)	57(2)	102(3)	44(2)	3(2)	-9(2)
C(22)	41(2)	37(2)	22(1)	1(1)	4(1)	2(1)
C(23)	79(3)	66(3)	36(2)	5(2)	-15(2)	17(2)
C(24)	37(2)	49(2)	35(2)	-1(1)	-3(1)	-14(2)
C(25)	66(2)	48(2)	41(2)	-11(2)	10(2)	-14(2)
C(26)	29(2)	43(2)	48(2)	2(1)	5(1)	-1(1)
C(27)	47(2)	59(2)	86(3)	26(2)	10(2)	-8(2)
C(28)	32(2)	44(2)	36(2)	1(1)	12(1)	4(1)
C(29)	28(2)	35(2)	29(1)	2(1)	6(1)	-2(1)
C(30)	47(2)	39(2)	49(2)	14(2)	19(2)	9(2)

12. Darstellung von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) (9)

Die Synthese von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) (9) erfolgt analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift, ausgehend von 2.87 mmol 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrin (5), 630 mg (2.87 mmol) Zn(OAc)₂·2H₂O und 706 mg (8.61 mmol) NaOAc in 50 ml MeOH. Nach der Aufarbeitung isoliert man 9 als violette Kristalle.

Ausbeute: 1.02 g (60%)

Schmelzpunkt: 167°C

C₃₀H₃₈F₃N₃O₂Zn (595.04) Ber.: C 60.56 H 6.44 N 7.06

Gef.: C 61.14 H 6.43 N 7.12

¹H-NMR (CDCl₃, 295 K): 1.07 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 1.16, 1.17 (jeweils t, 12H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, überlagernde Signale, 4×CH₂CH₃), 2.39 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.57 (q, 8H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4×CH₂CH₃), 2.63 (s, 6H, 2×terminal CH₃), 6.83 (s, 2H, 2×meso-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 295 K): 14.7, 16.9, 17.2, 17.4, 17.6, 17.8, 18.2, 116.5 (q, ¹J_{CF} = 290.3 Hz, CF₃CO₂), 119.8, 134.9, 138.6, 143.1, 143.4, 149.6, 161.9 (q, ²J_{CF} = 35.3 Hz, CF₃CO₂), 171.3.

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 295 K): -75.2.

MS (CI⁺): 480 [M-CF₃CO₂]⁺.

13. Kristallstrukturanalyse von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)zink(II) (9)

Summenformel:	$C_{30}H_{38}F_3N_3O_2Zn$	
Molekulargewicht:	595.00	
Kristallgröße:	0.2 x 0.2 x 0.1 mm	
Zellkonstanten:	mit 25 Reflexen, $10 < \theta < 15^\circ$	
	$a = 10.223(2) \text{ \AA}$	
	$b = 23.771(5) \text{ \AA} \quad \beta = 92.77(3)^\circ$	
	$c = 12.097(2) \text{ \AA}$	
	$V = 2936.3(10) \text{ \AA}^3$	
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/n$ (No. 14), $Z = 4$	
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.346 \text{ gcm}^{-3}$	
Absorption:	$\mu = 0.886 \text{ mm}^{-1}$	
Messung:	T = 193(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 21.00^\circ$, 3659 Reflexe gemessen, 3152 unabhängig [$R(\text{int}) = 0.0749$], 1791 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und semiempirische Absorptions-Korrektur	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	387 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	8.15	
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0723$	$wR_2 = 0.1558$
R indices (all data):	$R_1 = 0.1483$	$wR_2 = 0.1804$
Restelektronendichte:	$+0.374/-0.486 \text{ e\AA}^{-3}$	

Die CF_3 -Gruppe des Trifluoracetatliganden (C30, F1-F3) ist rotationsfehlgeordnet und konnte mit Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) und die Atomabstände (SADI) frei verfeinert werden (Besetzungsfaktoren F1-F3 : F1'-F3' = 60 : 40). Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **9**.

	x	y	z	U(eq)
Zn	8116(1)	56(1)	2823(1)	36(1)
N(1)	9367(6)	480(3)	3804(6)	29(2)
N(2)	9491(7)	-208(3)	1879(6)	34(2)
N(3)	7145(7)	-669(3)	2753(6)	35(2)
F(1)	5220(20)	1084(9)	759(14)	118(5)
F(2)	6060(30)	1783(9)	1610(20)	131(6)
F(3)	4099(13)	1422(11)	1870(30)	125(5)
F(1')	5063(14)	1764(6)	2429(13)	120(4)
F(2')	4171(12)	1119(7)	1522(17)	128(5)
F(3')	6042(18)	1557(7)	1005(15)	138(5)
O(1)	6941(7)	623(3)	2107(7)	56(2)
O(2)	5823(10)	854(4)	3470(9)	115(4)
C(1)	8165(9)	591(4)	5478(8)	46(3)
C(2)	9278(9)	741(4)	4765(9)	40(3)
C(3)	10305(8)	1136(4)	5015(9)	37(3)
C(4)	11097(8)	1111(4)	4151(8)	34(2)
C(5)	10558(8)	697(4)	3368(8)	35(2)
C(6)	11101(8)	502(4)	2445(8)	36(2)
C(7)	10667(8)	52(4)	1755(7)	35(2)
C(8)	11407(9)	-243(4)	952(8)	35(2)
C(9)	10618(8)	-688(4)	616(8)	36(2)
C(10)	9463(8)	-666(4)	1211(7)	34(2)
C(11)	8414(9)	-1058(4)	1212(8)	38(3)
C(12)	7399(8)	-1072(4)	1906(8)	35(2)
C(13)	6421(9)	-1514(4)	1952(8)	39(3)
C(14)	5643(8)	-1370(4)	2776(8)	36(2)
C(15)	6100(9)	-856(4)	3269(9)	38(3)
C(16)	5546(8)	-526(4)	4162(8)	45(3)
C(17)	10428(9)	1468(4)	6036(8)	41(3)
C(18)	9522(10)	1976(5)	6062(10)	67(3)
C(19)	12282(9)	1453(4)	3969(8)	46(3)
C(20)	12035(10)	1968(4)	3241(11)	75(4)
C(21)	12733(7)	-78(5)	596(8)	47(3)
C(22)	13833(9)	-292(5)	1376(9)	62(3)
C(23)	10972(9)	-1164(4)	-143(8)	39(3)
C(24)	11597(10)	-1669(4)	421(10)	64(3)
C(25)	6353(9)	-2024(4)	1263(8)	46(3)
C(26)	7083(12)	-2519(5)	1776(11)	84(4)
C(27)	4444(8)	-1686(4)	3150(8)	41(3)
C(28)	4679(10)	-2033(5)	4196(10)	70(4)
C(29)	6245(12)	852(5)	2560(9)	43(3)
C(30)	5407(13)	1295(6)	1829(13)	112(4)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **9**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn	30(1)	35(1)	43(1)	-4(1)	6(1)	-1(1)
N(1)	34(4)	28(5)	27(5)	-6(4)	7(4)	6(4)
N(2)	29(4)	36(5)	37(5)	-7(4)	3(4)	0(4)
N(3)	32(5)	35(5)	37(5)	2(4)	6(4)	2(4)

F(1)	116(11)	107(11)	129(11)	10(9)	-6(9)	21(9)
F(2)	141(10)	108(11)	144(14)	10(10)	20(11)	-8(9)
F(3)	111(7)	113(13)	151(13)	-1(11)	4(9)	13(8)
F(1')	116(9)	91(8)	154(11)	-5(7)	11(8)	11(7)
F(2')	116(8)	113(11)	153(12)	-6(9)	-11(8)	10(7)
F(3')	141(9)	122(11)	152(12)	27(8)	29(9)	26(8)
O(1)	53(5)	54(5)	62(6)	5(5)	3(4)	9(4)
O(2)	135(9)	110(8)	103(9)	16(7)	44(7)	39(7)
C(1)	48(6)	51(7)	39(7)	-5(6)	5(5)	2(5)
C(2)	38(6)	29(6)	54(8)	2(6)	5(5)	7(5)
C(3)	43(7)	25(6)	41(6)	-9(6)	-5(6)	2(5)
C(4)	32(6)	35(6)	34(6)	-1(5)	-4(5)	1(5)
C(5)	26(5)	37(6)	42(7)	-1(6)	-1(5)	7(5)
C(6)	29(5)	37(6)	41(7)	8(6)	1(5)	2(5)
C(7)	34(6)	31(6)	39(6)	4(6)	0(5)	3(5)
C(8)	35(6)	32(6)	39(6)	9(5)	-8(5)	1(5)
C(9)	34(6)	35(6)	39(6)	9(5)	10(5)	6(5)
C(10)	37(6)	38(6)	26(6)	3(5)	-2(5)	6(5)
C(11)	45(6)	30(6)	37(7)	-6(5)	-10(5)	-6(5)
C(12)	26(5)	34(6)	46(7)	5(5)	2(5)	4(5)
C(13)	42(6)	35(6)	41(7)	5(5)	7(5)	8(5)
C(14)	29(5)	31(6)	48(7)	-5(5)	-2(5)	-11(5)
C(15)	33(6)	34(6)	48(8)	3(6)	-5(6)	2(5)
C(16)	34(6)	46(7)	54(7)	-14(6)	7(5)	2(5)
C(17)	38(6)	35(6)	50(7)	-8(6)	-4(5)	0(5)
C(18)	75(8)	64(8)	60(8)	-13(7)	-1(7)	8(7)
C(19)	37(6)	49(7)	52(7)	-19(6)	4(5)	-14(5)
C(20)	67(8)	39(7)	119(12)	15(8)	18(8)	1(6)
C(21)	29(5)	60(7)	51(6)	8(6)	8(5)	6(6)
C(22)	34(6)	77(8)	76(9)	6(7)	1(6)	3(6)
C(23)	33(6)	41(6)	45(7)	4(5)	12(5)	-6(5)
C(24)	60(7)	55(8)	76(9)	-5(7)	1(7)	6(6)
C(25)	42(6)	55(7)	43(7)	-13(6)	17(5)	-4(5)
C(26)	111(10)	55(8)	88(11)	-9(7)	3(8)	31(8)
C(27)	33(6)	33(6)	55(7)	3(5)	1(5)	-8(5)
C(28)	54(7)	78(9)	78(9)	35(8)	4(6)	-21(6)
C(29)	70(9)	34(7)	28(7)	-4(6)	34(6)	-26(6)
C(30)	107(7)	92(8)	136(10)	-1(7)	14(7)	9(6)

14. Darstellung von Trifluoracetato-(8,9-diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrinato)zink(II) (10)

Die Synthese von Trifluoracetato-(8,9-diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrinato)zink(II) (10) erfolgt analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift, ausgehend von 1.43 mmol 8,9-Diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrin (4), 314 mg (1.43 mmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 352 mg (4.29 mmol) NaOAc in 50 ml MeOH. Nach der Aufarbeitung isoliert man 10 als violette Kristalle.

Ausbeute: 129 mg (17%)

Schmelzpunkt: 104°C (Zers.)

$C_{26}H_{30}F_3N_3O_2Zn$ (538.90)	Ber.:	C 57.95	H 5.61	N 7.80
	Gef.:	C 58.72	H 5.94	N 7.66

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.20 (t, 6H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 1.98 (s, 6H, $2 \times CH_3$), 2.19 (s, 6H, $2 \times CH_3$), 2.60 (s, 6H, $2 \times CH_3$), 2.63 (q, 6H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 6.90 (s, 2H, $2 \times meso$ -H).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): 9.9, 10.4, 17.3, 17.8, 17.9, 120.0, 130.2, 139.1, 143.0, 144.3, 144.9, 172.4.

^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): -75.1.

MS (EI, 70 eV): 423.2 $[M-CF_3CO_2]^{+}$.

15. Kristallstrukturanalyse von Trifluoracetato-(8,9-diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrinato)zink(II) (10)

Summenformel:	$C_{26}H_{30}F_3N_3O_2Zn$
Molekulargewicht:	538.90
Kristallgröße:	0.55 x 0.45 x 0.17 mm
Zellkonstanten:	mit 6471 Reflexen, $2.247 < \theta < 27.627^\circ$ $a = 9.2979(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 96.4430(10)^\circ$ $b = 12.0781(11) \text{ \AA}$ $\beta = 97.881(2)^\circ$ $c = 12.4277(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 107.565(1)^\circ$ $V = 1300.5(2) \text{ \AA}^3$
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 2
Dichte:	$d_{ber.} = 1.376 \text{ gcm}^{-3}$
Absorption:	$\mu = 0.993 \text{ mm}^{-1}$
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\max) = 52.74^\circ$, 27671 Reflexe gemessen, 5300 unabhängig [R(int) = 0.0252], 4927 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)
Verfeinerung:	360 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)

Reflex/Parameter-Verhältnis: 14.72

R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$: $R_1 = 0.0394$ $wR_2 = 0.1054$

R indices (all data): $R_1 = 0.0423$ $wR_2 = 0.1076$

Restelektronendichte: $+1.225/-0.256 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Der Trifluoracetatligand ist rotationsfehlgeordnet mit der Achse C25-O1. Es konnten zwei unabhängige Besetzungen gefunden und mit einer Besetzung von 60 : 40 frei verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **10**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3166(3)	2161(2)	-847(2)	41(1)
C(2)	2532(3)	3141(2)	-975(2)	34(1)
C(3)	1492(3)	3226(2)	-1915(2)	41(1)
C(4)	1201(3)	4254(2)	-1674(2)	42(1)
C(5)	2052(2)	4807(2)	-573(2)	36(1)
C(6)	2044(3)	5842(2)	8(2)	39(1)
C(7)	2827(3)	6387(2)	1098(2)	37(1)
C(8)	2961(3)	7527(2)	1668(2)	44(1)
C(9)	3872(3)	7667(2)	2685(2)	44(1)
C(10)	4280(3)	6612(2)	2719(2)	37(1)
C(11)	5273(3)	6357(2)	3552(2)	37(1)
C(12)	5817(3)	5412(2)	3525(2)	34(1)
C(13)	6824(3)	5177(2)	4406(2)	40(1)
C(14)	7023(3)	4138(2)	4052(2)	39(1)
C(15)	6146(3)	3731(2)	2942(2)	35(1)
C(16)	6022(3)	2625(2)	2211(2)	45(1)
C(17)	868(3)	2320(3)	-2942(2)	55(1)
C(18)	196(3)	4743(3)	-2398(2)	56(1)
C(19)	2266(4)	8391(3)	1212(3)	59(1)
C(20)	3274(4)	9184(3)	542(3)	64(1)
C(21)	4420(4)	8733(2)	3590(3)	62(1)
C(22)	5978(5)	9585(3)	3527(3)	77(1)
C(23)	7515(3)	5977(3)	5491(2)	51(1)
C(24)	7964(3)	3494(3)	4636(2)	55(1)
C(25)	1071(3)	2370(3)	1735(3)	52(1)
C(26)	430(4)	1192(3)	2165(4)	67(1)
N(1)	2875(2)	4068(2)	-186(2)	32(1)
N(2)	3613(2)	5853(2)	1753(2)	33(1)
N(3)	5447(2)	4483(2)	2626(2)	32(1)
O(1)	2451(2)	2745(2)	1858(2)	51(1)
O(2)	107(14)	2818(12)	1448(17)	142(5)
O(2')	126(11)	2687(13)	1236(19)	118(7)
Zn	3668(1)	4236(1)	1415(1)	29(1)
F(1)	-27(14)	319(8)	1420(11)	175(5)
F(2)	1449(7)	947(7)	2877(8)	86(2)
F(3)	-636(14)	1281(11)	2706(16)	207(7)
F(1')	261(13)	264(8)	1343(11)	74(3)

F(2')	1160(30)	1168(15)	3143(17)	183(10)
F(3')	-988(12)	940(7)	2361(15)	102(4)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **10**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	45(1)	37(1)	37(1)	1(1)	9(1)	8(1)
C(2)	30(1)	38(1)	31(1)	7(1)	8(1)	3(1)
C(3)	32(1)	50(1)	32(1)	12(1)	6(1)	-1(1)
C(4)	27(1)	57(2)	38(1)	22(1)	7(1)	6(1)
C(5)	28(1)	44(1)	38(1)	18(1)	9(1)	11(1)
C(6)	32(1)	44(1)	51(1)	26(1)	17(1)	17(1)
C(7)	37(1)	33(1)	53(1)	18(1)	23(1)	15(1)
C(8)	49(1)	32(1)	67(2)	20(1)	36(1)	19(1)
C(9)	54(2)	28(1)	58(2)	9(1)	34(1)	13(1)
C(10)	41(1)	27(1)	44(1)	4(1)	21(1)	8(1)
C(11)	40(1)	32(1)	36(1)	0(1)	16(1)	1(1)
C(12)	32(1)	35(1)	30(1)	3(1)	9(1)	2(1)
C(13)	31(1)	49(1)	31(1)	6(1)	8(1)	-1(1)
C(14)	31(1)	51(1)	33(1)	13(1)	6(1)	7(1)
C(15)	30(1)	39(1)	35(1)	9(1)	7(1)	8(1)
C(16)	49(1)	43(1)	47(1)	8(1)	3(1)	23(1)
C(17)	47(2)	65(2)	35(1)	7(1)	2(1)	-6(1)
C(18)	35(1)	82(2)	52(2)	35(2)	4(1)	13(1)
C(19)	72(2)	45(2)	88(2)	32(2)	49(2)	37(1)
C(20)	82(2)	51(2)	80(2)	36(2)	42(2)	33(2)
C(21)	88(2)	35(1)	70(2)	1(1)	43(2)	21(1)
C(22)	100(3)	41(2)	75(2)	-9(2)	36(2)	1(2)
C(23)	45(1)	61(2)	33(1)	0(1)	4(1)	-2(1)
C(24)	46(2)	70(2)	48(2)	22(1)	0(1)	19(1)
C(25)	41(1)	51(2)	65(2)	4(1)	4(1)	19(1)
C(26)	52(2)	46(2)	98(3)	20(2)	21(2)	4(1)
N(1)	31(1)	35(1)	32(1)	9(1)	7(1)	11(1)
N(2)	36(1)	27(1)	39(1)	7(1)	12(1)	11(1)
N(3)	32(1)	32(1)	30(1)	4(1)	6(1)	8(1)
O(1)	49(1)	46(1)	53(1)	15(1)	8(1)	4(1)
O(2)	105(7)	93(6)	252(14)	47(7)	17(7)	67(5)
O(2')	22(4)	85(8)	243(17)	110(10)	-17(6)	0(4)
Zn	33(1)	25(1)	29(1)	5(1)	5(1)	9(1)
F(1)	201(10)	45(4)	208(10)	-12(5)	-41(8)	-20(5)
F(2)	83(3)	60(3)	114(6)	55(3)	3(3)	15(2)
F(3)	135(9)	229(13)	292(16)	91(12)	152(10)	45(8)
F(1')	81(4)	29(4)	128(7)	14(4)	43(5)	28(3)
F(2')	320(20)	92(8)	104(9)	43(7)	4(12)	17(11)
F(3')	57(4)	42(3)	227(12)	50(4)	79(5)	11(3)

16. Darstellung von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (11)

Die Synthese von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (11) erfolgt analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift, ausgehend von 1.15 mmol 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrin (5), 258 mg (1.15 mmol) Pd(OAc)₂ und 283 mg (3.45 mmol) NaOAc in 50 ml MeOH. Nach der Aufarbeitung isoliert man 11 als violette Kristalle.

Ausbeute: 395 mg (55%)

Schmelzpunkt: 186°C (Zers.)

C ₃₀ H ₃₈ F ₃ N ₃ O ₂ Pd (636.06)	Ber.: C 56.65	H 6.02	N 6.61
	Gef.: C 56.65	H 5.58	N 6.51

¹H-NMR (C₆D₆, 295 K): 0.75 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 0.92 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 1.04 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 1.85 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.21 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.31 (s, 6H, 2×terminal CH₃), 2.36 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 6.70 (s, 2H, 2×*meso*-H).

¹³C-NMR (C₆D₆, 295 K): 14.3, 16.6, 16.9, 17.3, 17.9 (2×CH₂CH₃), 18.1, 116.4 (q, ¹J_{CF} = 292.0 Hz, CF₃CO₂), 119.6, 128.3, 137.1, 137.2, 139.9, 147.9, 162.0 (q, ²J_{CF} = 35.6 Hz, CF₃CO₂), 173.5.

¹⁹F-NMR (C₆D₆, 295 K): -73.2.

MS (EI, 70 eV): 521.34 [M-CF₃CO₂]⁺.

17. Kristallstrukturanalyse von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (11)

Summenformel:	C ₃₀ H ₃₈ F ₃ N ₃ O ₂ Pd
Molekulargewicht:	1908.10
Kristallgröße:	0.20 x 0.15 x 0.15 mm
Zellkonstanten:	mit 5000 Reflexen, 2.41 < θ < 25.00°
	a = 13.168(3) Å α = 73.83(3)°

	$b = 17.773(4) \text{ \AA}$	$\beta = 75.37(3)^\circ$
	$c = 20.929(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 75.49(3)^\circ$
	$V = 4465.3(15) \text{ \AA}^3$	
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 6	
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.419 \text{ gcm}^{-3}$	
Absorption:	$\mu = 0.673 \text{ mm}^{-1}$	
Messung:	T = 173(2) K, ϕ -scan, $2\theta(\text{max}) = 50.00^\circ$, 37922 Reflexe gemessen, 14760 unabhängig [R(int) = 0.0637], 10675 beobachtet [I > 2 σ (I)]	
Korrekturen:	LP-Korrektur	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	1159 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	12.74	
R-Werte für [I > 2 σ (I)]:	$R_1 = 0.0430$	$wR_2 = 0.1011$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0614$	$wR_2 = 0.1062$
Restelektronendichte:	+1.496/-1.154 e \AA^{-3}	

In der asymmetrischen Einheit befinden sich drei Einheiten des Komplexes. Die CF₃-Gruppen der drei Trifluoracetatliganden (C30, F1-F3; C60, F4-F6; C90, F7-F9) sind rotationsfehlgeordnet und konnten mit Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) frei verfeinert werden (Bestzungsfaktoren F1-F3 : F1'-F3' = 55 : 45; F4-F6 : F4'-F6' = 60 : 40; F7-F9 : F7'-F9' = 80 : 20). Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **11**.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	8559(1)	3556(1)	367(1)	20(1)
Pd(2)	5271(1)	6797(1)	3596(1)	21(1)
Pd(3)	8283(1)	9695(1)	2994(1)	22(1)
N(1)	9521(2)	3803(2)	-557(2)	24(1)
N(2)	9833(2)	3306(2)	778(2)	21(1)
N(3)	7674(2)	3300(2)	1314(2)	22(1)
N(4)	4307(2)	6654(2)	4523(2)	23(1)
N(5)	6503(2)	6578(2)	4044(2)	21(1)
N(6)	6285(2)	6957(2)	2681(2)	25(1)
N(7)	9160(2)	9959(2)	2055(2)	24(1)
N(8)	7019(2)	9939(2)	2577(2)	24(1)

N(9)	7339(2)	9376(2)	3917(2)	26(1)
F(1)	5971(5)	3892(7)	-955(3)	78(2)
F(2)	5043(4)	4158(4)	-65(4)	71(2)
F(3)	5181(8)	3012(6)	-211(7)	91(3)
F(1')	4968(8)	3256(10)	105(6)	99(3)
F(2')	5972(8)	3030(7)	-770(5)	92(2)
F(3')	5631(11)	4173(7)	-664(9)	106(3)
F(4)	2467(9)	7346(5)	2474(7)	94(3)
F(5)	1707(6)	6525(7)	3284(5)	90(2)
F(6)	2778(5)	6116(4)	2463(3)	75(2)
F(4')	1922(13)	6193(9)	3052(10)	104(4)
F(5')	2749(12)	7076(11)	2254(6)	86(3)
F(6')	1795(8)	7323(8)	3098(7)	89(3)
F(7)	10912(10)	9470(6)	4287(4)	66(2)
F(8)	11836(4)	9246(3)	3349(3)	65(1)
F(9)	11598(4)	10399(3)	3528(4)	74(2)
F(7')	11876(18)	9681(15)	3228(14)	77(5)
F(8')	11126(17)	10503(14)	3820(14)	68(4)
F(9')	10940(40)	9280(20)	4172(19)	66(7)
O(1)	7230(2)	3812(2)	-54(1)	27(1)
O(2)	6958(3)	2543(2)	310(2)	44(1)
O(3)	3988(2)	7013(2)	3138(2)	29(1)
O(4)	3691(3)	5755(2)	3576(2)	44(1)
O(5)	9619(2)	9479(2)	3413(1)	28(1)
O(6)	9831(3)	10761(2)	3035(2)	44(1)
C(1)	8634(3)	3394(3)	-1292(2)	33(1)
C(2)	9418(3)	3791(2)	-1171(2)	24(1)
C(3)	10195(3)	4181(2)	-1696(2)	26(1)
C(4)	10791(3)	4433(2)	-1379(2)	26(1)
C(5)	10406(3)	4174(2)	-656(2)	23(1)
C(6)	10930(3)	4097(2)	-147(2)	24(1)
C(7)	10738(3)	3620(2)	517(2)	23(1)
C(8)	11476(3)	3274(2)	961(2)	24(1)
C(9)	11017(3)	2720(2)	1481(2)	24(1)
C(10)	9973(3)	2757(2)	1370(2)	23(1)
C(11)	9147(3)	2390(2)	1814(2)	24(1)
C(12)	8077(3)	2635(2)	1811(2)	24(1)
C(13)	7197(3)	2426(2)	2346(2)	24(1)
C(14)	6300(3)	2963(2)	2187(2)	26(1)
C(15)	6627(3)	3495(2)	1553(2)	25(1)
C(16)	5931(3)	4239(3)	1230(2)	35(1)
C(17)	10304(3)	4244(3)	-2436(2)	32(1)
C(18)	9461(4)	4891(3)	-2766(2)	42(1)
C(19)	11705(3)	4868(3)	-1699(2)	34(1)
C(20)	11362(3)	5678(2)	-2155(2)	35(1)
C(21)	12553(3)	3497(3)	859(2)	31(1)
C(22)	12486(4)	4241(3)	1095(3)	52(1)
C(23)	11455(3)	2191(3)	2094(2)	34(1)
C(24)	11157(5)	2568(3)	2698(3)	53(1)
C(25)	7322(3)	1790(2)	2979(2)	29(1)
C(26)	7701(4)	2077(3)	3485(2)	37(1)
C(27)	5169(3)	3000(3)	2575(2)	35(1)
C(28)	4515(4)	2620(3)	2288(3)	50(1)
C(29)	6757(3)	3242(3)	29(2)	32(1)
C(30)	5758(4)	3522(3)	-302(3)	52(1)
C(31)	2597(3)	7597(3)	4323(2)	37(1)
C(32)	3252(3)	6885(2)	4718(2)	25(1)
C(33)	2858(3)	6428(2)	5371(2)	25(1)
C(34)	3722(3)	5893(2)	5596(2)	23(1)
C(35)	4642(3)	6047(2)	5076(2)	22(1)
C(36)	5695(3)	5797(2)	5130(2)	23(1)
C(37)	6568(3)	6106(2)	4677(2)	23(1)
C(38)	7596(3)	6065(2)	4808(2)	25(1)

C(39)	8136(3)	6525(2)	4255(2)	25(1)
C(40)	7448(3)	6834(2)	3771(2)	24(1)
C(41)	7694(3)	7250(2)	3093(2)	25(1)
C(42)	7188(3)	7312(2)	2578(2)	26(1)
C(43)	7595(3)	7549(2)	1862(2)	29(1)
C(44)	6985(3)	7314(2)	1544(2)	28(1)
C(45)	6190(3)	6939(2)	2065(2)	27(1)
C(46)	5409(3)	6547(3)	1942(2)	36(1)
C(47)	1703(3)	6524(3)	5726(2)	32(1)
C(48)	1090(4)	6030(3)	5523(3)	52(1)
C(49)	3751(3)	5311(2)	6264(2)	28(1)
C(50)	4075(4)	5632(3)	6771(2)	38(1)
C(51)	7948(3)	5626(2)	5477(2)	31(1)
C(52)	7566(4)	6119(3)	6002(3)	54(2)
C(53)	9256(3)	6682(3)	4138(2)	32(1)
C(54)	9267(4)	7479(3)	4273(3)	52(1)
C(55)	8511(3)	7977(3)	1541(2)	36(1)
C(56)	8116(4)	8862(3)	1269(3)	43(1)
C(57)	7089(3)	7394(3)	798(2)	37(1)
C(58)	6232(4)	8055(3)	491(2)	45(1)
C(59)	3511(3)	6433(3)	3251(2)	32(1)
C(60)	2572(4)	6658(3)	2875(3)	53(1)
C(61)	10875(3)	8981(3)	2139(2)	36(1)
C(62)	10202(3)	9737(2)	1815(2)	26(1)
C(63)	10553(3)	10259(2)	1178(2)	25(1)
C(64)	9668(3)	10812(2)	1019(2)	23(1)
C(65)	8778(3)	10614(2)	1551(2)	23(1)
C(66)	7708(3)	10865(2)	1540(2)	21(1)
C(67)	6880(3)	10490(2)	1980(2)	24(1)
C(68)	5857(3)	10507(2)	1855(2)	25(1)
C(69)	5410(3)	9941(2)	2366(2)	26(1)
C(70)	6127(3)	9600(2)	2826(2)	25(1)
C(71)	5968(3)	9080(2)	3470(2)	26(1)
C(72)	6498(3)	8968(2)	3981(2)	26(1)
C(73)	6188(3)	8577(2)	4686(2)	31(1)
C(74)	6784(4)	8777(3)	5038(2)	34(1)
C(75)	7475(3)	9281(2)	4545(2)	31(1)
C(76)	8225(4)	9668(3)	4721(2)	42(1)
C(77)	11690(3)	10186(3)	789(2)	34(1)
C(78)	12362(4)	10579(4)	1056(3)	53(1)
C(79)	9574(3)	11448(2)	376(2)	28(1)
C(80)	9199(4)	11175(3)	-139(2)	36(1)
C(81)	5441(3)	11020(3)	1233(2)	35(1)
C(82)	5820(4)	10636(3)	628(3)	49(1)
C(83)	4345(3)	9693(3)	2456(2)	32(1)
C(84)	4446(4)	8968(3)	2188(3)	54(1)
C(85)	5313(4)	8096(3)	4955(2)	41(1)
C(86)	4209(4)	8612(4)	5052(3)	61(2)
C(87)	6748(4)	8551(3)	5791(2)	46(1)
C(88)	5986(6)	9141(3)	6160(3)	67(2)
C(89)	10068(3)	10064(2)	3315(2)	30(1)
C(90)	11090(4)	9816(3)	3627(3)	45(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **11**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	19(1)	22(1)	20(1)	2(1)	-8(1)	-7(1)

Pd(2)	19(1)	22(1)	21(1)	3(1)	-9(1)	-8(1)
Pd(3)	22(1)	23(1)	19(1)	1(1)	-6(1)	-8(1)
N(1)	23(2)	25(2)	24(2)	1(2)	-7(1)	-8(1)
N(2)	21(1)	22(2)	18(2)	0(1)	-3(1)	-5(1)
N(3)	22(2)	21(2)	23(2)	-1(1)	-10(1)	-6(1)
N(4)	22(2)	23(2)	24(2)	2(1)	-10(1)	-8(1)
N(5)	19(1)	23(2)	22(2)	-2(1)	-5(1)	-7(1)
N(6)	22(2)	27(2)	25(2)	4(2)	-9(1)	-10(1)
N(7)	24(2)	24(2)	21(2)	2(1)	-7(1)	-8(1)
N(8)	24(2)	26(2)	22(2)	-4(2)	-2(1)	-10(1)
N(9)	26(2)	28(2)	25(2)	-5(2)	-6(1)	-8(1)
F(1)	36(3)	153(7)	38(3)	-1(3)	-24(2)	-12(4)
F(2)	37(3)	105(4)	80(4)	-42(4)	-41(3)	25(3)
F(3)	64(5)	91(4)	141(8)	-12(4)	-53(5)	-41(4)
F(1')	25(4)	166(9)	102(7)	-9(6)	-15(4)	-33(5)
F(2')	79(5)	140(6)	89(6)	-46(5)	-59(4)	-12(5)
F(3')	84(7)	81(5)	142(9)	28(5)	-77(6)	-5(5)
F(4)	87(6)	64(3)	136(8)	29(4)	-86(5)	-15(4)
F(5)	25(3)	152(7)	98(5)	-30(4)	-11(3)	-28(4)
F(6)	77(3)	103(4)	72(4)	-29(3)	-56(3)	-16(3)
F(4')	77(7)	104(6)	150(9)	15(6)	-70(7)	-53(5)
F(5')	57(6)	154(9)	46(4)	7(5)	-38(4)	-24(7)
F(6')	55(5)	116(6)	103(6)	-37(6)	-53(5)	23(5)
F(7)	60(3)	98(6)	43(3)	7(3)	-35(2)	-23(4)
F(8)	39(2)	72(3)	84(3)	-19(3)	-34(2)	14(3)
F(9)	54(3)	63(3)	117(5)	12(3)	-52(3)	-29(2)
F(7')	28(6)	100(10)	90(8)	-8(8)	-17(5)	-1(9)
F(8')	68(11)	66(7)	99(12)	-10(7)	-63(8)	-26(8)
F(9')	67(10)	59(8)	67(11)	18(8)	-43(10)	-8(9)
O(1)	25(1)	29(1)	28(2)	3(1)	-12(1)	-11(1)
O(2)	49(2)	39(2)	51(2)	4(2)	-21(2)	-25(2)
O(3)	27(1)	28(1)	31(2)	6(1)	-14(1)	-11(1)
O(4)	49(2)	35(2)	50(2)	12(2)	-26(2)	-21(2)
O(5)	32(1)	25(1)	26(2)	5(1)	-10(1)	-12(1)
O(6)	47(2)	29(2)	58(2)	9(2)	-30(2)	-12(1)
C(1)	32(2)	42(2)	29(2)	-6(2)	-12(2)	-11(2)
C(2)	25(2)	22(2)	26(2)	-4(2)	-9(2)	-1(2)
C(3)	24(2)	27(2)	23(2)	1(2)	-3(2)	-4(2)
C(4)	25(2)	26(2)	25(2)	1(2)	-6(2)	-5(2)
C(5)	23(2)	24(2)	21(2)	0(2)	-6(2)	-7(2)
C(6)	18(2)	26(2)	29(2)	-4(2)	-3(2)	-9(2)
C(7)	23(2)	24(2)	25(2)	-4(2)	-7(2)	-6(2)
C(8)	20(2)	28(2)	25(2)	-4(2)	-9(2)	-4(2)
C(9)	21(2)	26(2)	27(2)	-5(2)	-13(2)	0(2)
C(10)	24(2)	22(2)	24(2)	-3(2)	-7(2)	-6(2)
C(11)	29(2)	20(2)	22(2)	-2(2)	-11(2)	-2(2)
C(12)	30(2)	19(2)	24(2)	-2(2)	-8(2)	-8(2)
C(13)	27(2)	25(2)	25(2)	-5(2)	-5(2)	-14(2)
C(14)	24(2)	31(2)	27(2)	-7(2)	-7(2)	-9(2)
C(15)	22(2)	29(2)	26(2)	-4(2)	-8(2)	-7(2)
C(16)	27(2)	37(2)	35(3)	-3(2)	-10(2)	0(2)
C(17)	36(2)	34(2)	24(2)	-4(2)	-5(2)	-9(2)
C(18)	49(3)	48(3)	28(3)	1(2)	-15(2)	-11(2)
C(19)	28(2)	39(2)	30(2)	3(2)	-2(2)	-14(2)
C(20)	40(2)	32(2)	33(3)	-2(2)	-4(2)	-16(2)
C(21)	21(2)	41(2)	32(2)	-5(2)	-9(2)	-8(2)
C(22)	41(3)	46(3)	75(4)	-13(3)	-13(3)	-20(2)
C(23)	31(2)	36(2)	36(3)	4(2)	-21(2)	-7(2)
C(24)	71(3)	53(3)	39(3)	2(3)	-31(3)	-14(3)
C(25)	33(2)	28(2)	23(2)	4(2)	-4(2)	-12(2)
C(26)	45(2)	37(2)	24(2)	0(2)	-6(2)	-7(2)
C(27)	29(2)	41(2)	30(3)	-3(2)	-1(2)	-12(2)
C(28)	32(2)	69(3)	55(4)	-9(3)	-9(2)	-24(2)

C(29)	28(2)	42(3)	29(2)	-5(2)	-11(2)	-9(2)
C(30)	36(2)	69(3)	59(3)	-3(2)	-29(2)	-19(2)
C(31)	23(2)	38(2)	43(3)	1(2)	-12(2)	2(2)
C(32)	23(2)	27(2)	26(2)	-1(2)	-8(2)	-8(2)
C(33)	24(2)	28(2)	25(2)	-8(2)	-6(2)	-7(2)
C(34)	29(2)	21(2)	23(2)	-1(2)	-8(2)	-12(2)
C(35)	24(2)	19(2)	24(2)	1(2)	-11(2)	-7(2)
C(36)	29(2)	20(2)	20(2)	1(2)	-12(2)	-5(2)
C(37)	25(2)	20(2)	26(2)	-2(2)	-10(2)	-6(2)
C(38)	21(2)	27(2)	26(2)	-4(2)	-11(2)	-1(2)
C(39)	18(2)	29(2)	28(2)	-6(2)	-5(2)	-6(2)
C(40)	21(2)	26(2)	27(2)	-7(2)	-7(2)	-6(2)
C(41)	17(2)	23(2)	32(2)	0(2)	-2(2)	-7(2)
C(42)	22(2)	25(2)	28(2)	2(2)	-7(2)	-5(2)
C(43)	23(2)	26(2)	30(2)	5(2)	-2(2)	-6(2)
C(44)	28(2)	27(2)	23(2)	0(2)	-3(2)	-3(2)
C(45)	26(2)	27(2)	25(2)	2(2)	-9(2)	-4(2)
C(46)	39(2)	44(2)	33(3)	-8(2)	-12(2)	-15(2)
C(47)	23(2)	40(2)	30(2)	-4(2)	-1(2)	-7(2)
C(48)	31(2)	71(4)	60(4)	-15(3)	-8(2)	-22(2)
C(49)	32(2)	26(2)	26(2)	1(2)	-5(2)	-11(2)
C(50)	44(2)	40(2)	27(2)	-6(2)	-9(2)	-5(2)
C(51)	27(2)	33(2)	31(2)	3(2)	-17(2)	-4(2)
C(52)	62(3)	56(3)	46(3)	-9(3)	-32(3)	5(3)
C(53)	19(2)	40(2)	38(3)	-2(2)	-10(2)	-10(2)
C(54)	33(2)	40(3)	90(5)	-17(3)	-14(3)	-14(2)
C(55)	28(2)	44(2)	28(3)	6(2)	-2(2)	-15(2)
C(56)	43(2)	35(2)	50(3)	-10(2)	4(2)	-17(2)
C(57)	39(2)	42(2)	24(2)	-1(2)	-2(2)	-8(2)
C(58)	56(3)	48(3)	31(3)	1(2)	-20(2)	-10(2)
C(59)	27(2)	42(2)	29(2)	1(2)	-13(2)	-13(2)
C(60)	42(2)	64(3)	60(3)	3(2)	-29(2)	-22(2)
C(61)	28(2)	40(2)	33(3)	-2(2)	-7(2)	-1(2)
C(62)	24(2)	29(2)	25(2)	-3(2)	-6(2)	-9(2)
C(63)	25(2)	30(2)	23(2)	-8(2)	-5(2)	-6(2)
C(64)	28(2)	23(2)	22(2)	-4(2)	-5(2)	-11(2)
C(65)	29(2)	22(2)	18(2)	-1(2)	-5(2)	-8(2)
C(66)	25(2)	18(2)	20(2)	1(2)	-7(2)	-6(2)
C(67)	25(2)	23(2)	25(2)	-4(2)	-8(2)	-6(2)
C(68)	23(2)	27(2)	25(2)	-4(2)	-10(2)	-5(2)
C(69)	15(2)	30(2)	33(2)	-10(2)	-4(2)	-2(2)
C(70)	24(2)	28(2)	24(2)	-7(2)	-2(2)	-9(2)
C(71)	25(2)	30(2)	25(2)	-6(2)	1(2)	-16(2)
C(72)	24(2)	25(2)	27(2)	-2(2)	2(2)	-10(2)
C(73)	37(2)	23(2)	28(2)	-5(2)	-1(2)	-6(2)
C(74)	44(2)	31(2)	21(2)	-3(2)	-1(2)	-6(2)
C(75)	35(2)	30(2)	28(2)	-6(2)	-6(2)	-7(2)
C(76)	50(3)	57(3)	28(3)	-10(2)	-9(2)	-22(2)
C(77)	27(2)	43(2)	26(2)	-2(2)	0(2)	-11(2)
C(78)	35(2)	76(4)	55(4)	-13(3)	-7(2)	-25(3)
C(79)	33(2)	25(2)	27(2)	0(2)	-5(2)	-12(2)
C(80)	45(2)	37(2)	24(2)	-2(2)	-10(2)	-7(2)
C(81)	28(2)	39(2)	39(3)	-1(2)	-21(2)	-1(2)
C(82)	49(3)	55(3)	42(3)	-3(3)	-27(3)	0(2)
C(83)	24(2)	44(2)	31(3)	-3(2)	-5(2)	-15(2)
C(84)	42(3)	49(3)	77(4)	-14(3)	-13(3)	-21(2)
C(85)	53(3)	38(2)	29(3)	0(2)	4(2)	-24(2)
C(86)	51(3)	73(4)	54(4)	-11(3)	14(3)	-30(3)
C(87)	68(3)	44(3)	24(3)	2(2)	-4(2)	-23(3)
C(88)	107(5)	50(3)	33(3)	-12(3)	5(3)	-15(3)
C(89)	30(2)	32(2)	27(2)	1(2)	-11(2)	-5(2)
C(90)	37(2)	49(2)	52(3)	-1(2)	-23(2)	-14(2)

18. Darstellung von Trifluoracetato-(8,9-diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrinato)palladium(II) (12)

Die Synthese von Trifluoracetato-(8,9-diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrinato)-palladium(II) (**12**) erfolgt analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift, ausgehend von 1.43 mmol 8,9-Diethyl-2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrin (**4**), 321 mg (1.43 mmol) Pd(OAc)₂ und 352 mg (4.29 mmol) NaOAc in 50 ml MeOH. Nach der Aufarbeitung isoliert man **12** als violette Kristalle.

Ausbeute: 178 mg (22%)

Schmelzpunkt: 147°C

C ₂₆ H ₃₀ F ₃ N ₃ O ₂ Pd (579.95)	Ber.:	C 53.85	H 5.21	N 7.25
	Gef.:	C 54.27	H 5.32	N 7.18

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 1.12 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 1.86 (s, 6H, 2×CH₃), 2.14 (s, 6H, 2×CH₃), 2.26 (s, 6H, 2×CH₃), 2.53 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 6.74 (s, 2H, 2×*meso*-H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 10.0, 10.1, 17.1, 17.3, 17.9, 115.5 (q, ¹J_{CF} = 291.9 Hz, CF₃CO₂), 119.5, 132.4, 136.8, 137.9, 140.7, 142.5, 162.0 (q, ²J_{CF} = 35.6 Hz, CF₃CO₂), 174.1.

¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): -74.2.

19. Darstellung von Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (13)

1.40 mmol 3,4,13,14-Tetraethyl-2,15-dimethyltripyrin (**3**), 317 mg (1.40 mmol) Pd(OAc)₂ und 347 mg (4.20 mmol) NaOAc werden mit 50 ml CH₂Cl₂ versetzt und 16h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung von Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**13**) erfolgt analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift. Man isoliert **13** als violette Kristalle.

Ausbeute: 150 mg (16%)

Schmelzpunkt: 218°C

$C_{26}H_{30}F_3N_3O_2Pd$ (579.96)	Ber.:	C 53.85	H 5.21	N 7.25
	Gef.:	C 53.79	H 5.31	N 6.95

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.04 (t, 6H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 1.18 (t, 6H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 2.32 (q, 4H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 2.34 (s, 6H, $2 \times$ terminal CH_3), 2.54 (q, 4H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 6.63, 6.78 (jeweils s, 4H, $2 \times$ meso-H, $2 \times \beta$ -H).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.5, 17.0, 18.2, 31.0, 115.5 (q, $^1J_{CF} = 291.9$ Hz, CF_3CO_2), 122.2, 123.8, 138.4, 139.2, 140.3, 148.8, 161.9 (q, $^2J_{CF} = 35.3$ Hz, CF_3CO_2), 175.1.

^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): -74.2.

MS (EI, 70 eV): 465.2 $[M-CF_3CO_2]^{+}$.

20. Kristallstrukturanalysen von Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (13)

Die Verbindung **13** kristallisiert in zwei verschiedenen Kristallsystemen. Von beiden konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

a) triklines Kristallsystem **13-I**

Summenformel:	$C_{26}H_{30}F_3N_3O_2Pd$
Molekulargewicht:	579.93
Kristallgröße:	0.40 x 0.30 x 0.12 mm
Zellkonstanten:	mit 7873 Reflexen, $2.375 < \theta < 28.092^\circ$ $a = 8.8220(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 113.2790(10)^\circ$ $b = 11.3413(9) \text{ \AA}$ $\beta = 100.8980(10)^\circ$ $c = 13.9761(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 93.0320(10)^\circ$ $V = 1248.66(17) \text{ \AA}^3$
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 2
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.542 \text{ gcm}^{-3}$
Absorption:	$\mu = 0.794 \text{ mm}^{-1}$
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 50.00^\circ$, 24080 Reflexe

	gemessen, 4404 unabhängig [R(int) = 0.0265], 4268 beobachtet [I>2 σ (I)]		
Korrekturen:	LP-Korrektur	und	empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)		
Verfeinerung:	349 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)		
Reflex/Parameter-Verhältnis: 12.62			
R-Werte für [I>2 σ (I)]:	R ₁ = 0.0250		wR ₂ = 0.0634
R indices (all data):	R ₁ = 0.0259		wR ₂ = 0.0639
Restelektronendichte:	+1.006/-0.278 eÅ ⁻³		

Die CF₃-Gruppe ist rotationsfehlgeordnet mit C25-C26 als Rotationsachse. Es wurden zwei unabhängige Positionen gefunden, die unter Anwendung von Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) frei verfeinert wurden (Besetzungsfaktoren F1-F3 : F1'-F3' = 70 : 30). Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **13-I**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1730(3)	3078(2)	10748(2)	33(1)
C(2)	1926(3)	1674(2)	10341(2)	25(1)
C(3)	2623(3)	1083(2)	11035(2)	26(1)
C(4)	2487(3)	-215(2)	10407(2)	26(1)
C(5)	1727(3)	-406(2)	9334(2)	24(1)
C(6)	1268(3)	-1562(2)	8470(2)	26(1)
C(7)	425(3)	-1803(2)	7429(2)	27(1)
C(8)	115(3)	-3005(2)	6522(2)	33(1)
C(9)	-634(3)	-2788(2)	5668(2)	33(1)
C(10)	-785(3)	-1452(2)	6052(2)	26(1)
C(11)	-1397(3)	-800(2)	5412(2)	27(1)
C(12)	-1562(3)	478(2)	5761(2)	25(1)
C(13)	-2343(3)	1133(2)	5148(2)	29(1)
C(14)	-2461(3)	2345(3)	5865(2)	35(1)
C(15)	-1747(3)	2426(2)	6918(2)	32(1)
C(16)	-1802(4)	3532(3)	7942(2)	45(1)
C(17)	3354(3)	1803(2)	12210(2)	30(1)
C(18)	4963(3)	2567(3)	12438(2)	42(1)
C(19)	2997(3)	-1270(2)	10734(2)	29(1)
C(20)	4656(3)	-1521(3)	10627(2)	39(1)
C(21)	-2987(3)	507(3)	3955(2)	33(1)
C(22)	-4591(3)	-283(3)	3650(2)	41(1)
C(23)	-3148(4)	3446(3)	5661(2)	51(1)
C(24)	-4853(4)	3417(4)	5614(3)	68(1)

C(25)	2109(3)	3266(2)	8124(2)	33(1)
C(26)	2773(4)	4725(3)	8643(3)	50(1)
F(1)	2493(9)	5382(8)	9579(6)	98(2)
F(2)	4315(7)	4927(9)	8710(6)	85(2)
F(3)	2141(9)	5297(7)	8019(5)	97(2)
F(1')	3965(18)	4940(20)	8380(14)	88(4)
F(2')	1780(20)	5383(16)	8441(14)	108(4)
F(3')	3140(20)	5180(18)	9715(12)	88(4)
N(1)	1439(2)	807(2)	9331(2)	23(1)
N(2)	-170(2)	-867(2)	7137(2)	24(1)
N(3)	-1154(2)	1345(2)	6846(2)	25(1)
O(1)	1279(2)	2962(2)	8662(1)	30(1)
O(2)	2444(3)	2621(2)	7292(2)	55(1)
Pd(1)	305(1)	1047(1)	8011(1)	22(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **13-I**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	45(2)	26(1)	25(1)	9(1)	7(1)	8(1)
C(2)	25(1)	25(1)	24(1)	10(1)	8(1)	3(1)
C(3)	24(1)	30(1)	27(1)	14(1)	7(1)	4(1)
C(4)	22(1)	29(1)	29(1)	14(1)	8(1)	3(1)
C(5)	22(1)	25(1)	29(1)	14(1)	8(1)	6(1)
C(6)	25(1)	24(1)	34(1)	15(1)	9(1)	5(1)
C(7)	27(1)	22(1)	32(1)	10(1)	8(1)	4(1)
C(8)	40(1)	21(1)	36(1)	9(1)	9(1)	7(1)
C(9)	37(1)	24(1)	30(1)	3(1)	6(1)	5(1)
C(10)	24(1)	25(1)	26(1)	7(1)	7(1)	2(1)
C(11)	24(1)	29(1)	23(1)	7(1)	5(1)	2(1)
C(12)	22(1)	29(1)	24(1)	10(1)	8(1)	4(1)
C(13)	29(1)	34(1)	27(1)	14(1)	8(1)	6(1)
C(14)	41(1)	36(1)	30(1)	16(1)	8(1)	12(1)
C(15)	37(1)	28(1)	28(1)	10(1)	6(1)	9(1)
C(16)	62(2)	37(2)	31(1)	9(1)	7(1)	25(1)
C(17)	35(1)	32(1)	25(1)	13(1)	8(1)	5(1)
C(18)	40(2)	51(2)	30(1)	15(1)	1(1)	-5(1)
C(19)	31(1)	28(1)	31(1)	16(1)	6(1)	4(1)
C(20)	40(2)	46(2)	43(2)	25(1)	16(1)	18(1)
C(21)	37(1)	40(1)	25(1)	16(1)	8(1)	9(1)
C(22)	35(1)	58(2)	27(1)	16(1)	3(1)	6(1)
C(23)	69(2)	49(2)	36(2)	19(1)	5(1)	25(2)
C(24)	68(2)	68(2)	85(3)	45(2)	20(2)	28(2)
C(25)	39(1)	26(1)	31(1)	11(1)	6(1)	3(1)
C(26)	70(2)	30(1)	53(2)	16(1)	23(2)	1(1)
F(1)	168(6)	28(2)	85(3)	-9(2)	76(4)	-17(3)
F(2)	59(2)	59(3)	107(5)	12(3)	7(2)	-21(2)
F(3)	142(4)	52(3)	114(4)	60(3)	11(3)	13(3)
F(1')	108(7)	58(5)	88(8)	17(6)	48(7)	-43(7)
F(2')	136(7)	32(4)	145(9)	34(7)	9(7)	22(5)
F(3')	140(10)	49(8)	43(3)	-3(4)	14(5)	-46(7)
N(1)	23(1)	22(1)	26(1)	11(1)	6(1)	4(1)
N(2)	23(1)	21(1)	25(1)	8(1)	5(1)	2(1)
N(3)	27(1)	24(1)	23(1)	9(1)	6(1)	6(1)
O(1)	41(1)	21(1)	26(1)	8(1)	7(1)	1(1)
O(2)	75(2)	38(1)	47(1)	4(1)	34(1)	-4(1)
Pd(1)	24(1)	19(1)	21(1)	8(1)	5(1)	4(1)

b) monoklines Kristallsystem **13-II**

Summenformel:	$C_{26}H_{30}F_3N_3O_2Pd$	
Molekulargewicht:	579.93	
Kristallgröße:	0.40 x 0.20 x 0.12 mm	
Zellkonstanten:	mit 5943 Reflexen, $2.266 < \theta < 26.588^\circ$ $a = 12.6243(14) \text{ \AA}$ $b = 18.028(2) \text{ \AA}$ $\beta = 104.859(2)^\circ$ $c = 11.4931(13) \text{ \AA}$ $V = 2528.2(5) \text{ \AA}^3$	
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$ (No. 14), $Z = 4$	
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.524 \text{ gcm}^{-3}$	
Absorption:	$\mu = 0.784 \text{ mm}^{-1}$	
Messung:	T = 293(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 50.00^\circ$, 4450 Reflexe gemessen, 4450 unabhängig [$R(\text{int}) = 0.0000$], 3792 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	349 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	12.75	
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0267$	$wR_2 = 0.0709$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0332$	$wR_2 = 0.0731$
Restelektronendichte:	$+0.407/-0.257 \text{ e\AA}^{-3}$	

Die CF_3 -Gruppe ist rotationsfehlgeordnet mit C25-C26 als Rotationsachse. Es wurden zwei unabhängige Positionen gefunden, die unter Anwendung von Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) und unter Angleichung an isotropes Verhalten (ISOR) frei verfeinert wurden (Besetzungsfaktoren $F1-F3 : F1'-F3' = 45 : 55$). Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **13-II**.

	x	y	z	U(eq)
Pd	7194(1)	3833(1)	6234(1)	34(1)
N(1)	8653(2)	4090(1)	7419(2)	39(1)
N(2)	6420(2)	4192(1)	7415(2)	37(1)
N(3)	5732(2)	3535(1)	5140(2)	37(1)
F(1)	9022(6)	2970(5)	3473(8)	99(2)
F(2)	7591(10)	3248(5)	2121(9)	108(2)
F(3)	8885(10)	3985(7)	2609(10)	91(3)
F(1')	8460(5)	2800(4)	3170(6)	92(2)
F(2')	7598(8)	3612(4)	1976(6)	102(2)
F(3')	9210(7)	3851(6)	3003(8)	101(3)
O(1)	7941(1)	3490(1)	4949(1)	43(1)
O(2)	7402(2)	4477(1)	3763(2)	72(1)
C(1)	9913(2)	4332(2)	6108(2)	60(1)
C(2)	9663(2)	4172(2)	7272(2)	46(1)
C(3)	10477(2)	4135(2)	8409(2)	50(1)
C(4)	9938(2)	4018(2)	9269(2)	48(1)
C(5)	8779(2)	4029(1)	8673(2)	41(1)
C(6)	7950(2)	4139(1)	9198(2)	44(1)
C(7)	6849(2)	4291(1)	8613(2)	42(1)
C(8)	6041(2)	4611(2)	9109(2)	56(1)
C(9)	5134(2)	4725(2)	8179(3)	55(1)
C(10)	5371(2)	4451(1)	7134(2)	43(1)
C(11)	4625(2)	4381(1)	5980(2)	43(1)
C(12)	4771(2)	3964(1)	5058(2)	40(1)
C(13)	3968(2)	3760(1)	3978(2)	43(1)
C(14)	4408(2)	3205(1)	3450(2)	43(1)
C(15)	5492(2)	3068(1)	4216(2)	41(1)
C(16)	6176(2)	2426(2)	4074(3)	55(1)
C(17)	11702(2)	4226(2)	8560(3)	60(1)
C(18)	12209(3)	3565(2)	8169(4)	95(1)
C(19)	10397(3)	3890(2)	10591(3)	60(1)
C(20)	10393(3)	3080(2)	10916(3)	86(1)
C(21)	2833(2)	4080(2)	3609(3)	58(1)
C(22)	2052(3)	3717(2)	4230(4)	79(1)
C(23)	3938(2)	2805(2)	2296(2)	59(1)
C(24)	4339(3)	3100(2)	1257(3)	86(1)
C(25)	7811(2)	3877(2)	4007(2)	45(1)
C(26)	8299(3)	3510(2)	3051(3)	62(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **13-II**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd	36(1)	39(1)	30(1)	0(1)	14(1)	3(1)
N(1)	41(1)	48(1)	32(1)	2(1)	15(1)	-1(1)
N(2)	43(1)	37(1)	37(1)	-5(1)	20(1)	-2(1)
N(3)	38(1)	37(1)	38(1)	-2(1)	14(1)	3(1)
F(1)	120(5)	115(5)	81(4)	9(4)	58(4)	62(4)
F(2)	120(4)	127(5)	75(4)	-47(4)	24(3)	-15(5)
F(3)	106(7)	101(4)	92(6)	12(4)	72(5)	5(4)
F(1')	135(5)	78(3)	85(4)	-15(2)	69(4)	13(3)

F(2')	135(4)	131(5)	38(2)	-7(3)	18(2)	15(5)
F(3')	71(4)	139(6)	115(6)	-32(5)	62(4)	-14(4)
O(1)	42(1)	55(1)	34(1)	-2(1)	17(1)	8(1)
O(2)	85(2)	77(2)	64(1)	21(1)	37(1)	32(1)
C(1)	45(2)	92(2)	46(2)	9(2)	17(1)	-11(2)
C(2)	46(2)	52(2)	41(1)	2(1)	14(1)	0(1)
C(3)	47(2)	59(2)	43(2)	-4(1)	7(1)	2(1)
C(4)	55(2)	51(2)	37(1)	-1(1)	9(1)	-1(1)
C(5)	49(2)	44(1)	30(1)	-1(1)	11(1)	-5(1)
C(6)	59(2)	46(1)	30(1)	-3(1)	17(1)	-8(1)
C(7)	50(2)	44(1)	37(1)	-7(1)	21(1)	-9(1)
C(8)	63(2)	69(2)	46(2)	-21(1)	33(2)	-11(2)
C(9)	53(2)	60(2)	62(2)	-22(1)	32(2)	-3(1)
C(10)	46(2)	39(1)	50(2)	-6(1)	25(1)	-2(1)
C(11)	41(1)	39(1)	53(2)	0(1)	21(1)	4(1)
C(12)	39(1)	37(1)	46(2)	3(1)	18(1)	3(1)
C(13)	41(2)	45(2)	44(2)	6(1)	12(1)	0(1)
C(14)	42(1)	48(1)	40(1)	-1(1)	12(1)	-6(1)
C(15)	44(1)	40(1)	42(1)	-2(1)	18(1)	-1(1)
C(16)	55(2)	47(2)	63(2)	-14(1)	18(1)	4(1)
C(17)	51(2)	68(2)	59(2)	-3(2)	8(1)	-3(2)
C(18)	72(2)	101(3)	106(3)	-28(3)	14(2)	17(2)
C(19)	57(2)	81(2)	37(2)	0(1)	2(1)	0(2)
C(20)	103(3)	98(3)	50(2)	14(2)	5(2)	21(2)
C(21)	46(2)	58(2)	66(2)	3(2)	7(2)	5(1)
C(22)	46(2)	93(3)	100(3)	-14(2)	24(2)	0(2)
C(23)	53(2)	65(2)	55(2)	-12(1)	5(1)	-6(1)
C(24)	101(3)	111(3)	45(2)	-18(2)	18(2)	-13(2)
C(25)	37(2)	65(2)	36(1)	-2(1)	14(1)	5(1)
C(26)	70(2)	78(2)	43(2)	-4(2)	25(2)	-1(2)

21. Darstellung von Trifluoracetato-(3,14-diethyl-2,4,13,15-tetramethyltripyrinato)palladium(II) (**14**)

1.67 mmol 3,4,13,14-Tetraethyl-2,15-dimethyltripyrin (**2**), 374 mg (1.67 mmol) Pd(OAc)₂ und 410 mg (5.01 mmol) NaOAc werden mit 50 ml CH₂Cl₂ versetzt und 16h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung von Trifluoracetato-(3,14-diethyl-2,4,13,15-tetramethyltripyrinato)palladium(II) (**14**) erfolgt analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift. Man isoliert als violette Kristalle, die **14** als Hauptprodukt enthalten.

Ausbeute: 134 mg (15%)

Schmelzpunkt: 175°C

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 1.01 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.12 (s, 6H, 2×CH₃), 2.32 (m, 10H, 2×CH₃ + 2×CH₂CH₃), 6.62, 6.77 (jeweils s, 4H, 2×*meso*-H, 2×β-H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 9.8, 17.0, 18.3, 20.5, 122.2, 123.7, 139.1, 139.2, 141.3, 142.6, 175.0. Die Signale für die CF₃CO₂⁻-Gruppe konnten nicht detektiert werden.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): -74.2

HRMS (EI, 70 eV): ber.: 549.101526, gef.: 549.101740, $\Delta = 0.214$ mmu $[\text{M}]^+$.

Wegen der Verunreinigung mit dem analogen Acetato-Komplex [$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 2.66 (s, 3H, CH_3CO_2^-), 6.58, 6.73 (jeweils s, 4H, $2\times\text{meso-H}$, $2\times\beta\text{-H}$.)] und dessen Zersetzungsprodukten konnte keine CHN-Analyse erhalten werden.

22. Kristallstrukturanalyse von Trifluoracetato-(3,14-diethyl-2,4,13,15-tetramethyl-tripyrinato)palladium(II) (14)

Summenformel:	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$
Molekulargewicht:	551.88
Kristallgröße:	0.32 x 0.20 x 0.12 mm
Zellkonstanten:	mit 7840 Reflexen, $2.509 < \theta < 30.988^\circ$ $a = 8.1532(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 72.1780(10)^\circ$ $b = 11.9386(2) \text{ \AA}$ $\beta = 87.433(2)^\circ$ $c = 12.1939(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 84.895(2)^\circ$ $V = 1125.29(4) \text{ \AA}^3$
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), $Z = 2$
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.629 \text{ gcm}^{-3}$
Absorption:	$\mu = 0.876 \text{ mm}^{-1}$
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 50.00^\circ$, 18320 Reflexe gemessen, 3937 unabhängig [$R(\text{int}) = 0.0310$], 3795 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)
Verfeinerung:	331 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)
Reflex/Parameter-Verhältnis:	11.89
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0264$ $wR_2 = 0.0695$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0275$ $wR_2 = 0.0702$
Restelektronendichte:	+0.759/-0.748 e\AA^{-3}

Die CF₃-Gruppe ist rotationsfehlgeordnet mit C23-C24 als Rotationsachse. Es wurden zwei unabhängige Positionen gefunden, die unter Anwendung von Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) frei verfeinert wurden (Besetzungsfaktoren F1-F3 : F1'-F3' = 70 : 30). Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **14**

	x	y	z	U(eq)
Pd	-1382(1)	-1772(1)	984(1)	21(1)
N(1)	-2535(3)	-1245(2)	-560(2)	25(1)
N(2)	-1518(3)	-118(2)	1056(2)	24(1)
N(3)	112(2)	-2312(2)	2369(2)	25(1)
F(1)	-4075(6)	-5697(4)	2750(3)	60(1)
F(2)	-1787(5)	-5806(4)	1895(6)	86(2)
F(3)	-4014(6)	-5391(3)	962(3)	81(1)
F(1')	-2534(17)	-5520(6)	863(7)	83(2)
F(2')	-4414(13)	-5652(9)	2143(13)	92(3)
F(3')	-1970(17)	-5774(10)	2493(9)	78(3)
O(1)	-1724(2)	-3511(1)	1228(2)	28(1)
O(2)	-4387(2)	-3336(2)	1757(2)	51(1)
C(1)	-2715(3)	-1845(2)	-1301(2)	29(1)
C(2)	-3674(3)	-1143(2)	-2275(2)	31(1)
C(3)	-4047(3)	-65(2)	-2129(2)	29(1)
C(4)	-3301(3)	-105(2)	-1062(2)	25(1)
C(5)	-3219(3)	823(2)	-651(2)	27(1)
C(6)	-2404(3)	830(2)	344(2)	25(1)
C(7)	-2477(3)	1792(2)	800(2)	32(1)
C(8)	-1657(3)	1403(2)	1819(2)	32(1)
C(9)	-1083(3)	213(2)	1981(2)	26(1)
C(10)	-290(3)	-544(2)	2965(2)	28(1)
C(11)	247(3)	-1699(2)	3169(2)	27(1)
C(12)	1309(3)	-2411(2)	4083(2)	30(1)
C(13)	1868(3)	-3390(2)	3791(2)	31(1)
C(14)	1121(3)	-3293(2)	2707(2)	27(1)
C(15)	-1971(4)	-3058(2)	-1204(2)	39(1)
C(16)	-4154(4)	-1576(3)	-3244(2)	41(1)
C(17)	-2845(5)	-1438(4)	-4194(3)	58(1)
C(18)	-5015(3)	982(3)	-2890(2)	36(1)
C(19)	1730(4)	-2078(3)	5123(2)	43(1)
C(20)	3063(3)	-4380(3)	4420(2)	37(1)
C(21)	2258(4)	-5476(3)	5143(3)	57(1)
C(22)	1541(3)	-4134(2)	2036(2)	36(1)
C(23)	-3127(3)	-3860(2)	1577(2)	27(1)
C(24)	-3178(4)	-5200(2)	1771(3)	39(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **14**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd	22(1)	17(1)	27(1)	-10(1)	1(1)	-2(1)
N(1)	27(1)	22(1)	28(1)	-11(1)	2(1)	-2(1)
N(2)	28(1)	20(1)	28(1)	-11(1)	4(1)	-4(1)
N(3)	23(1)	24(1)	30(1)	-10(1)	1(1)	-3(1)
F(1)	89(3)	30(2)	56(2)	-4(2)	17(2)	-18(2)
F(2)	45(2)	27(2)	186(5)	-35(3)	14(3)	3(1)
F(3)	138(3)	43(2)	75(2)	-27(2)	-39(2)	-23(2)
F(1')	163(7)	27(3)	71(4)	-32(3)	18(4)	-14(5)
F(2')	65(4)	35(4)	169(8)	-19(7)	29(5)	-24(4)
F(3')	111(6)	20(4)	92(6)	-2(5)	-43(6)	16(4)
O(1)	26(1)	18(1)	40(1)	-12(1)	-1(1)	-1(1)
O(2)	33(1)	28(1)	90(2)	-16(1)	12(1)	-1(1)
C(1)	28(1)	29(1)	32(1)	-15(1)	4(1)	-7(1)
C(2)	27(1)	37(1)	31(1)	-15(1)	1(1)	-7(1)
C(3)	21(1)	36(1)	31(1)	-12(1)	3(1)	-5(1)
C(4)	21(1)	25(1)	29(1)	-8(1)	3(1)	-2(1)
C(5)	26(1)	22(1)	31(1)	-7(1)	5(1)	-2(1)
C(6)	27(1)	19(1)	30(1)	-9(1)	6(1)	-2(1)
C(7)	37(2)	20(1)	40(1)	-12(1)	4(1)	-1(1)
C(8)	38(2)	24(1)	39(1)	-18(1)	4(1)	-6(1)
C(9)	28(1)	24(1)	31(1)	-14(1)	5(1)	-7(1)
C(10)	29(1)	32(1)	30(1)	-17(1)	3(1)	-8(1)
C(11)	25(1)	30(1)	28(1)	-10(1)	3(1)	-7(1)
C(12)	24(1)	36(1)	31(1)	-10(1)	0(1)	-5(1)
C(13)	22(1)	34(1)	35(1)	-7(1)	-1(1)	-6(1)
C(14)	19(1)	27(1)	36(1)	-10(1)	2(1)	-4(1)
C(15)	57(2)	30(1)	37(1)	-20(1)	-3(1)	1(1)
C(16)	46(2)	45(2)	38(2)	-21(1)	-8(1)	-10(1)
C(17)	68(2)	77(2)	38(2)	-29(2)	-2(2)	-4(2)
C(18)	30(1)	42(2)	34(1)	-10(1)	-4(1)	0(1)
C(19)	42(2)	54(2)	36(2)	-19(1)	-8(1)	-3(1)
C(20)	25(1)	41(2)	43(2)	-10(1)	-7(1)	3(1)
C(21)	40(2)	41(2)	77(2)	3(2)	-14(2)	2(1)
C(22)	28(1)	33(1)	49(2)	-20(1)	-4(1)	5(1)
C(23)	28(1)	20(1)	34(1)	-9(1)	-5(1)	0(1)
C(24)	40(2)	25(1)	54(2)	-13(1)	0(1)	-5(1)

23. Darstellung von Trifluoracetato-(2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrinato)palladium(II) (**15**)

Die Synthese von Trifluoracetato-(2,3,4,13,14,15-hexamethyltripyrinato)palladium(II) (**15**) erfolgt analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift, ausgehend von 1.80 mmol 2,3,4,13,14,15-Hexamethyltripyrin (**1**), 404 mg (1.80 mmol) Pd(OAc)₂ und 443 mg (5.40 mmol) NaOAc in 50 ml MeOH. Nach der Aufarbeitung isoliert man **15** als violette Kristalle.

Ausbeute: 70 mg (8%)

Schmelzpunkt: 165°C

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 1.87 (s, 6H, 2×CH₃), 2.12 (s, 6H, 2×CH₃), 2.31 (s, 6H, 2×CH₃), 6.63, 6.77 (jeweils s, 4H, 2×*meso*-H, 2×β-H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 10.0, 10.1, 17.2, 115.5 (q, ¹J_{CF} = 291.9 Hz, CF₃CO₂), 122.0, 123.7, 133.0, 139.1, 141.3, 142.9, 161.9 (q, ²J_{CF} = 35.3 Hz, CF₃CO₂), 175.4.

¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): -74.2

MS (Cl⁺): 410 [M-CF₃CO₂]⁺.

HRMS (EI, 70 eV): ber.: 521.070799, gef.: 521.070440, Δ = 0.359 mmu [M]⁺.

24. Versuch zur Darstellung von Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)platin(II)

Analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 0.33 mmol 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrin (**5**), 148 mg (0.33 mmol) PtI₂ und 81.3 mg (0.99 mmol) NaOAc erhält man eine intensiv grüne Lösung. Bei Entfernen des Solvens im Vakuum beobachtet man eine Farbänderung nach Braun. Die DC-Analyse des Rückstandes zeigt die vollständige Zersetzung des Produktes.

25. Versuch zur Darstellung von Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)platin(II)

Analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 0.32 mmol 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrin (**5**), 94.1 mg (0.16 mmol) [(C₂H₄)PtCl₂]₂ und 78.8 mg (0.96 mmol) NaOAc in 20 ml CH₂Cl₂ erhält man eine olivgrüne Lösung. Bei Entfernen des Solvens im Vakuum beobachtet man eine Farbänderung nach Braun. Die DC-Analyse des Rückstandes weist keine grüne Bande auf.

26. Versuch zur Darstellung von Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)eisen(II)

Eine Suspension von 207 mg (0.96 mmol) FeBr_2 in 50 ml CH_2Cl_2 wird mit 0.2 ml (1.12 mmol) 2,6-Lutidin versetzt und diese Mischung zu 0.28 mmol 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrin (**5**) gegeben. Nach Zugabe verfärbt sich die Lösung innerhalb weniger Sekunden von Grün über Violett nach Schwarz. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und in 20 ml Toluol aufgenommen. Eine DC-Analyse des Rückstandes weist eine intensiv grüne Bande auf. Die Lösung wird über Celite filtriert. Versuche, diese Bande mittels Chromatographie zu isolieren, führten zur nahezu vollständigen Zersetzung des Produktes, so daß nur der massenspektrometrische Nachweis gelang.

MS (EI): 472.2 $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

27. Versuch der Darstellung von Bromo-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)eisen(II)

Eine Suspension von 65.0 mg (0.30 mmol) FeBr_2 in 20 ml MeOH wird mit 65.0 mg (0.90 mmol) NaOAc versetzt und diese Mischung zu 0.30 mmol 3,4,13,14-Tetraethyl-2,15-dimethyltripyrin (**3**) gegeben. Nach Zugabe verfärbt sich die Lösung innerhalb weniger Sekunden von Grün über Violett nach Schwarz. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und in 20 ml Toluol aufgenommen. Eine DC-Analyse des Rückstandes weist eine intensiv grüne Bande auf. Die Lösung wird über Celite filtriert. Versuche, das Produkt mittels Chromatographie oder Umkristallisation zu isolieren, führten zur nahezu vollständigen Zersetzung, so daß nur der massenspektrometrische Nachweis gelang.

MS(EI): 415.2 $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

28. Versuch zur Darstellung von (3,4,13,14-Tetraethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)-X₂-eisen(III) (X = Acetat, Chlor, Trifluoracetat)

0.30 mmol 3,4,13,14-Tetraethyl-2,15-dimethyltripyrrin (**3**) wird mit einer Lösung von 70.0 mg (0.30 mmol) FeCl₃·4H₂O und 74.0 mg (0.90 mmol) NaOAc in 20 ml MeOH versetzt. Anschließend wird etwa 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand in 40 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und wieder getrocknet. Das violette Rohprodukt wird zweimal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Eine weitere Reinigung durch Umkristallisationen aus CH₂Cl₂/*n*-Pentan sowie Toluol/*n*-Pentan blieben wegen der ähnlichen Lösungseigenschaften der Nebenprodukte erfolglos. Die massenspektrometrische Analyse weist neben Zersetzungprodukten Signale für verschieden substituiertes (3,4,13,14-Tetraethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)eisen(III)-Komplexe auf.

MS (EI): 529.1 [TrpyFeOAc_f]⁺, 474.1 [TrpyFeOAc]⁺, 451.1 [TrpyFeCl]⁺, 415.1 [TrpyFe]⁺

29. Versuch zur Darstellung von Acetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl-tripyrrinato)mangan(II)

Eine Suspension von 445 mg (2.07 mmol) MnBr₂ in 50 ml CH₂Cl₂ wird mit 0.1 ml (0.56 mmol) 2,6-Lutidin versetzt und diese Mischung zu 0.28 mmol 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrin (**5**) gegeben. Nach 10 min wird die grüne Lösung über Celite filtriert und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Eine DC-Analyse des Rückstandes weist eine intensiv grüne Bande auf. Versuche, diese Bande mittels Chromatographie zu isolieren, führten zur nahezu vollständigen Zersetzung des Produktes, so daß nur der massenspektrometrische Nachweis gelang.

MS (EI): 530.5 [M]⁺.

30. Versuch zur Darstellung von Trifluoracetato-(3,14-diethyl-2,4,13,15-tetramethyl-tripyrinato)mangan(II)

Eine Mischung aus 0.22 mmol 3,14-Diethyl-2,4,13,15-tetramethyltripyrin (**2**), 54.0 mg (0.22 mmol) $\text{MnOAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 55.0 mg (0.66 mmol) NaOAc wird in 15 ml CH_2Cl_2 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite filtriert. Die Lösung wird im Vakuum vom Solvens befreit und der verbleibende Rückstand mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH} = 500:1.5$ als Laufmittel an Silicagel (10 cm) chromatographiert. Es wird nacheinander eine rötliche, eine gelbe, eine olivgrüne, eine blaugrüne und eine gelbgrüne Fraktion eluiert. Die massenspektrometrische Analyse der erhaltenen Fraktionen weist keine Peaks für Trifluoracetato-(3,14-diethyl-2,4,13,15-tetramethyltripyrinato)mangan(II) oder dessen Fragmente auf.

31. Versuch zur Darstellung von (3,4,13,14-Tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)silber(I)

0.30 mmol 3,4,13,14-Tetraethyl-2,15-dimethyltripyrin (**3**) werden mit einer Lösung von 51.0 mg (0.30 mmol) AgNO_3 und 74.0 mg (0.90 mmol) NaOAc in 20 ml MeOH versetzt. Nach einstündigen Rühren der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand erschöpfend mit CH_2Cl_2 extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum vom Solvens befreit und der Rückstand mit CH_2Cl_2 als Laufmittel an Silicagel (10 cm) chromatographiert. Es wird eine gelbe und anschließend eine grüne Fraktion eluiert. Diese enthalten nicht identifizierte Produkte.

32. Versuch zur Darstellung von (3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyl)lithium(I)

Zu einer Lösung von 1.88 mmol 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrin (**5**) in 30 ml Toluol wird bei -100°C langsam mit 3.52 ml (5.63 mmol) einer 1.6M Lösung von Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Bei Erwärmen auf Raumtemperatur verfärbt sich die Lösung von Braun nach Violett. Nach Filtration der Lösung wird das Solvens im Vakuum

entfernt. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung weist auf die Bildung eines nicht näher identifizierbaren Produktgemisches und vollständige Zersetzung des Tripyrrins hin.

33. Versuch zur Darstellung von Benzyl-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl)magnesium(II)

Zu einer Lösung von 1.88 mmol 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrin (**5**) in 30 ml Toluol wird bei -100°C langsam mit einer Lösung von 1.31 g (3.76 mmol) $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2 \cdot 2\text{THF}$ in 15 ml Toluol versetzt. Bei Erwärmen auf Raumtemperatur verfärbt sich die Lösung von Braun nach Violett. Nach Filtration der Lösung wird das Solvens im Vakuum entfernt. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung weist auf die Bildung eines nicht näher identifizierbaren Produktgemisches und vollständige Zersetzung des Tripyrrins hin.

34. Versuch zur Darstellung von Dimethyl-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl)aluminium(III)

Zu einer Lösung von 1.88 mmol 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrin (**5**) in 30 ml Toluol wird bei -100°C langsam mit 4.37 ml (3.76 mmol) einer 0.86M Lösung von AlMe_3 in Toluol versetzt. Bei Erwärmen auf Raumtemperatur verfärbt sich die Lösung von Braun nach Violett. Nach Filtration der Lösung wird das Solvens im Vakuum entfernt. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung weist auf die Bildung eines nicht näher identifizierbaren Produktgemisches und vollständige Zersetzung des Tripyrrins hin.

35. Versuche zur Darstellung von (3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)rhodium(I)

a) Zu einer Suspension von 25.4 mg (35.5 μmol) $[(\text{COE})_2\text{RhCl}]_2$ und 7.40 mg (0.48 mmol) Na_2CO_3 in 25 ml CH_2Cl_2 wird eine Lösung von 70.9 μmol 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrin (**5**) in 10 ml CH_2Cl_2 getropft und 16h gerührt. Nach Entfernen des Solvens

im Vakuum wird der Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung 1h unter CO -Atmosphäre (1.5 bar) gerührt. Die DC-Analyse der Mischung weist eine grüne Bande auf. Versuche, diese Fraktion mittels Chromatographie zu isolieren, führen zur vollständigen Zersetzung des Produkts

b) Zu einer Suspension von 19.3 mg (35.5 μmol) $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ und 7.40 mg (0.48 mmol) Na_2CO_3 in 25 ml CH_2Cl_2 wird eine Lösung von 70.9 μmol 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrin (**5**) in 10 ml CH_2Cl_2 getropft und 16h gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung 1h unter CO -Atmosphäre (1.5 bar) gerührt. Die DC-Analyse der Mischung weist eine grüne Bande auf. Versuche, diese Fraktion mittels Chromatographie zu isolieren, führen zur vollständigen Zersetzung des Produkts

c) Zu einer Suspension von 16.3 mg (35.5 μmol) $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ und 7.4 mg (47.5 μmol) Na_2CO_3 in 25 ml CH_2Cl_2 wird eine Lösung von 70.9 μmol 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrin (**5**) in CH_2Cl_2 getropft und 16h gerührt. Nach 3h war ein schwarzblauer Farbumschlag zu beobachten, es konnten keinerlei Produkte isoliert werden.

d) Zu einer Suspension von 16.3 mg (35.5 μmol) $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ und 7.4 mg (47.5 μmol) Na_2CO_3 in 25 ml CH_2Cl_2 wird eine Lösung von 70.9 μmol 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrin (**5**) in *n*-Pentan getropft und 16h gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Die DC-Analyse der Mischung weist eine grüne Bande auf. Versuche, diese Fraktion mittels Chromatographie zu isolieren, führen zur vollständigen Zersetzung des Produkts

36. Versuche zur Darstellung von Dichloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)rhodium(III)

Eine Lösung von 57.5 mg (0.87 mmol) NaOAc und 198 mg (0.29 mmol) Rhodium(III)chlorid-monohydrat in 10 ml MeOH wird mit 0.29 mmol 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrin (**5**) in 2 ml Trifluoressigsäure versetzt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und über Celite filtriert. Anschließend wird der Rückstand zweimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen.

Chromatographisch wurde eine grüne Fraktion nachgewiesen, die jedoch nicht isoliert werden konnte.

37. Versuche zur Darstellung von (3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyl-tripyrrinato)iridium(I)

Die Versuche wurden analog zu 35a und 35b mit $[(\text{COE})_2\text{IrCl}]_2$ bzw. $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ durchgeführt. Chromatographisch wurde eine grüne Fraktion nachgewiesen, die jedoch nicht isoliert werden konnte.

2.3. Kapitel 3

Darstellung von Tripyrrinatometall(II)-X-Komplexen durch Ligandenaustausch - Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Mischung aus Tripyrrinatometall(II)-trifluoracetat **6-15** in Diethylether (15 ml) und überschüssigem NaX in entgastem Wasser (15 ml) wird für 16h intensiv gerührt. Nach Phasentrennung wird die organische Phase noch zweimal mit je 15 ml Wasser gewaschen, anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, erneut in trockenem CH_2Cl_2 aufgenommen und filtriert. Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan liefert das jeweilige Produkt als violetten Feststoff.

38. Darstellung von Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)-palladium(II) (16)

Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 40.0 mg (62.9 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) (**11**) und überschüssigem

NaCl erhält man nach entsprechender Aufarbeitung Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**16**) als violetten Feststoff.

Ausbeute: 31.0 mg (88%)

Schmelzpunkt: 204°C (Zers.)

C₂₈H₃₈ClN₃Pd (558.50)

Ber.: C 60.22

H 6.86

N 7.52

Gef.: C 60.12

H 6.85

N 6.98

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 1.05 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 1.12 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 1.20 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.34 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.49-2.58 (m, 8H, 4×CH₂CH₃), 2.65 (s, 6H, 2×terminal CH₃), 6.71 (s, 2H, 2×*meso*-H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 14.6, 16.8, 17.3, 17.9, 18.3, 18.4, 20.4, 119.7, 136.5, 137.0, 137.9, 140.0, 148.5, 175.9.

MS (CI): 559 (M), 521 [M-Cl]⁺.

39. Darstellung von Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (**17**)

Eine Lösung von 212 mg (0.33 mmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**11**) in 30 ml Toluol wird bei -100°C tropfenweise mit einer ebenfalls auf -100°C gekühlten Lösung von 51.0 mg (0.33 mmol, 44 µl) Me₃SiBr in 40 ml Toluol versetzt, wobei sich die Farbe der Lösung von Grün nach Blau ändert. Anschließend wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in CH₂Cl₂ aufgenommen und filtriert. Radialchromatographische Reinigung an Silicagel mit CH₂Cl₂ liefert Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**17**) in der intensiv grünen Bande. Nach Kristallisation aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan resultieren violette Kristalle.

Ausbeute: 160 mg (81%)

Schmelzpunkt: 147°C (Zers.)

C₂₈H₃₈BrN₃Pd (602.95)

Ber.: C 55.78

H 6.35

N 6.97

Gef.: C 56.21

H 6.14

N 6.51

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.04 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.13 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.20 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.32 (s, 6H, $2 \times \text{terminal CH}_3$), 2.33 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.55 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.56 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.76 (s, 2H, $2 \times \text{meso-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.6, 16.9, 17.0, 17.4, 18.0, 18.3, 18.4, 119.7, 137.0, 137.9, 138.0, 139.7, 148.5, 173.9.

MS (CI): 522 $[\text{M-Br}]^+$.

40. Kristallstrukturanalyse von Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl-tripyrinato)palladium(II) (17)

Summenformel:	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{BrN}_3\text{Pd}$
Molekulargewicht:	602.92
Kristallgröße:	0.3 x 0.3 x 0.2 mm
Zellkonstanten:	mit 5000 Reflexen, $2.28 < \theta < 25.00^\circ$ $a = 15.392(3) \text{ \AA}$ $b = 17.056(3) \text{ \AA}$ $\beta = 107.80(3)^\circ$ $c = 21.450(4) \text{ \AA}$ $V = 5361.8(19) \text{ \AA}^3$
Raumgruppe:	monoklin, C2/c (No. 15), Z = 8
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.494 \text{ gcm}^{-3}$
Absorption:	$\mu = 2.203 \text{ mm}^{-1}$
Messung:	T = 173(2) K, ϕ -scan, $2\theta(\text{max}) = 50.00^\circ$, 21727 Reflexe gemessen, 4732 unabhängig [$R(\text{int}) = 0.0722$], 3748 beobachtet $[I > 2\sigma(I)]$
Korrekturen:	LP-Korrektur
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)
Verfeinerung:	306 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)
Reflex/Parameter-Verhältnis:	15.46
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$:	$R_1 = 0.0395$ $wR_2 = 0.1035$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0530$ $wR_2 = 0.1077$

Restelektronendichte: $+2.061/-0.609 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. Die Ethylgruppe C22, C23 wurde unter Anwendung von Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) und unter Angleichung an isotropes Verhalten (ISOR) frei verfeinert. Der pyrrolische Kohlenstoff C8 wurde ebenfalls unter Anwendung von Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) frei verfeinert.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **17**.

	x	y	z	U(eq)
Pd	3346(1)	1279(1)	5472(1)	27(1)
Br	3563(1)	564(1)	6509(1)	44(1)
N(1)	4710(2)	1284(2)	5603(2)	28(1)
N(2)	3086(2)	1232(2)	4487(2)	32(1)
N(3)	2007(2)	1496(2)	5367(2)	36(1)
C(1)	5391(3)	1454(3)	6144(2)	32(1)
C(2)	6263(3)	1278(3)	6056(2)	34(1)
C(3)	6093(3)	1020(3)	5427(2)	33(1)
C(4)	5113(3)	1041(2)	5130(2)	27(1)
C(5)	4650(3)	908(2)	4492(2)	28(1)
C(6)	3701(3)	992(3)	4179(2)	31(1)
C(7)	3242(3)	779(3)	3519(2)	41(1)
C(8)	2323(4)	874(5)	3436(3)	70(2)
C(9)	2244(3)	1144(4)	4044(2)	49(1)
C(10)	1419(3)	1245(4)	4198(2)	55(2)
C(11)	1294(3)	1395(3)	4778(2)	41(1)
C(12)	437(3)	1563(3)	4913(3)	45(1)
C(13)	649(3)	1774(3)	5543(2)	41(1)
C(14)	1636(3)	1750(3)	5809(2)	38(1)
C(15)	5280(3)	1790(3)	6750(2)	43(1)
C(16)	7172(3)	1373(3)	6577(3)	46(1)
C(17)	7603(4)	2167(4)	6570(3)	66(2)
C(18)	6764(3)	767(3)	5089(2)	39(1)
C(19)	6974(4)	1402(3)	4658(3)	58(2)
C(20)	3682(3)	522(3)	3018(2)	48(1)
C(21)	3866(5)	1186(4)	2620(3)	71(2)
C(22)	1533(5)	607(6)	2828(3)	91(2)
C(23)	1179(6)	1259(5)	2513(4)	97(2)
C(24)	-492(3)	1480(4)	4414(3)	59(2)
C(25)	-848(4)	648(4)	4319(3)	74(2)
C(26)	14(4)	1997(3)	5925(3)	56(1)
C(27)	-132(6)	1337(5)	6354(4)	95(3)
C(28)	2153(4)	2021(4)	6480(3)	55(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **17**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd	27(1)	37(1)	19(1)	2(1)	8(1)	2(1)
Br	52(1)	54(1)	29(1)	12(1)	15(1)	2(1)
N(1)	29(2)	32(2)	22(2)	-2(1)	8(1)	-3(1)
N(2)	27(2)	46(2)	21(2)	4(2)	6(1)	-2(2)
N(3)	36(2)	42(2)	31(2)	6(2)	13(2)	6(2)
C(1)	34(2)	35(2)	24(2)	0(2)	4(2)	0(2)
C(2)	31(2)	39(2)	29(2)	2(2)	4(2)	1(2)
C(3)	30(2)	33(2)	36(2)	1(2)	12(2)	2(2)
C(4)	26(2)	28(2)	27(2)	-2(2)	8(2)	-1(2)
C(5)	32(2)	26(2)	27(2)	0(2)	13(2)	-2(2)
C(6)	33(2)	40(2)	21(2)	1(2)	8(2)	-4(2)
C(7)	40(2)	60(3)	25(2)	-7(2)	12(2)	-12(2)
C(8)	47(3)	131(5)	35(3)	-15(3)	19(2)	-17(3)
C(9)	30(2)	91(4)	25(2)	1(2)	9(2)	-3(2)
C(10)	27(2)	106(5)	28(2)	9(3)	2(2)	3(3)
C(11)	28(2)	61(3)	37(3)	13(2)	12(2)	6(2)
C(12)	32(2)	53(3)	54(3)	18(2)	18(2)	10(2)
C(13)	42(2)	40(3)	47(3)	12(2)	24(2)	13(2)
C(14)	40(2)	38(3)	39(2)	7(2)	19(2)	10(2)
C(15)	43(2)	57(3)	27(2)	-9(2)	9(2)	-6(2)
C(16)	35(2)	54(3)	40(3)	-2(2)	0(2)	2(2)
C(17)	41(3)	68(4)	81(4)	-16(3)	7(3)	-11(3)
C(18)	29(2)	48(3)	42(3)	-2(2)	10(2)	4(2)
C(19)	58(3)	54(3)	77(4)	-2(3)	42(3)	0(3)
C(20)	46(3)	74(4)	26(2)	-14(2)	14(2)	-12(3)
C(21)	94(5)	78(4)	58(4)	2(3)	49(4)	6(4)
C(22)	72(4)	151(5)	48(3)	-2(3)	16(3)	25(4)
C(23)	92(5)	104(5)	92(5)	2(4)	23(4)	-17(4)
C(24)	29(2)	92(4)	56(3)	19(3)	12(2)	13(3)
C(25)	45(3)	96(5)	75(4)	-4(4)	9(3)	7(3)
C(26)	52(3)	56(3)	73(4)	10(3)	39(3)	17(3)
C(27)	109(6)	96(6)	119(7)	34(5)	95(6)	28(4)
C(28)	60(3)	67(4)	43(3)	-5(3)	24(2)	15(3)

41. Darstellung von Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (**18**)

43.2 mg (67.9 μmol) Trifluoacetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (**11**) und überschüssiges NaI werden für 4h in 30 ml CH_2Cl_2 gerührt. Die Lösung wird über Silicagel filtriert und das Solvens abgetrennt. Anschließende Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ liefert Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**18**) als violetteres Pulver.

Ausbeute: 43.7 mg (99%)

Schmelzpunkt: 143°C (Zers.)

 $C_{28}H_{38}IN_3Pd$ (649.95)

Ber.: C 51.74

H 5.89

N 6.47

Gef.: C 51.81

H 5.87

N 6.49

1H -NMR (C_6D_6 , 295 K): 0.81 (t, 6H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 0.88 (t, 6H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 1.08 (t, 6H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 1.95 (q, 4H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 2.16 (q, 4H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 2.41 (q, 4H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 2.92 (s, 6H, $2 \times$ terminal CH_3), 6.67 (s, 2H, $2 \times$ meso-H).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.4, 16.5, 16.7, 17.3, 18.0, 18.1, 26.2, 118.8, 136.7, 137.0, 137.4, 139.3, 147.5, 173.7.

MS (EI, 70 eV): 649.1 $[M]^+$, 522.2 $[M-I]^+$.

42. Umsetzung von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (11) mit Fluoriden

a) In Anlehnung an die Allgemeine Arbeitsvorschrift werden 40.0 mg (62.9 μ mol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (11) und überschüssiges NaF in einem Et_2O/H_2O -Gemisch (je 15 ml) intensiv gerührt. Dabei ändert sich die Farbe der etherischen Phase von Grün nach Rot. Die DC-Kontrolle der Reaktion ergab die vollständige Zersetzung des Edukts.

b) Zu einer Lösung von 36.3 mg (57.1 μ mol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (11) in 20 ml CH_2Cl_2 werden 3.10 mg (19.1 μ mol) $Et_3N \cdot 3HF$ gegeben, wobei die Farbe von Grün nach Rot ändert. Die DC-Kontrolle der Reaktion ergab die vollständige Zersetzung des Edukts.

43. Darstellung von Azido-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (**19**)

a) Eine Lösung von 47.0 mg (73.9 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**11**) in 20 ml Toluol wird bei -100°C tropfenweise mit einer ebenfalls auf -100°C gekühlten Lösung von 8.51 mg (73.9 μmol , 9.8 μl) Me_3SiN_3 in 20 ml Toluol versetzt, wobei keine Farbänderung auftritt. Auch nach mehrstündigen Erhitzen auf 50°C war keine Farbänderung zu beobachten. Die NMR-spektroskopische Analyse der Lösung wies nur die Signale des Eduktes auf.

b) Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 50.0 mg (78.6 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**11**) und überschüssigem NaN_3 erhält man nach entsprechender Aufarbeitung Azido-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**19**) als violetten Feststoff.

Ausbeute: 35 mg (79%)

Schmelzpunkt: 138°C (Zers.)

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{Pd}$ (565.07)

Ber.: C 59.52

H 6.78

N 14.87

Gef.: C 59.17

H 6.88

N 13.76

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.08 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.11 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.20 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.37 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.53, 2.55 (je q, überlappende Signale, 8H, je $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.65 (s, 6H, $2 \times$ terminal CH_3), 6.72 (s, 2H, $2 \times$ meso-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.6, 16.9, 17.2, 17.3, 17.9, 18.3, 18.4, 119.7, 137.0, 137.5, 137.8, 139.9, 148.8, 174.5.

IR (Nujol): 2037 (N=N=N).

MS (EI, 70 eV): 564.1 $[\text{M}]^+$, 523.1 $[\text{M-N}_3]^+$.

44. Darstellung von Cyano-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (20)

Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 55.7 mg (87.6 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**10**) und 4.3 mg (87.6 μmol) NaCN erhält man nach entsprechender Aufarbeitung Cyano-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**20**) als violetten Feststoff.

Ausbeute: 39.0 mg (82%)

Schmelzpunkt: 98°C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.08 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.12 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.18 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.37 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.53, 2.56 (je q, überlappende Signale, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.68 (s, 6h, $2 \times$ terminal CH_3), 6.74 (s, 2H, $2 \times$ meso-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.6, 16.8, 17.3, 17.8, 18.4, 18.5, 22.1, 120.1, 137.2, 137.6, 137.9, 140.0, 149.4, 175.7.

MS (EI, 70 eV): 548.3 [M^+], 521.3 [M-HCN^+].

HRMS (EI, 70 eV): ber.: 546.21368, gef.: 546.21242, $\Delta = 1.27$ mmu [M^+].

45. Darstellung von Isocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (21)

Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 45.0 mg (70.7 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**11**) und überschüssigem NaOCN erhält man nach geeigneter Aufarbeitung Isocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**21**) als violetten Feststoff.

Ausbeute: 21.0 mg (60%)

Schmelzpunkt: 185°C (Zers.)

$\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{OPd}$ (565.31)

Ber.: C 61.62

H 6.78

N 9.91

Gef.: C 61.75

H 6.78

N 9.85

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 1.07 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 1.11 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 1.20 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.36 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.51 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.56 (q, überlappende Signale, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.56 (s, 6H, 2×terminal CH₃), 6.74 (s, 2H, 2×*meso*-H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 14.6, 16.8, 17.3, 17.9, 18.3, 18.4, 18.9, 119.9, 136.7, 137.4, 137.7, 139.7, 148.7, 175.0. Das Signal für den Cyanatokohlenstoff konnte nicht detektiert werden.

IR (KBr): 2251.28 (br, O=C=N).

MS (EI, 70 eV): 564 [M]⁺, 521 [M-OCN]⁺.

46. Darstellung von Isothiocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (22)

In Anlehnung an die Allgemeine Arbeitsvorschrift werden 48.0 mg (75.5 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**11**) in 15 ml Et₂O und überschüssiges NaSCN in 15 ml entgastem Wasser bei 0°C intensiv gerührt. Nach Phasentrennung wird die organische Phase noch zweimal mit je 15 ml auf 0°C gekühltem entgastem Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in trockenem CH₂Cl₂ aufgenommen und filtriert. Kristallisation aus CH₂Cl₂/*n*-Pentan bei -60°C liefert Isothiocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**22**) als violetten Feststoff. Aufgrund der Zersetzung bei Raumtemperatur auch in Substanz konnten keine CHN-Analyse und Schmelzpunktbestimmung durchgeführt werden.

Ausbeute: 36.0 mg (82%)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 233 K): 1.02 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 1.04 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 1.17 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.32 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.47 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.49 (s, 6H, 2×terminal CH₃), 2.53 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 6.72 (s, 2H, 2×*meso*-H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 233 K): 14.4, 16.8, 17.3, 17.4, 17.9, 18.0, 19.0, 119.4, 135.7, 137.2, 137.3, 138.7, 148.7, 174.4.

IR (Nujol): 2132 cm⁻¹ (ν_{CN}).

47. Kristallstrukturanalyse von Isothiocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (22)

Summenformel:	C ₂₉ H ₃₈ N ₄ PdS	
Molekulargewicht:	581.09	
Kristallgröße:	0.32 x 0.24 x 0.24 mm	
Zellkonstanten:	mit 8776 Reflexen, 2.332 < θ < 28.101° a = 11.2406(8) Å b = 17.4693(12) Å β = 101.2450(10)° c = 14.6194(10) Å V = 2815.6(3) Å ³	
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /c (No. 14), Z = 4	
Dichte:	d _{ber.} = 1.371 gcm ⁻³	
Absorption:	μ = 0.757 mm ⁻¹	
Messung:	T = 193(2) K, ω -scan, 2 θ (max) = 50.00°, 23777 Reflexe gemessen, 4962 unabhängig [R(int) = 0.0586], 4455 beobachtet [I > 2 σ (I)]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	324 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	15.32	
R-Werte für [I > 2 σ (I)]:	R ₁ = 0.0957	wR ₂ = 0.1735
R indices (all data):	R ₁ = 0.1070	wR ₂ = 0.1776
Restelektronendichte:	+1.495/-2.416 eÅ ⁻³	

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. Die vier höchsten Ladungsdichten liegen im Abstand von weniger als 1Å um das Zentralatom.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **22**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7368(8)	6280(5)	5498(6)	40(2)
C(2)	8219(8)	6919(5)	5790(6)	31(2)
C(3)	9215(8)	7135(5)	5343(6)	32(2)
C(4)	9742(7)	7760(5)	5776(6)	34(2)
C(5)	9045(7)	7968(5)	6470(5)	31(2)
C(6)	8979(7)	8679(5)	6839(5)	31(2)
C(7)	7978(8)	8968(5)	7223(5)	32(2)
C(8)	7634(7)	9741(4)	7266(5)	22(2)
C(9)	6494(7)	9735(4)	7511(6)	26(2)
C(10)	6241(7)	8958(5)	7664(5)	27(2)
C(11)	5266(8)	8650(5)	8029(6)	33(2)
C(12)	5215(7)	7952(5)	8420(6)	31(2)
C(13)	4424(8)	7727(5)	9044(6)	37(2)
C(14)	4952(9)	7119(6)	9535(7)	42(2)
C(15)	6025(8)	6932(5)	9186(6)	35(2)
C(16)	6883(9)	6308(6)	9547(7)	45(2)
C(17)	9490(9)	6760(6)	4484(6)	47(3)
C(18)	10232(12)	6060(6)	4629(8)	63(3)
C(19)	10793(8)	8218(6)	5567(7)	45(2)
C(20)	10398(10)	8861(7)	4898(8)	66(3)
C(21)	8327(8)	10416(5)	7035(6)	37(2)
C(22)	9175(9)	10774(6)	7837(7)	54(3)
C(23)	5729(8)	10402(5)	7656(7)	40(2)
C(24)	5910(11)	10680(8)	8642(9)	80(4)
C(25)	3241(8)	8090(6)	9075(7)	46(2)
C(26)	2265(9)	7793(6)	8306(8)	56(3)
C(27)	4584(10)	6725(7)	10379(8)	64(3)
C(28)	4068(13)	5974(8)	10189(9)	87(4)
C(29)	7594(7)	5602(6)	7609(5)	30(2)
N(1)	8147(6)	7403(4)	6462(5)	33(2)
N(2)	7119(6)	8493(4)	7458(5)	30(2)
N(3)	6170(6)	7417(4)	8515(5)	31(2)
N(4)	7389(7)	6249(4)	7590(5)	37(2)
Pd(1)	7209(1)	7374(1)	7518(1)	23(1)
S(1)	7858(3)	4689(2)	7629(2)	62(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **22**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	45(5)	38(6)	35(5)	-8(4)	3(4)	-6(4)
C(2)	33(5)	34(5)	27(4)	-3(4)	8(4)	3(4)
C(3)	35(5)	36(5)	22(4)	1(4)	-1(4)	10(4)
C(4)	29(4)	43(6)	31(5)	2(4)	8(4)	6(4)
C(5)	30(4)	40(5)	21(4)	0(4)	2(3)	5(4)
C(6)	25(4)	43(6)	24(4)	7(4)	5(3)	-7(4)
C(7)	36(5)	42(5)	18(4)	0(4)	7(3)	-2(4)
C(8)	36(4)	16(4)	8(3)	0(3)	-7(3)	-3(3)
C(9)	20(4)	25(4)	31(4)	-2(4)	2(3)	0(3)
C(10)	19(4)	37(5)	23(4)	-2(4)	-3(3)	2(3)
C(11)	31(5)	32(5)	36(5)	1(4)	9(4)	1(4)

C(12)	33(4)	30(5)	30(5)	-2(4)	7(4)	1(4)
C(13)	34(5)	41(6)	39(5)	0(4)	11(4)	-6(4)
C(14)	42(5)	44(6)	46(6)	1(4)	21(4)	-8(4)
C(15)	34(5)	32(5)	38(5)	4(4)	3(4)	-3(4)
C(16)	44(6)	50(6)	41(5)	14(5)	6(4)	-6(5)
C(17)	47(6)	65(7)	29(5)	-1(5)	9(4)	7(5)
C(18)	98(9)	44(7)	50(7)	-6(5)	26(6)	13(6)
C(19)	34(5)	63(7)	44(6)	-1(5)	22(4)	1(5)
C(20)	59(7)	86(9)	61(7)	24(7)	30(6)	-7(6)
C(21)	42(5)	32(5)	38(5)	5(4)	8(4)	-4(4)
C(22)	45(6)	54(7)	63(7)	15(5)	7(5)	-16(5)
C(23)	35(5)	30(5)	57(6)	6(4)	13(4)	8(4)
C(24)	60(8)	85(10)	100(10)	-39(8)	29(7)	11(7)
C(25)	45(6)	46(6)	54(6)	3(5)	28(5)	2(5)
C(26)	43(6)	45(7)	85(8)	3(6)	22(6)	6(5)
C(27)	49(6)	78(9)	68(8)	21(7)	21(6)	-7(6)
C(28)	98(11)	103(12)	63(8)	3(8)	20(8)	-37(9)
C(29)	18(4)	52(6)	23(4)	2(4)	13(3)	-6(4)
N(1)	31(4)	35(4)	34(4)	1(3)	9(3)	-3(3)
N(2)	17(3)	40(4)	33(4)	6(3)	9(3)	2(3)
N(3)	31(4)	29(4)	33(4)	4(3)	7(3)	-2(3)
N(4)	41(5)	23(4)	50(5)	5(4)	13(4)	1(3)
Pd(1)	22(1)	20(1)	27(1)	4(1)	6(1)	-1(1)
S(1)	51(2)	29(1)	104(2)	5(2)	12(2)	5(1)

48. Darstellung von Nitrato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (23)

Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 46.0 mg (72.3 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**11**) und überschüssigem NaNO_3 erhält man nach geeigneter Aufarbeitung Nitrato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**23**) als violetten Feststoff.

Ausbeute: 33.0 mg (84%)

Schmelzpunkt: 195°C (Zers.)

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_3\text{Pd}$ (549.07)

Ber.: C 57.48

H 6.55

N 9.58

Gef.: C 57.34

H 6.45

N 8.85

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.05 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.11 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.20 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.33 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.35 (s, 6H, $2 \times$ terminal CH_3), 2.53, 2.57 (je q, überlappende Signale, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.77 (s, 2H, $2 \times$ meso-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.5, 15.3, 16.7, 17.2, 17.9, 18.2, 18.2, 119.7, 136.8, 137.8, 138.0, 139.5, 148.5, 174.0.

49. Darstellung von *tert*-Butylthiolato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (24)

Eine Lösung von 30.1 mg (47.3 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**11**) in 15 ml CH_2Cl_2 wird bei -100°C mit 5.3 mg (47.3 μmol) $\text{NaS}t\text{Bu}$ versetzt. Bei Zugabe verfärbt sich die Lösung kurzzeitig rot, im Verlauf der Reaktion wird die Lösung wieder grün. Anschließend wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und filtriert. Radialchromatographische Reinigung an Silicagel mit CH_2Cl_2 liefert *Tert*-butylthiolato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (**24**) in der intensiv grünen Bande. Nach Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan resultieren violette Kristalle.

Ausbeute: 26.3 mg (91%)

Schmelzpunkt: 100°C (Zers.)

$\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{SPd}$ (612.23) Ber.:	C 62.78	H 7.74	N 6.86	S 5.24
Gef.:	C 58.33	H 7.63	N 5.45	S 3.71

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.08 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.16 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.17 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.20 (s, 9H, $3\times\text{SCCH}_3$), 2.38, 2.39 (je q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}^a\text{H}^b\text{CH}_3$), 2.54, 2.56, 2.60, 2.61 (je q, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $4\times\text{CH}^a\text{H}^b\text{CH}_3$), 2.80 (s, 6H, $2\times\text{terminal CH}_3$), 6.72 (s, 2H, $2\times\text{meso-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.8, 17.1, 17.3, 18.0, 18.3, 18.6, 20.6, 35.6, 119.1, 137.4, 137.5, 138.1, 139.8, 147.4, 173.8.

MS (EI, 70 eV): 611.4 $[\text{M}]^+$.

50. Darstellung von Chloro-(3,4,8,9,13,14,15-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-kobalt(II) (25)

a) 1.12 mmol 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrin (**5**) wird in einer Inertgasatmosphäre mit einer methanolischen Lösung (50 ml) von 266 mg (1.12 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 355 mg (3.36 mmol) Na_2CO_3 versetzt, wobei sich die Lösung intensiv grün färbt. Nach 10 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird erschöpfend mit CH_2Cl_2 extrahiert, filtriert und das Filtrat erneut eingengt. Radialchromatographische Reinigung an Silicagel mit CH_2Cl_2 liefert zwei grüne Fraktionen, die sich nur schlecht trennen lassen. Die NMR-spektroskopische Analyse dieses Gemisches zeigt, daß es sich bei den beiden Komponenten um Chloro-(3,4,8,9,13,14,15-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) (**25**) und Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14,15-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) (**6**) handelt. Das Gemisch läßt sich analog zu b) in das gewünschte Produkt überführen. Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan liefert ein violettes Kristallpulver.

Ausbeute: 189 mg (33%)

b) Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 65.5 mg (0.11 mmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) (**6**) und überschüssigem NaCl erhält man nach geeigneter Aufarbeitung Chloro-(3,4,8,9,13,14,15-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) (**25**) als violetten Feststoff.

Ausbeute: 56.9 mg (99%)

Schmelzpunkt: 98°C (Zers.)

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{ClN}_3\text{Co}$ (511.02)

Ber.: C 65.81

H 7.50

N 8.22

Gef.: C 64.18

H 7.56

N 7.58

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.41 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.94 (s, 2H, $2 \times \text{meso-H}$), 9.98 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 15.86 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 16.81 und 19.66 (je s, je 2H, $2 \times \text{H}_a$ und $2 \times \text{H}_b$), 22.61 und 24.41 (je s, je 2H, $2 \times \text{H}_a$ und $2 \times \text{H}_b$), 35.83 [s(br), 6H, $2 \times \text{terminal CH}_3$], 53.04 und 59.40 (je s, je 2H, $2 \times \text{H}_a$ und $2 \times \text{H}_b$).

MS (EI, 70 eV): 510.0 $[\text{M}]^+$.

Kristalldaten: $C_{28}H_{38}ClCoN_3$, 510.99, triklin, Raumgruppe $P-1$, $a = 9.459(1)$, $b = 11.824(1)$, $c = 14.548(1)$ Å, $\alpha = 66.16(1)$, $\beta = 75.34(1)$, $\gamma = 69.87(1)^\circ$, $V = 1385.0(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.225$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 7.35$ cm⁻¹, $R = 0.0419$, $wR = 0.1026$.

51. Darstellung von Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-kobalt(II) (26)

64.0 mg (0.13 mmol) Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) (25) werden mit einem Überschuß NaI in 15 ml CH₂Cl₂ 16h gerührt. Nach Filtration der grünen Lösung werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der violette Rückstand wird aus 1 ml CH₂Cl₂ und 10 ml *n*-Pentan bei -60°C umkristallisiert.

Ausbeute: 63.2 mg (81%)

Schmelzpunkt: 85°C (Zers.)

$C_{28}H_{38}CoN_3I$ (602.51)

Ber.: C 55.82

H 6.36

N 6.97

Gef.: C 54.75

H 6.24

N 6.74

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): -1.38 (s, 6H, 2×CH₂CH₃), 7.04 (s, 2×*meso*-H), 7.82 (s, 6H, 2×CH₂CH₃), 14.25 (s, 6H, 2×CH₂CH₃), 15.57 und 17.11 (jeweils s, jeweils 2H, 2×H_a und 2×H_b), 20.86 und 22.21 (jeweils s, jeweils 2H, 2×H_a und 2×H_b), 31.29 [s(br), 6H, 2×terminal CH₃], 56.48 und 60.92 (jeweils s, jeweils 2H, 2×H_a und 2×H_b).

52. Kristallstrukturanalyse von Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) (26)

Summenformel: $C_{28}H_{38}CoN_3I$

Molekulargewicht: 602.44

Kristallgröße: 0.22 x 0.16 x 0.14 mm

Zellkonstanten: mit 6435 Reflexen, $2.379 < \theta < 28.122^\circ$

$a = 10.5956(9)$ Å $\alpha = 110.4840(10)^\circ$

	$b = 11.6384(10) \text{ \AA}$	$\beta = 95.6760(10)^\circ$
	$c = 12.4709(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 102.8990(10)^\circ$
	$V = 1377.6(2) \text{ \AA}^3$	
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 2	
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.452 \text{ gcm}^{-3}$	
Absorption:	$\mu = 1.763 \text{ mm}^{-1}$	
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 52.74^\circ$, 22367 Reflexe gemessen, 5627 unabhängig [R(int) = 0.0219], 5354 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	306 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	18.39	
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0271$	$wR_2 = 0.0639$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0287$	$wR_2 = 0.0647$
Restelektronendichte:	$+0.910 / -0.304 \text{ e\AA}^{-3}$	

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **26**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8521(2)	6163(2)	6283(2)	33(1)
C(2)	8861(2)	7541(2)	6453(2)	26(1)
C(3)	9732(2)	8592(2)	7442(2)	26(1)
C(4)	9801(2)	9669(2)	7210(2)	25(1)
C(5)	8934(2)	9273(2)	6091(2)	23(1)
C(6)	8646(2)	10061(2)	5554(2)	23(1)
C(7)	7700(2)	9720(2)	4527(2)	22(1)
C(8)	7192(2)	10556(2)	4098(2)	23(1)
C(9)	6180(2)	9777(2)	3157(2)	23(1)
C(10)	6104(2)	8488(2)	3024(2)	22(1)
C(11)	5181(2)	7348(2)	2226(2)	24(1)
C(12)	4957(2)	6144(2)	2237(2)	24(1)
C(13)	3976(2)	5001(2)	1417(2)	25(1)
C(14)	4037(2)	4043(2)	1801(2)	27(1)
C(15)	5057(2)	4590(2)	2832(2)	27(1)
C(16)	5499(3)	3906(2)	3550(2)	37(1)
C(17)	10404(2)	8484(2)	8513(2)	30(1)

C(18)	11741(2)	8217(3)	8406(2)	37(1)
C(19)	10551(2)	11020(2)	7974(2)	30(1)
C(20)	9666(3)	11791(2)	8614(2)	37(1)
C(21)	7642(2)	11991(2)	4640(2)	27(1)
C(22)	6999(3)	12554(2)	5673(2)	40(1)
C(23)	5243(2)	10178(2)	2462(2)	26(1)
C(24)	3967(2)	10232(3)	2927(3)	41(1)
C(25)	3062(2)	4938(2)	386(2)	31(1)
C(26)	1863(3)	5398(3)	723(2)	49(1)
C(27)	3237(2)	2660(2)	1259(2)	32(1)
C(28)	3962(3)	1800(2)	474(2)	44(1)
Co(1)	7397(1)	6951(1)	4013(1)	21(1)
I(1)	8979(1)	5778(1)	2914(1)	35(1)
N(1)	8371(2)	7933(2)	5658(2)	24(1)
N(2)	7036(2)	8475(2)	3856(2)	23(1)
N(3)	5607(2)	5828(2)	3099(2)	25(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **26**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	40(1)	29(1)	34(1)	17(1)	3(1)	10(1)
C(2)	25(1)	29(1)	27(1)	13(1)	7(1)	10(1)
C(3)	23(1)	33(1)	26(1)	12(1)	6(1)	11(1)
C(4)	22(1)	28(1)	25(1)	9(1)	5(1)	9(1)
C(5)	21(1)	23(1)	23(1)	7(1)	6(1)	6(1)
C(6)	21(1)	20(1)	25(1)	6(1)	6(1)	4(1)
C(7)	22(1)	20(1)	26(1)	9(1)	7(1)	7(1)
C(8)	24(1)	22(1)	25(1)	11(1)	7(1)	8(1)
C(9)	24(1)	23(1)	25(1)	11(1)	8(1)	8(1)
C(10)	22(1)	23(1)	24(1)	10(1)	5(1)	8(1)
C(11)	23(1)	26(1)	23(1)	9(1)	3(1)	9(1)
C(12)	21(1)	25(1)	24(1)	8(1)	4(1)	7(1)
C(13)	20(1)	25(1)	27(1)	6(1)	6(1)	7(1)
C(14)	23(1)	23(1)	30(1)	7(1)	6(1)	5(1)
C(15)	27(1)	22(1)	31(1)	10(1)	7(1)	8(1)
C(16)	41(1)	25(1)	43(1)	16(1)	-4(1)	4(1)
C(17)	30(1)	38(1)	25(1)	15(1)	3(1)	10(1)
C(18)	34(1)	45(2)	36(1)	17(1)	4(1)	16(1)
C(19)	28(1)	29(1)	28(1)	7(1)	-3(1)	5(1)
C(20)	44(1)	31(1)	28(1)	4(1)	3(1)	10(1)
C(21)	34(1)	20(1)	29(1)	11(1)	5(1)	7(1)
C(22)	54(2)	24(1)	38(1)	6(1)	14(1)	12(1)
C(23)	28(1)	25(1)	30(1)	14(1)	4(1)	10(1)
C(24)	28(1)	48(2)	60(2)	33(1)	13(1)	17(1)
C(25)	29(1)	29(1)	27(1)	5(1)	-1(1)	7(1)
C(26)	34(1)	59(2)	42(2)	4(1)	-6(1)	23(1)
C(27)	32(1)	23(1)	34(1)	7(1)	4(1)	1(1)
C(28)	59(2)	27(1)	38(1)	4(1)	10(1)	9(1)
Co(1)	22(1)	17(1)	23(1)	7(1)	0(1)	7(1)
I(1)	34(1)	33(1)	38(1)	9(1)	8(1)	17(1)
N(1)	26(1)	22(1)	25(1)	9(1)	3(1)	7(1)
N(2)	24(1)	20(1)	24(1)	7(1)	3(1)	7(1)
N(3)	24(1)	19(1)	30(1)	9(1)	2(1)	7(1)

53. Darstellung von Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-kupfer(II) (27)

Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 52.0 mg (87.7 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(II) (8) und überschüssigem NaCl erhält man nach geeigneter Aufarbeitung Chloro-(3,4,8,9,13,14,15-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(II) (27) als violetten Feststoff.

Ausbeute: 33.0 mg (73%)				Schmelzpunkt: 80°C (Zers.)
$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{ClN}_3\text{Cu}$ (515.63)	Ber.:	C 65.22	H 7.43	N 8.15
	Gef.:	C 64.59	H 7.57	N 7.63

MS (EI, 70 eV): 515.3 $[\text{M}]^+$, 479.2 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

54. Kristallstrukturanalyse von Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(II) (27)

Summenformel:	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{ClCuN}_3$
Molekulargewicht:	515.60
Kristallgröße:	0.30 x 0.30 x 0.20 mm
Zellkonstanten:	mit 5358 Reflexen, $2.326 < \theta < 27.559^\circ$ $a = 9.3967(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 66.798(2)^\circ$ $b = 11.7846(14) \text{ \AA}$ $\beta = 75.999(2)^\circ$ $c = 14.3926(17) \text{ \AA}$ $\gamma = 69.868(2)^\circ$ $V = 1364.9(3) \text{ \AA}^3$
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 2
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.255 \text{ gcm}^{-3}$
Absorption:	$\mu = 0.918 \text{ mm}^{-1}$
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 50.00^\circ$, 22590 Reflexe gemessen, 4779 unabhängig [$R(\text{int}) = 0.0291$], 4486 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]

Korrekturen:	LP-Korrektur	und	empirische	Absorptions-Korrektur
	(SADABS2.0)			
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)			
Verfeinerung:	306 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)			
Reflex/Parameter-Verhältnis:	15.62			
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$:	$R_1 = 0.0362$		$wR_2 = 0.0918$	
R indices (all data):	$R_1 = 0.0386$		$wR_2 = 0.0928$	
Restelektronendichte:	$+0.558/-0.208 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$			

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **27**.

	x	y	z	U(eq)
C1(1)	11047(1)	6006(1)	6330(1)	43(1)
Cu(1)	8754(1)	7232(1)	6787(1)	24(1)
C(1)	7662(4)	6673(3)	4898(2)	46(1)
C(2)	7662(3)	8009(2)	4727(2)	35(1)
C(3)	7480(3)	9077(3)	3781(2)	38(1)
C(4)	7612(3)	10093(2)	3952(2)	33(1)
C(5)	7896(3)	9637(2)	5003(2)	29(1)
C(6)	8183(3)	10337(2)	5466(2)	30(1)
C(7)	8434(3)	9957(2)	6497(2)	28(1)
C(8)	8518(3)	10739(2)	7021(2)	30(1)
C(9)	8595(3)	9966(2)	8031(2)	30(1)
C(10)	8549(3)	8733(2)	8099(2)	28(1)
C(11)	8439(3)	7647(2)	8985(2)	29(1)
C(12)	8188(3)	6532(2)	9060(2)	28(1)
C(13)	8054(3)	5456(2)	9992(2)	29(1)
C(14)	7884(3)	4528(2)	9715(2)	30(1)
C(15)	7917(3)	5032(2)	8626(2)	30(1)
C(16)	7824(4)	4366(3)	7961(2)	41(1)
C(17)	7214(4)	9038(3)	2797(2)	51(1)
C(18)	5553(4)	9448(4)	2674(3)	74(1)
C(19)	7479(3)	11444(3)	3230(2)	39(1)
C(20)	5962(4)	12397(3)	3434(2)	53(1)
C(21)	8473(3)	12139(2)	6529(2)	36(1)
C(22)	6858(3)	13043(3)	6400(2)	46(1)
C(23)	8630(3)	10312(3)	8920(2)	38(1)
C(24)	7070(4)	10604(3)	9540(2)	57(1)
C(25)	8079(3)	5414(3)	11047(2)	35(1)
C(26)	6566(3)	6133(3)	11506(2)	47(1)
C(27)	7682(3)	3225(2)	10389(2)	36(1)
C(28)	6014(3)	3218(3)	10683(2)	40(1)
N(1)	7888(2)	8329(2)	5456(2)	31(1)
N(2)	8481(2)	8745(2)	7157(1)	28(1)
N(3)	8074(2)	6220(2)	8234(1)	28(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **27**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cl(1)	43(1)	44(1)	31(1)	-13(1)	-2(1)	-1(1)
Cu(1)	32(1)	23(1)	16(1)	-4(1)	-3(1)	-9(1)
C(1)	67(2)	41(2)	36(2)	-12(1)	-13(1)	-19(1)
C(2)	39(1)	38(1)	28(1)	-10(1)	-5(1)	-12(1)
C(3)	41(2)	44(2)	27(1)	-9(1)	-6(1)	-11(1)
C(4)	31(1)	38(1)	23(1)	-5(1)	-2(1)	-10(1)
C(5)	29(1)	31(1)	22(1)	-3(1)	-3(1)	-9(1)
C(6)	31(1)	27(1)	27(1)	-5(1)	-1(1)	-9(1)
C(7)	29(1)	28(1)	25(1)	-8(1)	1(1)	-9(1)
C(8)	29(1)	31(1)	30(1)	-10(1)	0(1)	-11(1)
C(9)	30(1)	33(1)	29(1)	-11(1)	-2(1)	-11(1)
C(10)	29(1)	31(1)	24(1)	-10(1)	-2(1)	-9(1)
C(11)	27(1)	35(1)	21(1)	-10(1)	-4(1)	-5(1)
C(12)	27(1)	31(1)	20(1)	-6(1)	-2(1)	-6(1)
C(13)	22(1)	32(1)	25(1)	-5(1)	-2(1)	-5(1)
C(14)	27(1)	29(1)	25(1)	-2(1)	-4(1)	-5(1)
C(15)	29(1)	29(1)	27(1)	-5(1)	-2(1)	-10(1)
C(16)	59(2)	35(1)	32(1)	-8(1)	-3(1)	-21(1)
C(17)	67(2)	57(2)	31(2)	-10(1)	-12(1)	-22(2)
C(18)	71(2)	111(3)	55(2)	-21(2)	-14(2)	-46(2)
C(19)	43(2)	41(2)	25(1)	1(1)	-5(1)	-14(1)
C(20)	55(2)	42(2)	47(2)	-1(1)	-12(2)	-7(1)
C(21)	44(2)	33(1)	32(1)	-11(1)	1(1)	-17(1)
C(22)	51(2)	32(1)	50(2)	-11(1)	-4(1)	-9(1)
C(23)	52(2)	36(1)	33(1)	-13(1)	-8(1)	-15(1)
C(24)	71(2)	62(2)	44(2)	-31(2)	8(2)	-20(2)
C(25)	32(1)	41(1)	23(1)	-5(1)	-5(1)	-6(1)
C(26)	42(2)	61(2)	31(2)	-19(1)	-6(1)	-1(1)
C(27)	37(1)	30(1)	30(1)	0(1)	-5(1)	-8(1)
C(28)	41(2)	37(1)	36(2)	-2(1)	-7(1)	-14(1)
N(1)	36(1)	32(1)	23(1)	-6(1)	-4(1)	-11(1)
N(2)	34(1)	28(1)	22(1)	-7(1)	-4(1)	-10(1)
N(3)	32(1)	26(1)	22(1)	-5(1)	-3(1)	-8(1)

55. Darstellung von Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-kupfer(II) (**28**)

Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 56.0 mg (94.4 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(II) (**8**) und überschüssigem NaBr erhält man nach geeigneter Aufarbeitung Bromo-(3,4,8,9,13,14,15-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(II) (**28**) als violetten Feststoff.

Ausbeute: 37.5 mg (71%)

Schmelzpunkt: 159°C (Zers.)

$C_{28}H_{38}BrN_3Cu$ (560.08)	Ber.:	C 60.05	H 6.84	N 7.50
	Gef.:	C 59.94	H 7.39	N 6.34

MS (EI, 70 eV): 479.1 [M-Br]⁺.

56. Darstellung von Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-kupfer(II) (29)

48.0 mg (80.9 μ mol) Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-kupfer(II) (8) und überschüssiges NaI werden in 20 ml CH_2Cl_2 für 4h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird die grüne Lösung vom Solvens befreit. Umkristallisation des violetten Rückstands aus CH_2Cl_2/n -Hexan liefert Iodo-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(II) (29) in Form eines violetten Pulvers.

Ausbeute: 33.0 mg (68%)

Schmelzpunkt: 111°C

$C_{28}H_{38}CuIN_3$ (607.08)	Ber.:	C 55.40	H 6.31	N 6.92
	Gef.:	C 56.10	H 6.39	N 6.33

MS (EI, 70 eV): 479.2 [M-I]⁺.

57. Darstellung von Azido-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-kupfer(II) (30)

Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 53.0 mg (89.4 μ mol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(II) (8) und überschüssigem NaN_3 erhält man nach geeigneter Aufarbeitung unter Inertgasatmosphäre Azido-(3,4,8,9,13,14,15-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(II) (30) als violetten Feststoff.

Ausbeute: 36.9 mg (79%)

Schmelzpunkt: 65°C

$C_{28}H_{38}N_6Cu$ (522.20)	Ber.:	C 64.40	H 7.34	N 16.09
	Gef.:	C 62.42	H 7.15	N 12.26

MS (EI, 70 eV): 493.3 $[M-N_2]^+$, 479.2 $[M-N_3]^+$.

58. Darstellung von Isocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-kupfer(II) (31)

Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 51.0 mg (86.0 μ mol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(II) (**8**) und überschüssigem KOCN erhält man nach geeigneter Aufarbeitung Isocyanato-(3,4,8,9,13,14,15-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(II) (**31**) als violetten Feststoff.

Ausbeute: 42.7 mg (95%)

Schmelzpunkt: 80°C (Zers.)

MS (EI, 70 eV): 521.0 $[M]^+$, 479.0 $[M-OCN]^+$.

59. Darstellung von Isothiocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(II) (32)

Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 50.0 mg (84.3 μ mol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(II) (**8**) und überschüssigem KSCN erhält man nach geeigneter Aufarbeitung Thiocyanato-(3,4,8,9,13,14,15-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(II) (**32**) als violetten Feststoff.

Ausbeute: 41.7 mg (92%)

Schmelzpunkt: 116°C (Zers.)

$C_{29}H_{38}N_4SCu$ (538.26)	Ber.:	C 64.71	H 7.12	N 10.41
	Gef.:	C 64.78	H 6.94	N 10.01

MS (EI, 70 eV): 479.1 $[M-SCN]^+$.

60. Darstellung von Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-zink(II) (33)

Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 52.5 mg (88.2 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) (**9**) und überschüssigem NaCl erhält man nach geeigneter Aufarbeitung Chloro-(3,4,8,9,13,14,15-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) (**33**) als violetten Feststoff.

Ausbeute: 36.1 mg (79%)

Schmelzpunkt: 172°C

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{ClN}_3\text{Zn}$ (517.63)

Ber.: C 64.97

H 7.40

N 8.12

Gef.: C 64.52

H 7.62

N 7.15

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 295 K): 1.14 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.20, 1.24 (je t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, überlagernde Signale, $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.42 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.60, 2.62 (je q, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, überlagernde Signale, $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.67 (s, 6H, $2 \times$ terminal CH_3), 6.86 (s, 2H, $2 \times$ meso-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 295 K): 13.8, 15.9, 16.2, 16.5, 16.6, 16.8, 17.1, 118.7, 133.9, 137.6, 142.1, 142.2, 148.2, 169.3.

MS (EI, 70 eV): 515.2 [M^+], 479.2 [$\text{M}-\text{Cl}-\text{H}^+$].

HRMS (EI, 70 eV): ber.: 515.204571, gef.: 515.203936, $\Delta = 0.635$ mmu [M^+].

61. Darstellung von Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-zink(II) (34)

Eine Lösung von 38.0 mg (63.8 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) (**9**) in 15 ml Toluol wird bei -100°C tropfenweise mit einer ebenfalls auf -100°C gekühlten Lösung von 9.74 mg (63.8 μmol , 8.40 μl) Me_3SiBr in 15 ml Toluol versetzt, wobei sich die Farbe der Lösung von Grün nach Blau ändert. Anschließend wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und filtriert. Radialchromatographische Reinigung an Silicagel mit CH_2Cl_2 liefert Bromo-(3,4,8,9,13,14-

hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) (**34**) in der intensiv grünen Bande. Nach Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan resultieren violette Kristalle.

Ausbeute: 21.5 mg (60%)

Schmelzpunkt: 170°C

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{BrN}_3\text{Zn}$ (561.92)

Ber.: C 59.85

H 6.82

N 7.48

Gef.: C 58.57

H 6.83

N 6.73

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 295 K): 1.03-1.23 (m, 18H, $6 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.38 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.56 (q, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.63 (s, 6H, $2 \times$ terminal CH_3), 6.81 (s, 2H, $2 \times$ meso-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 295 K): 14.2, 14.9, 16.9, 17.3, 17.4, 17.9, 18.2, 120.0, 135.0, 138.4, 143.8, 143.9, 148.7, 170.4.

HRMS (EI, 70 eV): ber.: 559.154054, gef.: 559.153833, $\Delta = 0.221$ mmu $[\text{M}]^+$.

62. Darstellung von Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-zink(II) (**35**)

37.0 mg (62.2 μmol) Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) (**9**) und überschüssiges NaI werden in 20 ml CH_2Cl_2 für 4h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird die grüne Lösung vom Solvens befreit. Umkristallisation des violetten Rückstands aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan liefert Iodo-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) (**35**) in Form eines violetten Pulvers.

Ausbeute: 36.0 mg (95%)

Schmelzpunkt: 108°C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.11 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.19 (t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.44 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.63 (q, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.63 (s, 6H, überlappende Signale, $2 \times$ terminal CH_3), 6.90 (s, 2H, $2 \times$ meso-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.9, 17.1, 17.4, 17.9, 18.0, 18.1, 18.5, 120.0, 135.7, 139.2, 143.0, 143.3, 150.0, 171.2.

MS (EI, 70 eV): 607.2 $[\text{M}]^+$, 480.3 $[\text{M-I}]^+$.

HRMS (EI, 70 eV): ber.: 607.140191, gef.: 607.139805, $\Delta = 0.386$ mmu $[\text{M}]^+$.

63. Darstellung von Azido-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-zink(II) (36)

Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 50.0 mg (84.0 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) (9) und überschüssigem NaN_3 erhält man nach geeigneter Aufarbeitung Azido-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) (36) als violetten Feststoff.

Ausbeute: 37.7 mg (86%)

Schmelzpunkt: 154°C (Zers.)

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{Zn}$ (524.04)

Ber.: C 64.18

H 7.31

N 16.04

Gef.: C 63.96

H 7.24

N 15.56

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.12 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.18, 1.19 (je t, überlappende Signale, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.45 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.60 (q, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.64 (s, 6H, $2 \times$ terminal CH_3), 6.88 (s, 2H, $2 \times$ meso-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 15.3, 17.5, 17.8, 17.9, 18.3, 18.6, 18.8, 120.5, 136.0, 139.6, 143.8, 144.1, 150.0, 171.6.

64. Kristallstrukturanalyse von Azido-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) (36)

Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{Zn}$

Molekulargewicht: 524.01

Kristallgröße: 0.29 x 0.24 x 0.15 mm

Zellkonstanten: mit 8425 Reflexen, $2.430 < \theta < 28.226^\circ$

$a = 15.5919(8)$ Å

$b = 17.4451(9)$ Å

$c = 19.8805(10)$ Å

$V = 5407.5(5)$ Å³

Raumgruppe: orthorhombisch, Pbc_a (No. 61), $Z = 8$

Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.287 \text{ gcm}^{-3}$	
Absorption:	$\mu = 0.935 \text{ mm}^{-1}$	
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 52.74^\circ$, 69567 Reflexe gemessen, 5532 unabhängig [R(int) = 0.0279], 5187 beobachtet [I>2 σ (I)]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	324 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	17.07	
R-Werte für [I>2 σ (I)]:	$R_1 = 0.0381$	$wR_2 = 0.0954$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0404$	$wR_2 = 0.0972$
Restelektronendichte:	$+0.417/-0.272 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **36**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	5943(1)	4710(1)	6388(1)	35(1)
C(2)	6216(1)	4476(1)	5702(1)	28(1)
C(3)	7079(1)	4514(1)	5440(1)	29(1)
C(4)	7042(1)	4268(1)	4791(1)	28(1)
C(5)	6152(1)	4061(1)	4663(1)	26(1)
C(6)	5839(1)	3746(1)	4083(1)	26(1)
C(7)	4987(1)	3494(1)	3942(1)	25(1)
C(8)	4653(1)	3246(1)	3313(1)	25(1)
C(9)	3785(1)	3108(1)	3417(1)	25(1)
C(10)	3623(1)	3274(1)	4111(1)	25(1)
C(11)	2824(1)	3256(1)	4455(1)	25(1)
C(12)	2651(1)	3486(1)	5102(1)	27(1)
C(13)	1835(1)	3407(1)	5445(1)	31(1)
C(14)	1963(1)	3633(1)	6096(1)	34(1)
C(15)	2849(1)	3871(1)	6142(1)	31(1)
C(16)	3294(1)	4170(1)	6752(1)	41(1)
C(17)	7853(1)	4754(1)	5837(1)	40(1)
C(18)	8216(2)	4106(2)	6264(1)	60(1)
C(19)	7764(1)	4185(1)	4297(1)	33(1)
C(20)	8114(1)	3367(1)	4251(1)	44(1)
C(21)	5143(1)	3175(1)	2667(1)	32(1)
C(22)	5205(2)	3916(2)	2275(1)	51(1)
C(23)	3135(1)	2878(1)	2899(1)	33(1)
C(24)	2641(2)	3556(2)	2612(1)	50(1)

C(25)	1021(1)	3117(1)	5139(1)	37(1)
C(26)	523(2)	3723(2)	4762(2)	55(1)
C(27)	1326(2)	3622(1)	6667(1)	46(1)
C(28)	849(2)	4363(2)	6748(1)	59(1)
N(1)	5668(1)	4210(1)	5249(1)	26(1)
N(2)	4362(1)	3495(1)	4419(1)	25(1)
N(3)	3254(1)	3790(1)	5561(1)	26(1)
N(4)	4821(1)	2957(1)	6122(1)	31(1)
N(5)	5551(1)	2876(1)	6295(1)	29(1)
N(6)	6247(1)	2783(1)	6478(1)	42(1)
Zn(1)	4518(1)	3694(1)	5385(1)	24(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **36**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	43(1)	34(1)	29(1)	-4(1)	-2(1)	-1(1)
C(2)	35(1)	22(1)	26(1)	3(1)	-3(1)	-1(1)
C(3)	32(1)	25(1)	31(1)	5(1)	-5(1)	-4(1)
C(4)	28(1)	25(1)	30(1)	7(1)	-2(1)	-2(1)
C(5)	26(1)	26(1)	25(1)	6(1)	0(1)	1(1)
C(6)	25(1)	30(1)	24(1)	4(1)	2(1)	3(1)
C(7)	26(1)	27(1)	21(1)	1(1)	1(1)	4(1)
C(8)	28(1)	25(1)	22(1)	0(1)	2(1)	3(1)
C(9)	28(1)	26(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(10)	26(1)	26(1)	22(1)	2(1)	-2(1)	1(1)
C(11)	24(1)	27(1)	24(1)	3(1)	0(1)	-1(1)
C(12)	26(1)	29(1)	26(1)	4(1)	1(1)	2(1)
C(13)	28(1)	33(1)	31(1)	2(1)	6(1)	1(1)
C(14)	35(1)	36(1)	31(1)	2(1)	8(1)	4(1)
C(15)	33(1)	35(1)	25(1)	0(1)	3(1)	8(1)
C(16)	40(1)	57(1)	25(1)	-6(1)	1(1)	8(1)
C(17)	39(1)	42(1)	38(1)	1(1)	-8(1)	-14(1)
C(18)	51(1)	70(2)	58(2)	14(1)	-27(1)	-8(1)
C(19)	26(1)	38(1)	35(1)	5(1)	1(1)	-6(1)
C(20)	30(1)	49(1)	52(1)	4(1)	3(1)	4(1)
C(21)	30(1)	40(1)	25(1)	-7(1)	5(1)	0(1)
C(22)	53(1)	65(2)	34(1)	16(1)	15(1)	11(1)
C(23)	30(1)	43(1)	25(1)	-7(1)	1(1)	-9(1)
C(24)	41(1)	68(2)	41(1)	3(1)	-18(1)	-3(1)
C(25)	31(1)	44(1)	38(1)	-4(1)	9(1)	-8(1)
C(26)	42(1)	56(2)	66(2)	6(1)	-18(1)	-12(1)
C(27)	47(1)	53(1)	37(1)	-1(1)	14(1)	-3(1)
C(28)	52(2)	75(2)	50(2)	-4(1)	18(1)	11(1)
N(1)	27(1)	27(1)	24(1)	2(1)	-1(1)	2(1)
N(2)	24(1)	31(1)	20(1)	3(1)	-1(1)	2(1)
N(3)	25(1)	32(1)	22(1)	1(1)	0(1)	5(1)
N(4)	28(1)	38(1)	29(1)	11(1)	-1(1)	1(1)
N(5)	33(1)	30(1)	23(1)	7(1)	2(1)	3(1)
N(6)	30(1)	55(1)	42(1)	11(1)	-5(1)	8(1)
Zn(1)	23(1)	31(1)	18(1)	2(1)	-1(1)	3(1)

65. Darstellung von Isocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-zink(II) (37)

Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 70.0 mg (0.12 mmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) (**9**) und überschüssigem NaOCN erhält man nach geeigneter Aufarbeitung Isocyanato-(3,4,8,9,13,14,15-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) (**37**) als violetten Feststoff.

Ausbeute: 56.1 mg (91%)

Schmelzpunkt: 146°C

 $C_{29}H_{38}N_4OZn$ (524.04)

Ber.: C 66.47

H 7.31

N 10.69

Gef.: C 66.14

H 7.28

N 10.41

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.12 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.19, 1.20 (jeweils t, überlappende Signale, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.45 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.61 (s, 6H, $2 \times$ terminal CH_3), 2.62 (m, 8H, $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.87 (s, 2H, $2 \times$ meso-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.9, 17.1, 17.4, 17.9, 18.1, 18.4, 30.0, 120.1, 135.6, 139.1, 143.4, 143.7, 149.6, 170.9. Das OCN-Signal konnte nicht detektiert werden.

MS (EI, 70 eV): 522.2 (M^+)

66. Darstellung von Chloro-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (38)

Eine Lösung von 83.9 mg (0.15 mmol) Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**13**) in 30 ml Toluol wird bei -100°C tropfenweise mit einer ebenfalls auf -100°C gekühlten Lösung von 15.7 mg (0.15 mmol, 18.4 μl) Me_3SiCl in 40 ml Toluol versetzt, wobei sich die Farbe der Lösung von Grün nach Blau ändert. Anschließend wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und filtriert. Radialchromatographische Reinigung an Silicagel mit CH_2Cl_2 liefert Chloro-(3,4,13,14-

tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**38**) in der intensiv grünen Bande. Nach Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan resultieren violette Kristalle.

Ausbeute: 70 mg (97%)

Schmelzpunkt: 163°C

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{ClN}_3\text{Pd}$ (502.40)

Ber.: C 57.38

H 6.02

N 8.36

Gef.: C 55.70

H 6.22

N 7.32

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.06 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.19 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.34 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.53 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.69 (s, 6H, $2 \times$ terminal CH_3), 6.61, 6.74 (jeweils s, 4H, $2 \times$ meso-H, $2 \times \beta$ -H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.6, 16.6, 18.2, 18.4, 20.6, 122.1, 123.0, 138.5, 138.9, 140.6, 148.8, 176.9.

MS (EI, 70 eV): 503.1 (M^+), 465.1 [$\text{M}-\text{Cl}$] $^+$.

67. Darstellung von Bromo-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (**39**)

a) 40.0 mg (69.0 μmol) Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (**12**) und 11.6 mg (69.0 μmol , 10 μl) Trimethylsilylbromid werden in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und über 1 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und filtriert. Radialchromatographische Reinigung an Silicagel mit CH_2Cl_2 liefert Bromo-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**39**) in der intensiv grünen Bande. Nach Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan resultieren violette Kristalle.

Ausbeute: 30 mg (78 %)

b) Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 50.0 mg (86.2 μmol) Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**13**) und überschüssigem NaBr erhält man nach geeigneter Aufarbeitung Bromo-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**36**) als violetten Feststoff.

Ausbeute: 44.79 mg (95%)

Schmelzpunkt: 181°C

 $C_{24}H_{30}BrN_3Pd$ (546.85)

Ber.: C 52.71

H 5.53

N 7.68

Gef.: C 53.10

H 5.65

N 7.41

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.07 (t, 6H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 1.18 (t, 6H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 2.35 (q, 4H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 2.52 (q, 4H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 2.80 (s, 6H, $2 \times$ terminal CH_3), 6.66, 6.75 (jeweils s, 4H, $2 \times$ meso-H, $2 \times \beta$ -H).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.6, 16.6, 17.1, 18.2, 18.5, 121.9, 123.8, 138.7, 139.1, 140.1, 148.7, 176.3.

MS (EI, 70 eV): 546.9 $[M]^+$, 465.0 $[M-Br]^+$.

68. Darstellung von Iodo-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (40)

61.3 mg (96.4 μ mol) Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (**13**) und überschüssiges NaI werden in 25 ml CH_2Cl_2 für 4h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird die grüne Lösung vom Solvens befreit. Umkristallisation des violetten Rückstands aus CH_2Cl_2/n -Hexan liefert Iodo-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**40**) in Form eines violetten Pulvers.

Ausbeute: 46.9 mg (82%)

Schmelzpunkt: 152°C

 $C_{24}H_{30}IN_3Pd$ (593.85)

Ber.: C 48.54

H 5.09

N 7.08

Gef.: C 48.27

H 5.33

N 6.77

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.08 (t, 6H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 1.16 (t, 6H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 2.36 (q, 4H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 2.53 (q, 4H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 2.85 (s, 6H, $2 \times$ terminal CH_3), 6.72, 6.77 (jeweils s, 4H, $2 \times$ meso-H + $2 \times \beta$ -H).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.6, 16.7, 18.2, 18.6, 25.9, 121.9, 124.2, 138.6, 139.1, 139.3, 148.7, 175.0.

MS (EI, 70 eV): 592.9 $[M]^+$; 466.0 $[M-I]^+$.

69. Umsetzung von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl)-palladium(II) (10) mit LiCp*

Eine Lösung von 28.6 mg (45.0 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl)palladium(II) (**11**) in 15 ml Toluol wird mit 6.40 mg (45.0 μmol) LiCp* versetzt. Bei Zugabe ändert sich die Farbe der Lösung von Grün nach Violett. Nach 90 min wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand in 50 ml *n*-Pentan aufgenommen. Die violette Lösung wird über Celite filtriert und das Solvens im Vakuum entfernt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstands zeigt ein nicht näher identifizierbares Produktgemisch.

70. Umsetzung von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl)zink(II) (9) mit Alkylierungsmitteln

a) Zu 58.5 mg (98.3 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl)zink(II) (**9**) in 50 ml *n*-Pentan werden bei -100°C 32.8 μl (98.3 μmol) einer 3.0 M Lösung von MeMgBr in THF zugetropft. Die hellgrüne Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von 5h auf Raumtemperatur gebracht und anschließend vom entstandenen Niederschlag abgehoben. Nach Entfernen des Solvens wird der violette Rückstand im Vakuum getrocknet. Die NMR-spektroskopische Untersuchung ergibt die Bildung von Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl)zink(II) (**34**) (NMR-Daten siehe Versuch 61).

b) Zu einer Lösung von 70.9 mg (0.12 mmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl)zink(II) (**9**) in 15 ml Toluol wird bei -100°C eine Lösung von 41.8 mg (0.12 mmol) $(\text{PhCH}_2)_2\text{Mg}$ in 15 ml Toluol getropft. Die violette Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von 5h auf Raumtemperatur gebracht und anschließend vom entstandenem Niederschlag abgehoben. Das Solvens wird entfernt und die Mischung NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei zeigt sich die Bildung eines nicht identifizierbaren Produktgemischs.

71. Versuche zur Darstellung von Methyl-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II)

a) 78.2 mg (0.13 mmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-zink(II) (**9**) in 40 ml *n*-Pentan werden bei -100°C mit 0.13 ml (0.13 mmol) einer 1.0 M Lösung von ZnMe_2 in *n*-Heptan versetzt. Während der langsamen Erwärmung der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur ändert sich die Farbe von Grün nach Violett. Die Lösung wird vom gebildeten Niederschlag abgehoben, das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei zeigt sich die Bildung eines nicht identifizierbaren Produktgemischs.

b) 0.51 ml (1.12 mmol) einer 2.0 M Lösung von ZnMe_2 in Toluol werden auf 30 ml verdünnt und auf -100°C abgekühlt. Diese Lösung wird langsam zu 0.51 mmol 3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrin (**5**) getropft und die grüne Lösung langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach Filtration über Celite wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei zeigt sich die Bildung eines Produktgemischs, dessen eine Komponente als Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) (**9**) identifiziert werden konnte.

72. Versuch zur Darstellung von Methyl-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)

30.0 mg (51.7 μmol) Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (**13**) werden in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf -100°C gekühlt. Unter Rühren werden 0.10 ml (51.7 μmol) einer 2.0 M Lösung von ZnMe_2 in Toluol zugegeben. Das Kältebad wird entfernt und die Reaktionsmischung über 16 h gerührt. Nach Filtration über Celite wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen. Die radialchromatographische Reinigung an Silicagel mit CH_2Cl_2 liefert eine intensiv grüne Bande. Die grüne Fraktion wird gesammelt und das Lösungsmittel entfernt. Zur weiteren Reinigung wird aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan umkristallisiert. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt ein Produktgemisch aus hauptsächlich zwei Komponenten, die nicht eindeutig identifiziert werden konnten.

73. Versuch zur Darstellung von Methyl-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl)platin(II)

59.0 mg (0.11 mmol) Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl)zink(II) (**33**) und überschüssiges NaCN werden in einem Gemisch aus je 10 ml Et₂O und entgastem Wasser 16h intensiv gerührt, wobei sich die Farbe der etherischen Lösung von Grün nach Rot ändert. Nach Phasentrennung wird die organische Phase noch zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen, anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in 15 ml CH₂Cl₂ aufgenommen.

Diese rote Lösung wird zu einer Lösung von 40.3 mg (0.11 mmol) (COD)PtMeCl in 10 ml CH₂Cl₂ getropft, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und der Rückstand erschöpfend mit *n*-Pentan gewaschen. Die NMR-spektroskopische Analyse ergibt ein nicht näher zu identifizierendes Produktgemisch.

74. Umsetzung von Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (**18**) mit Phenyl-(triphenylstannyl)acetylen

Zu einer Lösung von 23.9 mg (52.9 µmol) Phenyl-(triphenylstannyl)acetylen in 20 ml Benzol wird bei 0°C eine Lösung von 34.4 mg (52.9 µmol) Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**18**) in 20 ml Benzol gegeben und anschließend 14h bei Raumtemperatur gerührt. Die grüne Lösung wird über Celite filtriert, im Vakuum vom Solvens befreit und zweimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen. Die DC-Kontrolle des Rückstands weist zwei grüne Banden auf, von denen die zweite dem Edukt zugeordnet werden konnte. Bei Versuchen der chromatographischen Reinigung sowohl an Silica als auch an Al₂O₃ zersetzt sich das Produkt vollständig.

75. Umsetzung von Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-kobalt(II) (25) mit *t*BuO₂H

Eine Lösung von 50.0 mg (97.8 μ mol) Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) (25) in 15 ml CH₂Cl₂ wird mit 0.1 ml einer 70%igen Lösung von *t*BuO₂H in Wasser versetzt. Nach 5min färbt sich die Lösung braun. Eine DC-Kontrolle der Lösung ergibt die vollständige Zersetzung des Edukts.

76. Versuch zur Oxidation von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) (6)

44.0 mg (0.16 mmol) Cp₂FeBF₄ in 40 ml CH₂Cl₂ werden bei -100°C langsam zu einer Lösung von 95.0 mg (0.16 mmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) (6) in 20 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach langsamer Erwärmung der grünen Lösung auf Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand erschöpfend mit *n*-Pentan gewaschen. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des violetten Pulvers weist nur die Signale des Edukts auf.

77. Versuch zur Darstellung von MeCN-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(I)

Zu einer Lösung von 30.0 mg (50.6 μ mol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kupfer(II) (8) in 15 ml MeCN werden 9.41 mg (50.6 μ mol) Cp₂Fe gegeben. Nach 1h wird die grüne Lösung vom Solvens befreit und der Rückstand zweimal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen. Laut ¹H-NMR-Spektrum fand keine Umsetzung statt.

2.4. Kapitel 4

Austauschreaktionen von TrpyPdOAc_f-Komplexen **11** und **13** gegen schwachkoordinierende Anionen: Darstellung von kationischen TrpyPd(II)-L-Komplexen als B(Ar_f)₄-Salze - Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von Trifluoracetato-tripyrrinatometall(II) **11** oder **13** und NaB(Ar_f)₄ (1 Äq.) in trockenem CH₂Cl₂ (25 ml) wird 16h gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingengt, mehrmals mit kaltem *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Für die weitere Umsetzung nimmt man das Rohprodukt in wenig CH₂Cl₂ auf und setzt eine stöchiometrische Menge (berechnet auf **11** oder **13**) des entsprechenden Reagenzes zu, wobei zumeist eine Farbvertiefung zu beobachten ist. Nach zehnminütiger Reaktion werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mehrmals mit kaltem *n*-Pentan gewaschen, und schließlich getrocknet. Nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂/*n*-Pentan (1 ml:10 ml) bei -60°C erhält man ein violetteres Pulver, das im Vakuum getrocknet wird.

78. Darstellung von Difluorphosphato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl-tripyrrinato)palladium(II) (**41**)

Eine Lösung von 273 mg (0.43 mmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) (**11**) in 40 ml CH₂Cl₂ wird mit überschüssigem NaPF₆ 16h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die grüne Lösung filtriert und im Vakuum vom Solvens befreit. Der Rückstand wird dreimal mit je 5 ml kalten *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 224.1 mg (78%)

Schmelzpunkt: 134°C

Wegen nicht abtrennbarer Verunreinigungen konnte keine CHN-Analyse erhalten werden.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 1.04 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 1.10 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 1,13 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.30 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.36 [s(br), 6H, 2×terminal CH₃], 2.48, 2.49 (jeweils q, überlappende Signale, 8H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4×CH₂CH₃), 6.59 [s(br), 2H, 2×*meso*-H].

¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): -76.8 (m).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): -18.9 (tm).

MS (FAB): 522.2 [M-PO₂F₂]⁺.

79. Darstellung von Difluorphosphato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (42)

Eine Lösung von 30.0 mg (51.7 μmol) Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**13**) in 40 ml CH₂Cl₂ wird mit überschüssigem NaPF₆ 16h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die grüne Lösung filtriert und im Vakuum vom Solvens befreit. Der Rückstand wird exzessiv mit je 5 ml kalten *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 8.4 mg (29%)

C ₂₄ H ₃₀ F ₂ N ₃ O ₂ PPd (567.9)	Ber.: C 50.76	H 5.33	N 7.40
	Gef.: C 50.60	H 4.96	N 6.42

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 295 K):): 1.08 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 1.17 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.32 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.55 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.57 (s, 6H, 2×terminal CH₃), 6.62 [s(br), 4H, 2×*meso*-H + 2×β-H].

¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): -76.1 (m).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): -18.0 (tm).

80. Umsetzung von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (11) mit NaBF₄

Eine Lösung von 41.2 mg (64.8 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**11**) in 40 ml CH_2Cl_2 wird mit überschüssigem NaBF_4 16h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Celite wird das Solvens im Vakuum entfernt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung ergibt, daß keine Umsetzung stattfand.

81. Umsetzung von Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (**17**) mit AgBF_4

7.20 mg (3.70 μmol) AgBF_4 und 22.3 mg (3.70 μmol) Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**17**) werden unter Lichtausschluß in 10 ml 1,1,1-Trifluortoluol gerührt. Nach 5min färbt sich die Lösung schwarz. Die NMR-spektroskopische Untersuchung ergibt die vollständige Zersetzung des Edukts.

82. Darstellung von (3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**43**)

Eine Lösung von 44.0 mg (69.2 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**11**) und 61.3 mg (69.2 μmol) $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ in 25 ml trockenem CH_2Cl_2 wird 16h gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum vom Solvens befreit, mehrmals mit kaltem *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 70.8 mg (74%)

Schmelzpunkt: 87°C (Zers.)

$\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{BF}_{24}\text{N}_3\text{Pd}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1471.19) Ber.: C 49.80 H 3.56 N 2.86

Gef.: C 50.02 H 3.84 N 3.02

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.09 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.15 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.21 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.42 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.55 (s, 6H, $2\times\text{terminal CH}_3$), 2.58 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $4\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.62 (q,

4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.94 (s, 2H, $2 \times \text{meso-H}$), 7.57 (s, 4H, $4 \times \text{para-H}$), 7.73 (s, 8H, $8 \times \text{ortho-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.8, 16.7, 17.1, 17.4, 18.0, 18.5, 18.7, 117.9 [s(br), $4 \times \text{para-C}$], 121.7, 125.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.1$ Hz, $8 \times \text{CF}_3$), 129.0 (qq, $^2J_{\text{CF}} = 31.5$ Hz, $^3J_{\text{BC}} = 2.9$ Hz, $8 \times \text{meta-C}$), 135.2 (s, $8 \times \text{ortho-CH}$), 137.2, 138.6, 138.7, 141.0, 152.6, 162.2 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49.0$ Hz, $4 \times \text{ipso-C}$), 173.3.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): -62.7.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 183 K): 0.90-0.96 (m, 18H, $6 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.96 (s, 6H, $2 \times \text{terminal CH}_3$), 2.02 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.20-2.32 (m, 8H, $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.24 (s, 2H, $2 \times \text{meso-H}$), 7.54 (s, 4H, $4 \times \text{para-H}$), 7.73 (s, 8H, $8 \times \text{ortho-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 183 K): 14.5 [q(br), $^1J_{\text{CH}} = 79.2$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$], 16.0 (q, $^1J_{\text{CH}} = 129.0$ Hz, $2 \times \text{terminal CH}_3$), 17.0 [q(br), $^1J_{\text{CH}} = 126.4$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$], 17.2 [q(br), $^1J_{\text{CH}} = 127.5$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$], 17.3 [t(br), $^1J_{\text{CH}} = 128.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$], 17.4 [t(br), $^1J_{\text{CH}} = 130.1$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$], 17.5 [t(br), $^1J_{\text{CH}} = 132.5$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$], 117.1 [d(br), $^1J_{\text{CH}} = 157.0$ Hz, $2 \times \text{meso-CH} + 4 \times \text{para-H}$], 123.9 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.9$ Hz, $8 \times \text{CF}_3$), 128.0 (q, $^2J_{\text{CF}} = 31.6$ Hz, $4 \times \text{meta-C}$), 134.1 (d, $^1J_{\text{CH}} = 161.3$ Hz, $8 \times \text{ortho-CH}$), 135.7, 136.9, 137.3, 137.9, 146.9, 161.2 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49.0$ Hz, $4 \times \text{ipso-C}$), 171.7.

83. Darstellung von (μ^2 -Trifluoracetato)-bis[(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl-triptyrriato)palladium(II)] als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (44)

Eine Lösung von 42.7 mg (67.1 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltriptyrriato)palladium(II) (**11**) und 29.8 mg (33.6 μmol) $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ in trockenem CH_2Cl_2 (25 ml) wird 16h gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Filtrat wird auf 1 ml eingengt, mit 10 ml *n*-Pentan überschichtet und bei -60°C gelagert. Nach 5h wird die überstehende Lösung verworfen und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 66.5 mg (98%)

Schmelzpunkt: 121°C (Zers.)

$\text{C}_{90}\text{H}_{88}\text{BF}_{27}\text{N}_6\text{O}_2\text{Pd}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2107.27) Ber.: C 51.30 H 4.21 N 3.99

Gef.: C 51.54 H 4.42 N 3.58

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 1.02 (t, 12H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4×CH₂CH₃), 1.05 (t, 12H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4×CH₂CH₃), 1.09 (t, 12H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4×CH₂CH₃), 2.11 [s(br), 12H, 4×terminal CH₃], 2.25 (q, 8H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4×CH₂CH₃), 2.37, 2.39 (je q, überlappende Signale, 16H, 8×CH₂CH₃), 6.39 (s, 4H, 4×*meso*-H), 7.57 (s, 4H, 4×*para*-H), 7.73 (s, 8H, 8×*ortho*-H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 14.7, 16.7, 17.0, 17.3, 18.3, 18.4 (s, 4×CH₂CH₃), 117.8 [s(br), 4×*para*-C], 118.5, 125.0 (q, ¹J_{CF} = 271.8 Hz, 8×CF₃), 129.2 (qq, ²J_{CF} = 31.5 Hz, ³J_{BC} = 2.9 Hz, 8×*meta*-C), 135.2 [s(br), 8×*ortho*-C], 137.1, 138.4, 138.7, 139.0, 148.3, 162.1 (q, ¹J_{BC} = 49.9 Hz, 4×*ipso*-C), 172.7.

¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): -62.8 (s, 24F, 8×CF₃), -73.2 (s, 3F, CF₃CO₂).

MS (EI, 70 eV): 635.5 [M-C₂₈H₃₈N₃Pd-B(Ar_f)₄]⁺, 522.4 [M-C₂₈H₃₈N₃Pd⁺-B(Ar_f)₄-OAc_f]⁺.

84. Kristallstrukturanalyse von (μ²-Trifluoracetato)-bis[(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)][B(Ar_f)₄] (44)

Summenformel:	C ₉₀ H ₈₈ BF ₂₇ N ₆ O ₂ Pd ₂ × CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht:	2107.20
Kristallgröße:	0.20 x 0.20 x 0.12 mm
Zellkonstanten:	mit 5109 Reflexen, 2.555 < θ < 29.245° a = 17.673(4) Å α = 101.89(3)° b = 17.750(4) Å β = 102.86(3)° c = 18.212(4) Å γ = 115.23(3)° V = 4736.0(16) Å ³
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 2
Dichte:	d _{ber.} = 1.478 gcm ⁻³
Absorption:	μ = 0.539 mm ⁻¹
Messung:	T = 193(2) K, ω-scan, 2θ(max) = 50.00°, 78570 Reflexe gemessen, 16627 unabhängig [R(int) = 0.0502], 12697 beobachtet [I > 2σ(I)]
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)
Verfeinerung:	1412 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)

Reflex/Parameter-Verhältnis: 11.78

R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$: $R_1 = 0.0485$ $wR_2 = 0.1249$

R indices (all data): $R_1 = 0.0670$ $wR_2 = 0.1332$

Restelektronendichte: $+0.785/-0.723 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Die CF_3 -Gruppe des $(\mu^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)$ -Liganden ist rotationsfehlgeordnet. Es wurden zwei unabhängige Positionen gefunden und unter Anwendung von Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) frei verfeinert (Besetzungsfaktoren $F1\text{-}F3 : F1'\text{-}F3' = 65 : 35$). Sechs der acht CF_3 -Gruppen des $\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ -Anions sind ebenfalls fehlgeordnet und konnten unter Anwendung von Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) verfeinert werden (Besetzungsfaktoren: $F4\text{-}F6 : F4'\text{-}F6' = 65 : 35$; $F7\text{-}F9 : F7'\text{-}F9' = 70 : 30$; $F13\text{-}F15 : F13'\text{-}F15' = 75 : 25$; $F19\text{-}F21 : F19'\text{-}F21' = 55 : 45$; $F22\text{-}F24 : F22'\text{-}F24' = 75 : 25$; $F25\text{-}F27 : F25'\text{-}F27' = 70 : 30$). In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein lagefehlgeordnetes Solvensmolekül (CH_2Cl_2). Es konnten zwei unabhängige Positionen gefunden und unter Anwendung von Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) und auf die interatomaren Abstände (SADI) frei verfeinert werden (Besetzungsfaktoren $C99, C11, C12 : C99', C11', C12' = 60 : 40$). Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **44**.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	8028(1)	3409(1)	4211(1)	40(1)
Pd(2)	6235(1)	2497(1)	4562(1)	45(1)
N(1)	7523(2)	2344(2)	3182(2)	43(1)
N(2)	8567(2)	2889(2)	4875(2)	41(1)
N(3)	8721(2)	4569(2)	5130(2)	45(1)
N(4)	5414(2)	1678(2)	3432(2)	50(1)
N(5)	6373(2)	1510(2)	4783(2)	44(1)
N(6)	6857(2)	3263(2)	5750(2)	49(1)
O(1)	7312(2)	3942(2)	3693(2)	52(1)
O(2)	6178(2)	3494(2)	4173(2)	59(1)
B	12143(3)	2556(2)	9521(3)	41(1)
F(10)	8936(2)	234(2)	7310(2)	125(1)
F(11)	9160(2)	-281(2)	6294(2)	110(1)
F(12)	9481(2)	-601(2)	7318(2)	122(1)
F(16)	12849(2)	3110(2)	12565(2)	99(1)
F(17)	11459(3)	2522(3)	12332(2)	116(1)
F(18)	12177(2)	1900(2)	12739(2)	76(1)
C(1)	6777(3)	2778(3)	2144(3)	71(1)
C(2)	7103(3)	2207(3)	2422(2)	49(1)

C(3)	7003(3)	1419(3)	1890(2)	55(1)
C(4)	7360(3)	1066(3)	2354(2)	55(1)
C(5)	7703(3)	1646(2)	3171(2)	48(1)
C(6)	8131(2)	1530(2)	3823(2)	46(1)
C(7)	8518(2)	2082(2)	4619(2)	44(1)
C(8)	8884(3)	1893(2)	5288(2)	48(1)
C(9)	9111(3)	2575(2)	5960(2)	48(1)
C(10)	8916(2)	3192(2)	5696(2)	44(1)
C(11)	9074(3)	4013(2)	6189(2)	47(1)
C(12)	8983(3)	4651(2)	5936(2)	46(1)
C(13)	9309(3)	5562(2)	6417(2)	52(1)
C(14)	9272(3)	5999(2)	5895(3)	55(1)
C(15)	8934(3)	5372(2)	5098(2)	48(1)
C(16)	8930(3)	5616(3)	4364(3)	58(1)
C(17)	6610(3)	1113(3)	994(3)	71(1)
C(18)	7245(4)	1622(4)	624(3)	85(2)
C(19)	7442(4)	242(3)	2108(3)	79(2)
C(20)	8354(5)	463(4)	2120(3)	102(2)
C(21)	8975(3)	1083(3)	5235(3)	59(1)
C(22)	9729(3)	1114(3)	4947(3)	69(1)
C(23)	9540(3)	2687(3)	6819(2)	62(1)
C(24)	10544(4)	3089(4)	7097(3)	90(2)
C(25)	9706(3)	5933(3)	7312(2)	63(1)
C(26)	10717(3)	6371(3)	7614(3)	82(2)
C(27)	9530(3)	6964(3)	6077(3)	72(1)
C(28)	8731(4)	7098(3)	5824(3)	82(2)
C(29)	6635(3)	3908(3)	3815(3)	53(1)
C(30)	6294(4)	4457(4)	3435(4)	82(1)
C(31)	4342(3)	2249(3)	3182(3)	77(1)
C(32)	4754(3)	1708(3)	2932(3)	57(1)
C(33)	4410(3)	1055(3)	2152(3)	60(1)
C(34)	4863(3)	599(3)	2192(3)	58(1)
C(35)	5465(2)	957(2)	3009(2)	48(1)
C(36)	5842(3)	556(2)	3384(2)	49(1)
C(37)	6216(2)	769(2)	4217(2)	45(1)
C(38)	6461(3)	240(2)	4590(2)	50(1)
C(39)	6793(3)	676(2)	5396(3)	51(1)
C(40)	6748(3)	1473(2)	5510(2)	49(1)
C(41)	7077(3)	2149(3)	6238(3)	60(1)
C(42)	7127(3)	2962(3)	6355(3)	59(1)
C(43)	7441(4)	3617(3)	7132(3)	74(1)
C(44)	7355(3)	4303(3)	6993(3)	69(1)
C(45)	6994(3)	4069(3)	6136(3)	59(1)
C(46)	6838(4)	4678(3)	5749(3)	75(1)
C(47)	3668(3)	917(4)	1457(3)	83(2)
C(48)	3962(4)	1570(6)	1032(5)	151(3)
C(49)	4695(3)	-206(3)	1571(3)	71(1)
C(50)	4004(4)	-1059(3)	1599(3)	84(2)
C(51)	6323(3)	-653(3)	4160(3)	67(1)
C(52)	5347(4)	-1383(3)	3887(4)	103(2)
C(53)	7145(3)	398(3)	6061(3)	67(1)
C(54)	6447(4)	-66(4)	6400(4)	109(2)
C(55)	7882(6)	3564(4)	7943(4)	123(3)
C(56)	7206(7)	3199(6)	8269(6)	179(4)
C(57)	7506(4)	5118(3)	7599(3)	87(2)
C(58)	6630(5)	5005(3)	7695(4)	130(3)
C(60)	13231(2)	3066(2)	9831(2)	40(1)
C(61)	13675(3)	2617(2)	9589(2)	47(1)
C(62)	14587(3)	2990(3)	9878(3)	53(1)
C(63)	15115(3)	3826(3)	10449(3)	55(1)
C(64)	14706(2)	4279(2)	10719(2)	45(1)
C(65)	13786(2)	3907(2)	10406(2)	42(1)
C(66)	15026(4)	2494(4)	9564(4)	77(1)

C(67)	15254(3)	5168(3)	11356(3)	56(1)
C(70)	11703(2)	1991(2)	8555(2)	40(1)
C(71)	10816(2)	1309(2)	8201(2)	44(1)
C(72)	10425(3)	822(2)	7392(2)	47(1)
C(73)	10905(3)	1022(3)	6892(2)	53(1)
C(74)	11772(3)	1711(3)	7210(2)	50(1)
C(75)	12161(3)	2181(2)	8025(2)	44(1)
C(76)	9508(3)	63(3)	7077(3)	67(1)
C(77)	12299(4)	1947(4)	6675(3)	75(1)
C(80)	11882(2)	1930(2)	10072(2)	41(1)
C(81)	12059(2)	2327(2)	10885(2)	46(1)
C(82)	11903(3)	1861(2)	11400(2)	47(1)
C(83)	11554(3)	952(2)	11128(2)	47(1)
C(84)	11386(2)	545(2)	10336(2)	43(1)
C(85)	11546(2)	1013(2)	9821(2)	41(1)
C(86)	12096(3)	2344(3)	12255(3)	64(1)
C(87)	11030(3)	-440(3)	10036(3)	57(1)
C(90)	11738(2)	3236(2)	9616(2)	41(1)
C(91)	12046(2)	3969(2)	9367(2)	46(1)
C(92)	11646(3)	4496(2)	9362(3)	52(1)
C(93)	10933(3)	4316(3)	9621(3)	59(1)
C(94)	10619(3)	3603(3)	9867(3)	58(1)
C(95)	11010(3)	3069(2)	9863(2)	50(1)
C(96)	11972(4)	5260(3)	9070(4)	84(1)
C(97)	9827(4)	3374(4)	10140(5)	94(2)
F(1)	5673(6)	4524(7)	3692(5)	116(3)
F(2)	5807(5)	3969(4)	2646(4)	120(2)
F(3)	6842(5)	5185(5)	3505(7)	143(3)
F(1')	6625(10)	4652(9)	2869(7)	97(3)
F(2')	6846(9)	5331(7)	4038(7)	95(3)
F(3')	5503(12)	4256(11)	3293(11)	110(4)
F(4)	14467(5)	1697(6)	9094(6)	134(3)
F(5)	15554(5)	2940(5)	9199(4)	101(2)
F(6)	15604(5)	2482(5)	10174(4)	87(2)
F(4')	15804(10)	2740(12)	9916(12)	142(5)
F(5')	14628(13)	1646(10)	9538(9)	108(3)
F(6')	14857(11)	2324(11)	8779(8)	113(3)
F(7)	16076(5)	5613(5)	11358(4)	88(2)
F(8)	15168(5)	5113(8)	12070(6)	65(2)
F(9)	14894(4)	5702(6)	11266(7)	71(2)
F(7')	15438(13)	5210(20)	12075(16)	68(4)
F(8')	15207(11)	5815(15)	11203(16)	74(4)
F(9')	16154(12)	5435(12)	11611(10)	72(3)
F(13)	12019(6)	1271(4)	6024(5)	117(2)
F(14)	13158(4)	2248(5)	7027(4)	116(2)
F(15)	12234(4)	2581(4)	6426(4)	112(2)
F(13')	12840(14)	2810(11)	6875(11)	108(4)
F(14')	11871(18)	1603(17)	5934(13)	118(6)
F(15')	12943(15)	1779(14)	6818(15)	109(4)
F(19)	10857(7)	-791(6)	10580(6)	107(3)
F(20)	11657(9)	-603(11)	9855(7)	81(3)
F(21)	10349(7)	-872(11)	9385(9)	87(3)
F(19')	10569(11)	-809(14)	9239(9)	93(4)
F(20')	10423(6)	-908(8)	10324(7)	82(3)
F(21')	11620(10)	-675(13)	10146(10)	97(4)
F(22)	12594(4)	5337(6)	8743(6)	103(2)
F(23)	11272(3)	5164(4)	8451(4)	113(2)
F(24)	12237(6)	6009(3)	9587(4)	124(2)
F(22')	11647(14)	5720(12)	9107(16)	107(4)
F(23')	12869(11)	5952(9)	9748(11)	116(4)
F(24')	12249(14)	5108(19)	8527(19)	94(5)
F(25)	9868(5)	2994(5)	10721(4)	111(2)
F(26)	9074(4)	2747(5)	9547(5)	139(2)

F(27)	9725(6)	4031(6)	10430(7)	144(3)
F(25')	9222(8)	3554(12)	9642(10)	110(3)
F(26')	10123(11)	4132(13)	10832(10)	111(5)
F(27')	9465(12)	2723(11)	10195(14)	113(4)
C(99)	3579(12)	3070(7)	5374(13)	222(5)
C1(1)	4443(7)	3805(7)	5233(7)	404(6)
C1(2)	3032(3)	2055(3)	4689(3)	168(2)
C(99')	3598(13)	3069(16)	5054(16)	167(4)
C1(1')	4038(5)	3860(4)	4680(4)	131(2)
C1(2')	4391(7)	2841(6)	5444(6)	212(3)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **44**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	47(1)	42(1)	38(1)	12(1)	17(1)	28(1)
Pd(2)	51(1)	45(1)	52(1)	19(1)	24(1)	32(1)
N(1)	43(2)	52(2)	38(2)	12(1)	12(2)	31(2)
N(2)	45(2)	44(2)	39(2)	12(1)	15(1)	26(1)
N(3)	51(2)	42(2)	45(2)	12(1)	21(2)	26(1)
N(4)	50(2)	57(2)	54(2)	22(2)	20(2)	33(2)
N(5)	51(2)	42(2)	46(2)	16(1)	20(2)	29(2)
N(6)	57(2)	44(2)	57(2)	16(2)	31(2)	29(2)
O(1)	65(2)	53(2)	50(2)	22(1)	20(1)	38(1)
O(2)	69(2)	60(2)	77(2)	31(2)	34(2)	49(2)
B	43(2)	37(2)	45(2)	11(2)	18(2)	23(2)
F(10)	50(2)	108(2)	154(3)	-12(2)	25(2)	17(2)
F(11)	90(2)	93(2)	61(2)	11(2)	-1(2)	-8(2)
F(12)	89(2)	74(2)	153(3)	63(2)	5(2)	7(2)
F(16)	132(3)	62(2)	55(2)	7(1)	27(2)	18(2)
F(17)	152(3)	182(3)	67(2)	25(2)	50(2)	130(3)
F(18)	97(2)	79(2)	50(2)	28(1)	27(1)	40(2)
C(1)	88(4)	88(3)	48(3)	16(2)	10(2)	62(3)
C(2)	47(2)	60(2)	43(2)	13(2)	12(2)	32(2)
C(3)	49(2)	63(2)	44(2)	7(2)	10(2)	28(2)
C(4)	55(3)	53(2)	42(2)	-2(2)	6(2)	28(2)
C(5)	50(2)	45(2)	46(2)	6(2)	12(2)	28(2)
C(6)	49(2)	42(2)	45(2)	8(2)	12(2)	27(2)
C(7)	45(2)	45(2)	44(2)	12(2)	15(2)	26(2)
C(8)	51(2)	47(2)	47(2)	17(2)	17(2)	26(2)
C(9)	56(2)	52(2)	39(2)	17(2)	19(2)	29(2)
C(10)	47(2)	46(2)	39(2)	12(2)	17(2)	23(2)
C(11)	50(2)	51(2)	38(2)	11(2)	18(2)	23(2)
C(12)	48(2)	45(2)	44(2)	9(2)	19(2)	25(2)
C(13)	55(2)	45(2)	53(2)	6(2)	27(2)	21(2)
C(14)	54(3)	44(2)	62(3)	11(2)	25(2)	22(2)
C(15)	49(2)	43(2)	55(2)	14(2)	22(2)	24(2)
C(16)	63(3)	50(2)	69(3)	24(2)	32(2)	27(2)
C(17)	78(3)	76(3)	44(3)	2(2)	5(2)	43(3)
C(18)	96(4)	111(4)	38(3)	10(3)	16(3)	55(3)
C(19)	101(4)	67(3)	50(3)	-9(2)	3(3)	51(3)
C(20)	149(6)	121(5)	85(4)	26(3)	55(4)	106(5)
C(21)	82(3)	51(2)	54(3)	21(2)	22(2)	40(2)
C(22)	93(4)	78(3)	55(3)	18(2)	20(3)	64(3)
C(23)	85(3)	66(3)	43(2)	23(2)	22(2)	44(3)
C(24)	96(4)	101(4)	56(3)	23(3)	4(3)	47(3)
C(25)	71(3)	55(2)	52(3)	3(2)	25(2)	27(2)
C(26)	71(3)	90(4)	63(3)	16(3)	16(3)	28(3)

C(27)	85(4)	47(2)	77(3)	15(2)	35(3)	27(2)
C(28)	111(4)	61(3)	99(4)	26(3)	55(3)	55(3)
C(29)	65(3)	47(2)	56(3)	18(2)	19(2)	35(2)
C(30)	98(3)	78(3)	106(3)	53(3)	38(3)	64(3)
C(31)	54(3)	86(3)	117(4)	50(3)	33(3)	48(3)
C(32)	41(2)	67(3)	79(3)	40(2)	24(2)	32(2)
C(33)	42(2)	75(3)	59(3)	31(2)	11(2)	25(2)
C(34)	46(2)	74(3)	50(3)	21(2)	15(2)	27(2)
C(35)	41(2)	53(2)	49(2)	13(2)	15(2)	25(2)
C(36)	49(2)	47(2)	46(2)	7(2)	13(2)	26(2)
C(37)	43(2)	46(2)	49(2)	14(2)	16(2)	27(2)
C(38)	52(2)	45(2)	54(3)	13(2)	19(2)	28(2)
C(39)	54(2)	44(2)	59(3)	21(2)	18(2)	26(2)
C(40)	55(2)	47(2)	50(2)	19(2)	21(2)	28(2)
C(41)	79(3)	59(2)	50(3)	22(2)	28(2)	38(2)
C(42)	78(3)	52(2)	55(3)	15(2)	32(2)	35(2)
C(43)	106(4)	61(3)	55(3)	13(2)	40(3)	38(3)
C(44)	84(3)	53(2)	66(3)	9(2)	42(3)	28(2)
C(45)	69(3)	45(2)	75(3)	17(2)	42(2)	31(2)
C(46)	95(4)	52(2)	90(4)	17(2)	44(3)	45(3)
C(47)	56(3)	116(4)	79(4)	50(3)	10(3)	42(3)
C(48)	89(5)	205(8)	166(7)	142(7)	23(5)	54(5)
C(49)	58(3)	88(3)	46(3)	7(2)	8(2)	31(3)
C(50)	87(4)	77(3)	63(3)	4(3)	14(3)	33(3)
C(51)	80(3)	49(2)	71(3)	14(2)	18(3)	38(2)
C(52)	101(4)	48(3)	124(5)	7(3)	22(4)	25(3)
C(53)	78(3)	64(3)	70(3)	31(2)	29(3)	40(2)
C(54)	123(5)	121(5)	120(5)	80(4)	76(4)	58(4)
C(55)	221(8)	70(3)	80(4)	22(3)	83(5)	61(4)
C(56)	197(10)	165(8)	134(8)	54(6)	56(7)	53(7)
C(57)	118(4)	52(3)	86(4)	7(2)	60(3)	33(3)
C(58)	165(6)	63(3)	170(7)	9(4)	128(6)	43(4)
C(60)	46(2)	42(2)	42(2)	19(2)	21(2)	26(2)
C(61)	50(2)	44(2)	55(2)	16(2)	19(2)	30(2)
C(62)	49(2)	63(2)	60(3)	24(2)	24(2)	35(2)
C(63)	48(2)	61(2)	60(3)	25(2)	22(2)	27(2)
C(64)	44(2)	49(2)	44(2)	22(2)	17(2)	20(2)
C(65)	48(2)	45(2)	41(2)	18(2)	20(2)	27(2)
C(66)	65(3)	87(3)	96(3)	25(2)	32(2)	55(2)
C(67)	53(2)	59(2)	52(2)	20(2)	19(2)	23(2)
C(70)	45(2)	38(2)	44(2)	13(2)	17(2)	27(2)
C(71)	50(2)	46(2)	45(2)	18(2)	19(2)	29(2)
C(72)	49(2)	46(2)	48(2)	17(2)	12(2)	25(2)
C(73)	69(3)	53(2)	41(2)	12(2)	14(2)	36(2)
C(74)	54(3)	59(2)	49(2)	19(2)	23(2)	35(2)
C(75)	44(2)	46(2)	46(2)	12(2)	17(2)	25(2)
C(76)	63(3)	59(2)	62(3)	20(2)	12(2)	21(2)
C(77)	77(3)	96(3)	62(3)	26(2)	39(2)	44(3)
C(80)	40(2)	42(2)	46(2)	12(2)	19(2)	23(2)
C(81)	49(2)	39(2)	49(2)	11(2)	20(2)	22(2)
C(82)	51(2)	47(2)	48(2)	16(2)	23(2)	27(2)
C(83)	51(2)	50(2)	54(2)	25(2)	26(2)	29(2)
C(84)	40(2)	40(2)	56(2)	16(2)	19(2)	24(2)
C(85)	39(2)	41(2)	44(2)	10(2)	17(2)	22(2)
C(86)	84(3)	60(3)	56(3)	22(2)	31(3)	39(3)
C(87)	58(2)	44(2)	73(3)	20(2)	26(2)	27(2)
C(90)	42(2)	41(2)	39(2)	8(2)	13(2)	23(2)
C(91)	43(2)	45(2)	53(2)	15(2)	18(2)	23(2)
C(92)	54(2)	46(2)	62(3)	19(2)	18(2)	31(2)
C(93)	57(3)	52(2)	79(3)	14(2)	24(2)	38(2)
C(94)	48(2)	55(2)	77(3)	14(2)	28(2)	32(2)
C(95)	49(2)	43(2)	62(3)	14(2)	27(2)	25(2)
C(96)	85(3)	70(3)	131(4)	54(3)	49(3)	54(3)

C(97)	91(3)	89(3)	154(5)	55(3)	77(3)	66(3)
F(1)	143(5)	138(6)	139(6)	65(5)	53(5)	121(5)
F(2)	160(5)	129(4)	95(3)	45(3)	10(4)	107(4)
F(3)	114(4)	91(4)	214(9)	94(5)	9(6)	46(4)
F(1')	140(7)	116(7)	94(6)	77(5)	46(6)	92(6)
F(2')	129(6)	69(4)	118(7)	46(4)	32(6)	76(4)
F(3')	96(5)	113(8)	147(10)	84(7)	30(6)	61(5)
F(4)	82(4)	100(4)	180(8)	-34(5)	19(4)	61(3)
F(5)	126(4)	152(4)	121(4)	79(4)	92(4)	112(4)
F(6)	94(4)	122(4)	109(4)	65(3)	50(3)	90(3)
F(4')	76(5)	164(9)	169(9)	-10(8)	23(6)	83(5)
F(5')	140(8)	86(4)	133(9)	29(6)	58(7)	85(5)
F(6')	140(8)	150(8)	112(5)	42(6)	78(5)	111(6)
F(7)	55(3)	73(4)	94(5)	9(3)	33(3)	2(2)
F(8)	70(5)	68(4)	47(2)	13(2)	20(3)	27(4)
F(9)	67(4)	44(3)	78(3)	15(2)	7(4)	19(3)
F(7')	63(6)	67(5)	54(4)	25(4)	12(5)	18(6)
F(8')	76(9)	47(5)	73(7)	23(5)	6(8)	15(7)
F(9')	51(3)	73(6)	64(6)	11(5)	12(4)	18(4)
F(13)	135(4)	116(4)	79(4)	0(3)	67(3)	45(3)
F(14)	68(3)	178(7)	80(4)	31(4)	40(3)	43(4)
F(15)	140(4)	138(4)	123(4)	88(4)	96(4)	79(4)
F(13')	117(9)	105(5)	100(9)	38(6)	76(7)	34(6)
F(14')	117(8)	158(10)	54(5)	35(8)	50(5)	38(9)
F(15')	91(8)	148(10)	116(9)	34(8)	71(6)	72(7)
F(19)	171(8)	40(4)	102(5)	33(4)	68(5)	33(6)
F(20)	79(4)	58(5)	113(6)	10(4)	35(4)	47(3)
F(21)	54(4)	49(5)	118(6)	6(5)	0(4)	16(4)
F(19')	116(9)	37(4)	74(4)	9(3)	18(4)	4(7)
F(20')	74(5)	45(4)	113(7)	22(5)	53(5)	9(4)
F(21')	64(4)	44(4)	175(10)	18(8)	30(5)	35(3)
F(22)	90(4)	98(5)	173(7)	94(4)	75(5)	56(4)
F(23)	97(3)	122(4)	151(4)	91(3)	29(3)	66(3)
F(24)	160(6)	50(2)	149(5)	34(3)	56(4)	40(4)
F(22')	108(8)	78(8)	190(11)	78(7)	76(7)	66(6)
F(23')	93(7)	72(7)	162(9)	51(6)	41(6)	19(6)
F(24')	105(12)	80(10)	142(9)	77(7)	76(8)	50(9)
F(25)	118(5)	146(5)	146(5)	81(4)	100(4)	91(4)
F(26)	55(3)	164(5)	185(5)	62(4)	51(3)	38(3)
F(27)	147(7)	125(4)	256(10)	81(5)	140(6)	109(5)
F(25')	68(6)	154(8)	153(8)	68(7)	65(6)	72(6)
F(26')	108(10)	144(7)	117(7)	37(6)	88(6)	73(7)
F(27')	85(9)	107(5)	199(12)	79(6)	102(8)	55(5)
C(99)	251(8)	180(6)	282(10)	57(6)	157(8)	126(6)
Cl(1)	275(8)	286(7)	419(11)	-30(8)	176(8)	-15(6)
Cl(2)	236(5)	152(3)	168(4)	93(3)	106(3)	105(3)
C(99')	207(7)	152(7)	260(9)	110(6)	160(7)	133(6)
Cl(1')	204(6)	128(3)	149(4)	70(3)	95(4)	129(4)
Cl(2')	284(8)	243(7)	271(8)	171(6)	148(6)	206(6)

85. Darstellung von (μ^2 -Trifluoracetato)-bis[(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltri-pyrrinato)palladium(II)] als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (45)

Eine Lösung von 37.2 mg (64.1 μmol) Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**13**) und 28.4 mg (32.1 μmol) $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ in trockenem CH_2Cl_2 (25 ml) wird 16h gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Filtrat wird auf 1 ml eingengt, mit 10 ml *n*-Pentan überschichtet und bei -60°C gelagert. Nach 5h wird die überstehende Lösung verworfen und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 45.3 mg (74%)

Schmelzpunkt: 145°C (Zers.)

$\text{C}_{82}\text{H}_{72}\text{BF}_{27}\text{N}_6\text{O}_2\text{Pd}_2$ (1910.12)

Ber.: C 51.56 H 3.80 N 4.40

Gef.: C 50.88 H 4.04 N 4.46

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.01 (t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $4\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.07 (t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $4\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.16 (s, 12H, $4\times\text{terminal CH}_3$), 2.26 (q, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $4\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.38 (q, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $4\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.45 [s(br), 8H, $4\times\text{meso-H} + 4\times\text{H}_{\text{aryl}}$], 7.52 (s, 4H, $4\times\text{para-H}$), 7.72 (s, 8H, $8\times\text{ortho-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.2, 16.8, 16.9, 18.4, 22.7, 117.8 [s(br), $4\times\text{para-C}$], 121.7, 125.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.2$ Hz, $8\times\text{CF}_3$), 125.6, 129.2 [q(br), $^2J_{\text{CF}} = 31.5$ Hz, $8\times\text{meta-C}$], 135.2 [s(br), $8\times\text{ortho-C}$], 139.0, 139.4, 148.8, 162.1 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49.9$ Hz, $4\times\text{ipso-C}$). Das erwartete Signal bei ca. 174 ppm konnte nicht eindeutig identifiziert werden.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): -63.2 (s, $8\times\text{CF}_3$), -73.1 (s, CF_3CO_2).

86. Kristallstrukturanalyse von (μ^2 -Trifluoracetato)-bis[(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)][$\text{B}(\text{Ar}_f)_4$] (**45**)

Summenformel: $\text{C}_{82}\text{H}_{72}\text{BF}_{27}\text{N}_6\text{O}_2\text{Pd}_2$

Molekulargewicht: 1910.07

Kristallgröße: 0.20 x 0.16 x 0.12 mm

Zellkonstanten: mit 9394 Reflexen, $2.390 < \theta < 30.500^\circ$

$a = 15.3063(2)$ Å $\alpha = 102.8400(10)^\circ$

$b = 16.7944(2)$ Å $\beta = 106.9810(10)^\circ$

$c = 18.2460(2)$ Å $\gamma = 107.1990(10)^\circ$

$V = 4033.40(8)$ Å³

Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 2	
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.573 \text{ gcm}^{-3}$	
Absorption:	$\mu = 0.560 \text{ mm}^{-1}$	
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 50.00^\circ$, 68221 Reflexe gemessen, 14189 unabhängig [R(int) = 0.0477], 12383 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	1282 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	11.07	
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0544$	$wR_2 = 0.1168$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0641$	$wR_2 = 0.1211$
Restelektronendichte:	$+1.380/-1.068 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	

Die CF_3 -Gruppe des ($\mu^2\text{-O}_2\text{CCF}_3$)-Liganden ist rotationsfehlgeordnet. Es wurden zwei unabhängige Positionen gefunden und unter Anwendung von Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU auf C76, C87, F10-F12, F10'-F12', F19-F21, F19'-F21') frei verfeinert (Besetzungsfaktoren F1-F3 : F1'-F3' = 80 : 20). Sechs der acht CF_3 -Gruppen des $\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ -Anions sind ebenfalls fehlgeordnet und konnten unter Anwendung von Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) verfeinert werden (Besetzungsfaktoren: F7-F9 : F7'-F9' = 80 : 20; F10-F12 : F10'-F12' = 50 : 50; F13-F15 : F13'-F15' = 60 : 40; F19-F21 : F19'-F21' = 70 : 30; F22-F24 : F22'-F24' = 50 : 50; F25-F27 : F25'-F27' = 60 : 40). Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **45**.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	6477(1)	6513(1)	4705(1)	23(1)
Pd(2)	8210(1)	8509(1)	5006(1)	25(1)
N(1)	6390(2)	6583(2)	3582(2)	24(1)
N(2)	5312(2)	6831(2)	4623(2)	26(1)
N(3)	6406(3)	6180(2)	5689(2)	28(1)
N(4)	9158(2)	8556(2)	4429(2)	29(1)
N(5)	7412(2)	8849(2)	4160(2)	26(1)
N(6)	7436(2)	8713(2)	5730(2)	27(1)

O(1)	7884(2)	6478(2)	5060(2)	32(1)
O(2)	8962(2)	7901(2)	5658(2)	32(1)
B	2095(4)	7211(3)	9161(3)	28(1)
F(1)	10387(4)	7246(5)	5920(5)	95(2)
F(2)	9565(4)	6817(4)	6620(3)	81(1)
F(3)	9316(5)	5936(4)	5484(3)	59(1)
F(1')	9330(20)	6026(19)	5836(16)	78(6)
F(2')	10140(14)	6991(18)	5450(14)	64(4)
F(3')	10148(16)	7367(15)	6597(13)	79(4)
F(4)	1544(3)	7596(2)	11880(2)	60(1)
F(5)	1160(4)	6355(3)	12044(3)	108(2)
F(6)	2664(3)	7150(3)	12349(2)	104(2)
F(7)	555(7)	3704(8)	9790(8)	61(3)
F(8)	2100(8)	4085(6)	10099(7)	76(3)
F(9)	1159(6)	3864(4)	8897(5)	75(2)
F(7')	1960(30)	3940(30)	9750(30)	87(17)
F(8')	640(20)	3845(18)	8890(20)	68(7)
F(9')	690(40)	3780(40)	10070(30)	100(20)
F(10)	-246(7)	8689(10)	10364(5)	96(3)
F(11)	-1253(7)	7555(5)	9377(8)	80(2)
F(12)	-1127(7)	8799(7)	9302(7)	76(2)
F(10')	-1484(6)	8047(10)	8984(6)	102(3)
F(11')	-514(9)	9127(5)	10022(8)	96(3)
F(12')	-712(9)	7869(8)	10022(8)	87(2)
F(13)	755(12)	9481(10)	7453(7)	51(4)
F(14)	2319(10)	9855(9)	8148(8)	66(4)
F(15)	1503(10)	10516(11)	8577(9)	70(3)
F(13')	1904(16)	10456(14)	8629(16)	98(9)
F(14')	780(20)	9564(19)	7558(15)	101(10)
F(15')	2143(18)	9511(15)	7809(14)	89(8)
F(16)	-308(3)	4301(3)	5721(2)	111(2)
F(17)	-860(2)	4587(2)	6626(2)	72(1)
F(18)	110(3)	3932(2)	6762(3)	89(1)
F(19)	2821(7)	6378(5)	5927(5)	103(3)
F(20)	3875(4)	7289(5)	7085(4)	76(2)
F(21)	2760(5)	7619(5)	6418(5)	81(2)
F(19')	3540(16)	7620(12)	6956(12)	102(5)
F(20')	2384(11)	6817(15)	5832(10)	94(4)
F(21')	3341(12)	6371(12)	6406(12)	86(3)
F(22)	4430(20)	10595(19)	11076(13)	48(4)
F(23)	5890(30)	10607(19)	11515(18)	96(9)
F(24)	4840(30)	9990(30)	11970(20)	64(7)
F(22')	5130(30)	10100(30)	12010(20)	78(9)
F(23')	4290(20)	10410(20)	11077(17)	63(7)
F(24')	5800(20)	10650(14)	11303(16)	52(4)
F(25)	5990(20)	7805(19)	9300(20)	88(8)
F(26)	5395(11)	6763(10)	9692(8)	47(3)
F(27)	6569(12)	7978(14)	10556(12)	81(5)
F(25')	6550(20)	7840(20)	10626(17)	51(6)
F(26')	6260(30)	8080(30)	9510(30)	85(11)
F(27')	5520(20)	6846(18)	9595(18)	109(11)
C(1)	6883(3)	6349(3)	3130(3)	28(1)
C(2)	6507(3)	6405(3)	2333(3)	29(1)
C(3)	5742(3)	6670(3)	2297(3)	31(1)
C(4)	5655(3)	6776(3)	3073(2)	27(1)
C(5)	4945(3)	6981(3)	3279(3)	30(1)
C(6)	4784(3)	7037(3)	4005(3)	28(1)
C(7)	4129(3)	7371(3)	4234(3)	32(1)
C(8)	4281(3)	7393(3)	5016(3)	33(1)
C(9)	5019(3)	7060(3)	5257(3)	30(1)
C(10)	5395(3)	6951(3)	6020(3)	31(1)
C(11)	6028(3)	6545(3)	6229(3)	30(1)
C(12)	6283(3)	6281(3)	6939(3)	35(1)

C(13)	6752(3)	5728(3)	6792(3)	36(1)
C(14)	6783(3)	5651(3)	5997(3)	31(1)
C(15)	7727(4)	6065(3)	3405(3)	40(1)
C(16)	6886(3)	6181(3)	1676(3)	36(1)
C(17)	6434(4)	5199(4)	1188(3)	58(2)
C(18)	5075(3)	6805(3)	1597(3)	41(1)
C(19)	4099(4)	6011(4)	1112(3)	59(2)
C(20)	5975(4)	6503(3)	7640(3)	43(1)
C(21)	5016(5)	5775(4)	7528(4)	67(2)
C(22)	7227(4)	5295(4)	7339(3)	53(1)
C(23)	8346(4)	5821(4)	7766(4)	64(2)
C(24)	7084(4)	4997(3)	5550(3)	39(1)
C(25)	8680(3)	7074(3)	5475(3)	29(1)
C(26)	9521(4)	6790(4)	5880(4)	48(1)
C(31)	10117(3)	8711(3)	4759(3)	32(1)
C(32)	10489(3)	8520(3)	4119(3)	35(1)
C(33)	9740(3)	8297(3)	3402(3)	35(1)
C(34)	8904(3)	8359(3)	3593(3)	30(1)
C(35)	8090(3)	8446(3)	3122(3)	32(1)
C(36)	7419(3)	8729(3)	3391(3)	31(1)
C(37)	6696(3)	8975(3)	2934(3)	36(1)
C(38)	6237(3)	9240(3)	3432(3)	38(1)
C(39)	6675(3)	9138(3)	4182(3)	30(1)
C(40)	6384(3)	9259(3)	4852(3)	31(1)
C(41)	6718(3)	9085(3)	5546(3)	30(1)
C(42)	6423(3)	9264(3)	6230(3)	30(1)
C(43)	6955(3)	9020(3)	6807(3)	30(1)
C(44)	7576(3)	8675(3)	6478(3)	30(1)
C(45)	10725(3)	9116(3)	5642(3)	41(1)
C(46)	11539(3)	8626(3)	4264(3)	46(1)
C(47)	11898(5)	8037(5)	4651(5)	90(2)
C(48)	9765(4)	8107(3)	2568(3)	44(1)
C(49)	10363(5)	8926(4)	2436(4)	64(2)
C(50)	5715(3)	9708(3)	6273(3)	38(1)
C(51)	6217(4)	10705(4)	6530(4)	61(2)
C(52)	6925(3)	9066(3)	7628(3)	39(1)
C(53)	7703(4)	9906(4)	8316(3)	57(2)
C(54)	8285(3)	8342(3)	6941(3)	35(1)
C(60)	1833(3)	6571(3)	9691(2)	26(1)
C(61)	1860(3)	6942(3)	10471(3)	31(1)
C(62)	1680(3)	6450(3)	10965(3)	33(1)
C(63)	1469(3)	5548(3)	10695(3)	37(1)
C(64)	1461(3)	5166(3)	9944(3)	32(1)
C(65)	1646(3)	5668(3)	9453(3)	28(1)
C(66)	1761(4)	6888(4)	11796(3)	51(1)
C(67)	1294(5)	4208(3)	9679(4)	49(1)
C(70)	1460(3)	7848(3)	9087(2)	29(1)
C(71)	685(3)	7818(3)	9348(3)	31(1)
C(72)	197(3)	8396(3)	9260(3)	34(1)
C(73)	465(3)	9018(3)	8899(3)	37(1)
C(74)	1210(3)	9040(3)	8614(3)	34(1)
C(75)	1697(3)	8479(3)	8712(3)	33(1)
C(76)	-602(4)	8364(4)	9575(4)	50(1)
C(77)	1476(4)	9686(4)	8181(4)	48(1)
C(80)	1872(3)	6663(3)	8224(3)	28(1)
C(81)	1022(3)	5893(3)	7744(3)	33(1)
C(82)	812(3)	5439(3)	6941(3)	35(1)
C(83)	1415(4)	5758(3)	6552(3)	38(1)
C(84)	2243(3)	6535(3)	6998(3)	37(1)
C(85)	2475(3)	6964(3)	7812(3)	33(1)
C(86)	-58(4)	4571(3)	6504(3)	47(1)
C(87)	2890(5)	6918(4)	6581(4)	56(1)
C(90)	3280(3)	7834(3)	9662(2)	26(1)

C(91)	3630(3)	8692(3)	10218(3)	30(1)
C(92)	4635(3)	9195(3)	10668(3)	29(1)
C(93)	5334(3)	8865(3)	10576(3)	32(1)
C(94)	5018(3)	8016(3)	10040(3)	32(1)
C(95)	4011(3)	7518(3)	9604(3)	31(1)
C(96)	4951(4)	10085(3)	11272(3)	43(1)
C(97)	5773(4)	7666(4)	9911(3)	44(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **45**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	20(1)	26(1)	23(1)	8(1)	9(1)	9(1)
Pd(2)	20(1)	28(1)	28(1)	10(1)	12(1)	8(1)
N(1)	21(2)	26(2)	23(2)	7(1)	9(1)	7(1)
N(2)	21(2)	29(2)	26(2)	6(2)	10(2)	9(2)
N(3)	28(2)	30(2)	25(2)	11(2)	13(2)	7(2)
N(4)	25(2)	32(2)	30(2)	8(2)	15(2)	8(2)
N(5)	21(2)	26(2)	32(2)	10(2)	13(2)	8(2)
N(6)	25(2)	27(2)	28(2)	8(2)	12(2)	9(2)
O(1)	25(2)	44(2)	34(2)	21(2)	11(1)	18(2)
O(2)	24(2)	41(2)	32(2)	15(1)	11(1)	14(1)
B	24(2)	32(3)	31(3)	13(2)	14(2)	7(2)
F(1)	30(3)	91(4)	179(6)	86(5)	26(4)	27(2)
F(2)	104(4)	106(4)	48(2)	40(3)	12(3)	70(3)
F(3)	54(3)	64(2)	69(3)	24(3)	16(3)	42(2)
F(1')	64(9)	66(5)	100(11)	53(7)	2(10)	30(7)
F(2')	19(8)	91(10)	104(10)	43(9)	31(7)	38(7)
F(3')	64(9)	90(8)	71(7)	25(6)	-7(6)	51(7)
F(4)	81(2)	72(2)	47(2)	17(2)	36(2)	45(2)
F(5)	186(5)	87(3)	94(3)	44(2)	113(3)	44(3)
F(6)	110(3)	165(4)	32(2)	4(2)	2(2)	95(3)
F(7)	46(3)	39(3)	106(8)	33(4)	42(4)	9(2)
F(8)	53(4)	38(4)	125(8)	19(5)	15(4)	27(3)
F(9)	114(6)	37(3)	79(4)	11(2)	56(6)	23(4)
F(7')	60(20)	31(13)	140(40)	0(18)	60(30)	-11(12)
F(8')	83(19)	40(11)	78(16)	7(10)	28(16)	31(14)
F(9')	160(40)	60(20)	120(40)	60(30)	100(30)	20(20)
F(10)	71(5)	169(8)	53(3)	18(4)	39(4)	52(5)
F(11)	66(5)	62(4)	138(7)	33(4)	78(5)	24(3)
F(12)	73(5)	105(5)	120(6)	78(5)	70(4)	69(5)
F(10')	41(4)	167(8)	86(5)	24(5)	30(3)	30(5)
F(11')	113(6)	61(4)	135(7)	10(4)	97(5)	32(4)
F(12')	97(6)	108(6)	138(7)	85(5)	94(5)	70(5)
F(13)	47(7)	60(6)	28(4)	17(4)	10(4)	1(5)
F(14)	34(4)	80(9)	103(9)	66(7)	28(5)	19(5)
F(15)	102(10)	42(4)	70(6)	32(4)	29(7)	25(6)
F(13')	106(17)	25(8)	105(11)	28(7)	-4(12)	-15(10)
F(14')	41(12)	130(20)	116(16)	108(15)	-12(10)	7(11)
F(15')	101(16)	107(17)	150(20)	107(15)	100(16)	64(13)
F(16)	128(4)	81(3)	43(2)	-14(2)	28(2)	-35(3)
F(17)	37(2)	55(2)	95(3)	0(2)	14(2)	7(2)
F(18)	61(2)	47(2)	137(4)	35(2)	9(2)	18(2)
F(19)	133(7)	98(4)	70(4)	3(4)	82(4)	10(4)
F(20)	44(3)	133(5)	76(3)	53(3)	44(2)	34(3)
F(21)	80(4)	105(4)	115(5)	84(4)	68(4)	47(3)
F(19')	103(9)	95(6)	92(7)	15(7)	75(6)	-10(6)
F(20')	83(8)	151(9)	72(5)	81(6)	43(5)	30(6)

F(21')	76(7)	117(7)	120(9)	56(7)	84(6)	52(6)
F(22)	61(11)	23(10)	46(7)	6(5)	9(5)	13(8)
F(23)	43(7)	77(13)	106(19)	-44(9)	25(11)	-3(8)
F(24)	94(15)	64(15)	39(8)	5(9)	38(10)	35(13)
F(22')	120(20)	56(7)	30(6)	8(5)	25(12)	13(13)
F(23')	47(7)	24(11)	99(11)	-1(6)	22(6)	9(8)
F(24')	45(9)	28(6)	63(9)	-2(6)	29(7)	-6(5)
F(25)	121(19)	108(14)	123(13)	68(11)	107(14)	81(14)
F(26)	35(5)	42(5)	65(5)	13(4)	16(4)	22(4)
F(27)	25(6)	69(9)	106(12)	-17(7)	-7(6)	28(6)
F(25')	50(10)	51(9)	58(9)	31(8)	20(7)	20(6)
F(26')	74(13)	130(30)	140(30)	100(20)	84(15)	75(18)
F(27')	49(9)	52(11)	180(20)	-33(12)	51(10)	9(7)
C(1)	24(2)	25(2)	29(2)	5(2)	8(2)	8(2)
C(2)	24(2)	29(2)	27(2)	6(2)	11(2)	4(2)
C(3)	27(2)	31(2)	28(2)	11(2)	11(2)	4(2)
C(4)	22(2)	32(2)	25(2)	11(2)	7(2)	8(2)
C(5)	21(2)	30(2)	32(2)	10(2)	6(2)	7(2)
C(6)	19(2)	33(2)	31(2)	8(2)	10(2)	10(2)
C(7)	27(2)	34(2)	37(3)	11(2)	12(2)	14(2)
C(8)	29(2)	34(2)	43(3)	12(2)	21(2)	14(2)
C(9)	25(2)	31(2)	32(2)	8(2)	15(2)	7(2)
C(10)	28(2)	30(2)	31(2)	5(2)	17(2)	4(2)
C(11)	26(2)	33(2)	27(2)	11(2)	12(2)	4(2)
C(12)	32(2)	33(2)	29(2)	9(2)	11(2)	-1(2)
C(13)	34(3)	33(2)	36(3)	16(2)	11(2)	5(2)
C(14)	29(2)	26(2)	35(2)	14(2)	11(2)	5(2)
C(15)	41(3)	54(3)	38(3)	16(2)	22(2)	27(2)
C(16)	34(3)	41(3)	32(2)	10(2)	19(2)	10(2)
C(17)	57(4)	59(4)	48(3)	-3(3)	31(3)	11(3)
C(18)	37(3)	63(3)	32(3)	24(2)	17(2)	22(2)
C(19)	38(3)	82(4)	33(3)	11(3)	-2(2)	14(3)
C(20)	49(3)	44(3)	32(3)	12(2)	21(2)	6(2)
C(21)	74(4)	58(4)	62(4)	18(3)	45(3)	0(3)
C(22)	65(4)	54(3)	51(3)	34(3)	25(3)	22(3)
C(23)	61(4)	81(4)	55(4)	40(3)	12(3)	35(3)
C(24)	45(3)	27(2)	44(3)	17(2)	17(2)	11(2)
C(25)	41(3)	34(3)	25(2)	18(2)	22(2)	20(2)
C(26)	35(2)	52(3)	68(3)	35(2)	18(2)	21(2)
C(31)	25(2)	30(2)	42(3)	13(2)	18(2)	7(2)
C(32)	28(2)	34(2)	45(3)	13(2)	20(2)	9(2)
C(33)	32(2)	31(2)	41(3)	9(2)	21(2)	9(2)
C(34)	28(2)	29(2)	30(2)	7(2)	13(2)	8(2)
C(35)	33(2)	29(2)	31(2)	10(2)	14(2)	5(2)
C(36)	28(2)	29(2)	32(2)	11(2)	12(2)	5(2)
C(37)	32(2)	44(3)	36(3)	22(2)	15(2)	12(2)
C(38)	36(3)	40(3)	48(3)	25(2)	19(2)	19(2)
C(39)	29(2)	29(2)	38(2)	16(2)	17(2)	11(2)
C(40)	24(2)	28(2)	42(3)	12(2)	12(2)	11(2)
C(41)	27(2)	27(2)	40(3)	10(2)	17(2)	10(2)
C(42)	26(2)	25(2)	38(3)	8(2)	17(2)	5(2)
C(43)	25(2)	26(2)	35(2)	6(2)	16(2)	3(2)
C(44)	26(2)	27(2)	32(2)	7(2)	10(2)	6(2)
C(45)	26(2)	42(3)	46(3)	12(2)	16(2)	3(2)
C(46)	32(3)	49(3)	59(3)	18(3)	24(2)	14(2)
C(47)	53(4)	101(6)	156(8)	76(6)	54(5)	48(4)
C(48)	39(3)	54(3)	43(3)	11(2)	28(2)	17(2)
C(49)	70(4)	82(4)	68(4)	42(4)	44(3)	36(4)
C(50)	38(3)	40(3)	45(3)	13(2)	25(2)	18(2)
C(51)	50(3)	45(3)	101(5)	24(3)	40(3)	25(3)
C(52)	37(3)	47(3)	38(3)	13(2)	22(2)	15(2)
C(53)	65(4)	57(3)	36(3)	5(3)	22(3)	12(3)
C(54)	33(2)	45(3)	27(2)	12(2)	14(2)	15(2)

C(60)	22(2)	32(2)	27(2)	11(2)	13(2)	11(2)
C(61)	27(2)	30(2)	34(2)	12(2)	13(2)	9(2)
C(62)	33(2)	42(3)	32(2)	17(2)	17(2)	16(2)
C(63)	37(3)	44(3)	41(3)	25(2)	21(2)	18(2)
C(64)	25(2)	34(2)	39(3)	16(2)	11(2)	10(2)
C(65)	22(2)	33(2)	30(2)	12(2)	10(2)	11(2)
C(66)	65(4)	64(4)	45(3)	29(3)	33(3)	36(3)
C(67)	47(3)	36(3)	65(4)	21(3)	26(3)	9(3)
C(70)	25(2)	31(2)	24(2)	9(2)	7(2)	6(2)
C(71)	29(2)	35(2)	33(2)	13(2)	15(2)	12(2)
C(72)	30(2)	33(2)	36(3)	10(2)	12(2)	11(2)
C(73)	33(3)	32(2)	44(3)	14(2)	8(2)	16(2)
C(74)	25(2)	34(2)	34(2)	17(2)	4(2)	4(2)
C(75)	25(2)	40(3)	34(2)	19(2)	11(2)	7(2)
C(76)	52(3)	59(3)	63(3)	29(2)	34(2)	35(2)
C(77)	35(3)	44(3)	64(4)	33(3)	13(3)	9(3)
C(80)	25(2)	33(2)	31(2)	14(2)	12(2)	13(2)
C(81)	29(2)	42(3)	35(3)	18(2)	15(2)	16(2)
C(82)	33(2)	39(3)	32(2)	11(2)	9(2)	18(2)
C(83)	46(3)	51(3)	28(2)	16(2)	16(2)	31(2)
C(84)	37(3)	50(3)	37(3)	19(2)	22(2)	25(2)
C(85)	29(2)	41(3)	34(2)	14(2)	16(2)	15(2)
C(86)	45(3)	46(3)	43(3)	10(2)	12(2)	18(3)
C(87)	59(3)	77(3)	50(3)	27(2)	39(2)	29(3)
C(90)	28(2)	29(2)	25(2)	13(2)	13(2)	11(2)
C(91)	31(2)	39(3)	28(2)	16(2)	16(2)	16(2)
C(92)	30(2)	30(2)	28(2)	10(2)	15(2)	10(2)
C(93)	26(2)	35(2)	30(2)	10(2)	12(2)	6(2)
C(94)	28(2)	37(3)	35(2)	16(2)	15(2)	12(2)
C(95)	35(2)	26(2)	30(2)	8(2)	14(2)	9(2)
C(96)	39(3)	41(3)	39(3)	7(2)	15(2)	8(2)
C(97)	33(3)	48(3)	51(3)	13(3)	21(3)	14(2)

87. Versuch zur Darstellung von [(3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)][μ^2 -O₂CCF₃][(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II)]

Eine Lösung von 20.0 mg (31.4 μ mol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**11**) und 27.9 mg (31.4 μ mol) NaB(Ar_f)₄ in 25 ml CH₂Cl₂ wird 16h gerührt und anschließend über Celite filtriert. Die grüne Lösung wird mit einer Lösung von 18.8 mg (31.4 μ mol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) (**9**) in 10 ml CH₂Cl₂ versetzt und 30min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand dreimal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die NMR-spektroskopische Analyse ergibt die Bildung eines komplexen Produktgemischs.

88. Versuch zur Darstellung von (μ^2 -dipp)-(3,4,13,14-Tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)** als **Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat****

Analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift erhält man ausgehend von 33.0 mg (56.9 μmol) Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**13**), 50.4 mg (56.9 μmol) $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ und 10 μl dipp einen violetten Rückstand. Die NMR-spektroskopische Analyse ergibt ein nicht näher identifizierbares Produktgemisch.

89. Darstellung von Methylisonitril-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) als **Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (46)**

Analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift ausgehend von 30.0 mg (51.2 μmol) Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**13**), 46.0 mg (51.2 μmol) $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ und überschüssigem CNMe erhält man das gewünschte Produkt als violetten Feststoff.

Wegen der schnellen Zersetzung der Substanz konnten weder eine CHN-Analyse noch eine Schmelzpunktbestimmung durchgeführt werden.

Ausbeute: 68.8 mg (83%)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.09 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.19 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.42 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.50 (s, 6H, $2 \times$ terminal CH_3), 2.58 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.48 [s(br), 3H, CNCH_3], 6.75, 6.92 (jeweils s, 4H, $2 \times$ meso-H + $2 \times \beta$ -H), 7.57 (s, 4H, $4 \times$ para-H), 7.72 (s, 8H, $8 \times$ ortho-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.6, 16.5, 18.4, 18.5, 20.7, 117.8 (m, $4 \times$ para-C), 124.0, 124.9 (q, $^1J_{\text{CF}} = 271.6$ Hz, $8 \times \text{CF}_3$), 125.7, 129.1 (q, $^2J_{\text{CF}} = 31.5$ Hz, $8 \times$ meta-C), 135.2 (s, $8 \times$ ortho-C), 138.4, 139.5, 139.7, 151.7, 162.1 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49.9$ Hz, $4 \times$ ipso-C), 174.3. Die Signale für den Isonitrilliganden wurden nicht gefunden.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): -62.7.

90. Darstellung von Methylisonitril-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (47)

Analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift erhält man ausgehend von 51.5 mg (81.0 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) (11), 71.8 mg (81.0 μmol) $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ und überschüssigem CNMe das gewünschte Produkt als violetten Feststoff.

Ausbeute: 110 mg (95%)

Schmelzpunkt: 87°C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.08 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.14 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.20 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.40 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.47 (s, 6H, $2 \times \text{terminal CH}_3$), 2.59 (q, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.41 [s(br), 3H, CH_3NC], 6.88 (s, 2H, $2 \times \text{meso-H}$), 7.58 (s, 4H, $4 \times \text{para-H}$), 7.74 (s, 8H, $8 \times \text{ortho-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.1, 14.4, 16.6, 17.1, 17.8, 18.4, 18.4, 20.5, 117.8 (m, $4 \times \text{para-C}$), 121.3, 124.9 (q, $^1J_{\text{CF}} = 271.6$ Hz, $8 \times \text{CF}_3$), 129.2 (q, $^2J_{\text{CF}} = 31.5$ Hz, $8 \times \text{meta-C}$), 135.1 (s, $8 \times \text{ortho-C}$), 137.3, 137.7, 139.1, 139.7, 151.2, 162.1 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49.9$ Hz, $4 \times \text{ipso-C}$), 173.1. Die Signale für den Isonitrilliganden wurden nicht gefunden.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): -62.7.

91. Kristallstrukturanalyse von [Methylisonitril-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II)][B(Ar_f)₄] (47)

Summenformel:	$\text{C}_{62}\text{H}_{53}\text{BF}_{24}\text{N}_4\text{Pd}$
Molekulargewicht:	1427.29
Kristallgröße:	0.70 x 0.51 x 0.43 mm
Zellkonstanten:	mit 9937 Reflexen, $2.386 < \theta < 28.155^\circ$
	$a = 13.703(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 89.844(11)^\circ$
	$b = 14.722(10) \text{ \AA}$ $\beta = 72.933(10)^\circ$
	$c = 17.487(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 72.301(11)^\circ$
	$V = 3198(4) \text{ \AA}^3$

Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 2	
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.482 \text{ gcm}^{-3}$	
Absorption:	$\mu = 0.402 \text{ mm}^{-1}$	
Messung:	T = 223(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 52.74^\circ$, 50440 Reflexe gemessen, 13038 unabhängig [R(int) = 0.0195], 11904 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	1034 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	12.61	
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0386$	$wR_2 = 0.1031$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0421$	$wR_2 = 0.1065$
Restelektronendichte:	$+0.927/-0.478 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	

Der Kristall zersetzt sich unterhalb von -58°C , wahrscheinlich aufgrund eines Phasensprungs. Alle CF_3 -Gruppen bis auf F16-F18 sind rotationsfehlgeordnet. Es konnten jeweils zwei unabhängige Positionen gefunden und mit Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) frei verfeinert werden (Besetzungsfaktoren F1-F3 : F1'-F3' = 54.551 : 45.449; F4-F6 : F4'-F6' = 64.929 : 35.071; F7-F9 : F7'-F9' = 55.582 : 44.418; F10-F12 : F10'-F12' = 41.797 : 58.203; F13-F15 : F13'-F15' = 61.462 : 38.538; F19-F21 : F19'-F21' = 55.100 : 44.900; F22-F24 : F22'-F24' = 60.148 : 39.852). Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **47**.

	x	y	z	U(eq)
B(1)	6443(2)	2270(2)	1537(1)	41(1)
C(1)	10507(3)	7145(2)	7660(2)	87(1)
C(2)	10706(2)	6293(2)	7110(2)	65(1)
C(3)	11198(3)	5319(2)	7249(2)	74(1)
C(4)	11311(2)	4749(2)	6598(2)	63(1)
C(5)	10957(2)	5387(2)	6038(1)	51(1)
C(6)	11146(2)	5161(2)	5247(1)	51(1)
C(7)	10962(2)	5795(2)	4665(1)	50(1)
C(8)	11204(2)	5522(2)	3833(1)	56(1)
C(9)	10842(2)	6348(2)	3482(1)	56(1)

C(10)	10366(2)	7109(2)	4114(1)	48(1)
C(11)	9771(2)	8055(2)	4047(1)	51(1)
C(12)	9242(2)	8792(2)	4635(1)	47(1)
C(13)	8740(2)	9779(2)	4525(1)	50(1)
C(14)	8475(2)	10297(2)	5240(1)	48(1)
C(15)	8787(2)	9627(2)	5789(1)	45(1)
C(16)	8673(2)	9921(2)	6631(2)	58(1)
C(17)	11522(3)	5037(3)	8003(2)	92(1)
C(18)	10561(4)	5072(4)	8636(3)	132(2)
C(19)	11814(2)	3672(2)	6427(2)	70(1)
C(20)	13008(3)	3358(2)	6055(3)	90(1)
C(21)	11764(2)	4510(2)	3437(2)	70(1)
C(22)	12966(3)	4232(3)	3242(2)	96(1)
C(23)	10939(2)	6466(2)	2613(2)	70(1)
C(24)	11852(3)	6832(4)	2190(2)	117(2)
C(25)	8537(2)	10130(2)	3761(2)	65(1)
C(26)	7490(3)	10069(4)	3694(2)	104(1)
C(27)	7933(2)	11356(2)	5449(2)	61(1)
C(28)	6733(3)	11623(2)	5870(2)	82(1)
C(29)	8677(2)	7961(2)	6960(1)	52(1)
C(30)	6987(3)	8437(3)	8205(2)	103(1)
C(31)	6164(2)	3205(2)	2162(1)	41(1)
C(32)	5790(2)	4147(2)	1989(1)	49(1)
C(33)	5578(2)	4920(2)	2530(2)	54(1)
C(34)	5745(2)	4787(2)	3272(2)	53(1)
C(35)	6158(2)	3860(2)	3445(1)	47(1)
C(36)	6365(2)	3093(2)	2902(1)	44(1)
C(37)	5149(4)	5916(2)	2315(2)	91(1)
C(38)	6351(3)	3674(2)	4238(2)	64(1)
C(39)	5809(2)	2475(2)	858(1)	43(1)
C(40)	6256(2)	1949(2)	107(1)	51(1)
C(41)	5698(2)	2032(2)	-449(2)	56(1)
C(42)	4662(2)	2661(2)	-287(2)	58(1)
C(43)	4206(2)	3198(2)	443(2)	56(1)
C(44)	4761(2)	3102(2)	1007(1)	50(1)
C(45)	6214(3)	1425(2)	-1237(2)	81(1)
C(46)	3100(3)	3915(3)	631(2)	87(1)
C(47)	7754(2)	1973(2)	1107(1)	42(1)
C(48)	8521(2)	1227(2)	1309(1)	43(1)
C(49)	9621(2)	1050(2)	950(1)	48(1)
C(50)	9997(2)	1622(2)	391(1)	52(1)
C(51)	9254(2)	2383(2)	195(1)	52(1)
C(52)	8161(2)	2548(2)	541(1)	47(1)
C(53)	10421(2)	249(2)	1184(2)	60(1)
C(54)	9660(2)	3009(2)	-405(2)	74(1)
C(55)	6075(2)	1406(2)	2011(1)	44(1)
C(56)	5265(2)	1571(2)	2748(1)	48(1)
C(57)	4937(2)	841(2)	3131(2)	56(1)
C(58)	5407(2)	-96(2)	2801(2)	65(1)
C(59)	6201(2)	-285(2)	2067(2)	61(1)
C(60)	6519(2)	452(2)	1679(2)	53(1)
C(61)	4074(3)	1083(3)	3933(2)	79(1)
C(62)	6789(3)	-1295(2)	1702(3)	97(1)
F(1)	4038(5)	6330(4)	2896(4)	110(2)
F(2)	4824(8)	5970(5)	1689(4)	116(3)
F(3)	5551(9)	6490(5)	2453(10)	162(7)
F(1')	6100(5)	6094(5)	1690(5)	109(2)
F(2')	4998(15)	6573(5)	2799(5)	161(8)
F(3')	4554(8)	6032(7)	1902(9)	145(6)
F(4)	7183(14)	3060(9)	4199(8)	111(4)
F(5)	6499(13)	4415(9)	4561(8)	99(3)
F(6)	5547(9)	3465(10)	4758(7)	94(2)
F(4')	7420(20)	2937(12)	4113(13)	74(4)

F(5')	6150(30)	4429(17)	4723(16)	118(7)
F(6')	5810(40)	3150(40)	4644(19)	142(10)
F(7)	7160(9)	955(14)	-1406(7)	149(6)
F(8)	5675(16)	704(6)	-1184(6)	144(4)
F(9)	6003(11)	1883(7)	-1848(5)	102(3)
F(7')	5743(17)	1598(17)	-1742(11)	160(8)
F(8')	7290(8)	1429(9)	-1551(5)	109(3)
F(9')	6406(17)	557(7)	-1173(7)	130(5)
F(10)	2695(14)	4062(13)	81(8)	145(8)
F(11)	2366(12)	3670(18)	1222(14)	167(9)
F(12)	3002(9)	4746(9)	983(14)	129(6)
F(10')	2569(8)	4039(12)	1350(4)	145(7)
F(11')	3181(6)	4733(8)	341(16)	197(7)
F(12')	2522(7)	3642(15)	251(10)	176(6)
F(13)	10011(5)	-292(8)	1701(6)	133(4)
F(14)	10996(8)	609(6)	1567(7)	114(3)
F(15)	11138(6)	-331(5)	608(3)	84(2)
F(13')	10091(12)	-503(6)	1289(12)	120(5)
F(14')	10578(14)	394(7)	1804(5)	93(4)
F(15')	11335(12)	-54(15)	600(8)	155(6)
F(16)	10517(2)	3183(2)	-315(2)	110(1)
F(17)	10007(2)	2588(2)	-1156(1)	111(1)
F(18)	8925(2)	3828(2)	-411(2)	115(1)
F(19)	4436(6)	1276(11)	4522(4)	134(5)
F(20)	3266(6)	1900(7)	3969(4)	117(3)
F(21)	3581(10)	487(6)	4173(7)	152(5)
F(19')	3207(6)	1009(16)	3830(5)	156(6)
F(20')	4301(9)	369(8)	4394(5)	125(4)
F(21')	3954(17)	1834(10)	4289(8)	177(9)
F(22)	6270(8)	-1895(8)	1900(11)	116(4)
F(23)	7671(14)	-1673(8)	1987(16)	133(5)
F(24)	7130(16)	-1426(6)	924(7)	131(4)
F(22')	7786(12)	-1482(11)	1460(30)	139(10)
F(23')	6580(30)	-1316(16)	969(15)	176(8)
F(24')	6351(18)	-1894(11)	2150(20)	150(8)
N(1)	10535(2)	6326(1)	6400(1)	50(1)
N(2)	10477(1)	6770(1)	4819(1)	45(1)
N(3)	9218(1)	8730(1)	5440(1)	43(1)
N(4)	7937(2)	8147(2)	7514(1)	65(1)
Pd(1)	9762(1)	7481(1)	5919(1)	41(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **47**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
B(1)	39(1)	41(1)	41(1)	2(1)	-13(1)	-7(1)
C(1)	132(3)	61(2)	69(2)	-6(1)	-62(2)	-2(2)
C(2)	84(2)	52(1)	55(1)	3(1)	-34(1)	-5(1)
C(3)	98(2)	53(1)	63(2)	4(1)	-39(2)	1(1)
C(4)	72(2)	49(1)	63(2)	6(1)	-27(1)	-9(1)
C(5)	54(1)	43(1)	55(1)	1(1)	-21(1)	-11(1)
C(6)	50(1)	45(1)	56(1)	-3(1)	-17(1)	-12(1)
C(7)	45(1)	52(1)	49(1)	-6(1)	-14(1)	-13(1)
C(8)	48(1)	64(2)	49(1)	-9(1)	-11(1)	-13(1)
C(9)	49(1)	73(2)	42(1)	-8(1)	-13(1)	-15(1)
C(10)	43(1)	60(1)	41(1)	-1(1)	-14(1)	-14(1)
C(11)	48(1)	69(2)	38(1)	8(1)	-18(1)	-18(1)
C(12)	43(1)	58(1)	42(1)	9(1)	-16(1)	-14(1)

C(13)	45(1)	57(1)	51(1)	16(1)	-19(1)	-16(1)
C(14)	47(1)	49(1)	55(1)	14(1)	-21(1)	-18(1)
C(15)	46(1)	46(1)	48(1)	8(1)	-19(1)	-19(1)
C(16)	86(2)	45(1)	52(1)	5(1)	-31(1)	-24(1)
C(17)	114(3)	71(2)	79(2)	11(2)	-31(2)	-10(2)
C(18)	137(4)	143(4)	161(5)	85(4)	-76(4)	-79(3)
C(19)	77(2)	49(1)	83(2)	10(1)	-29(2)	-12(1)
C(20)	78(2)	61(2)	125(3)	-4(2)	-35(2)	-9(2)
C(21)	71(2)	71(2)	57(1)	-14(1)	-13(1)	-15(1)
C(22)	70(2)	89(2)	94(2)	-15(2)	-1(2)	0(2)
C(23)	68(2)	92(2)	41(1)	-7(1)	-15(1)	-14(2)
C(24)	92(3)	206(5)	58(2)	25(2)	-18(2)	-61(3)
C(25)	67(2)	72(2)	54(1)	21(1)	-25(1)	-15(1)
C(26)	91(2)	165(4)	77(2)	44(2)	-53(2)	-45(2)
C(27)	77(2)	45(1)	70(2)	16(1)	-34(1)	-20(1)
C(28)	83(2)	57(2)	82(2)	1(1)	-12(2)	-1(1)
C(29)	68(2)	40(1)	43(1)	4(1)	-18(1)	-13(1)
C(30)	113(3)	90(2)	75(2)	-19(2)	25(2)	-39(2)
C(31)	35(1)	43(1)	43(1)	4(1)	-10(1)	-10(1)
C(32)	55(1)	46(1)	47(1)	8(1)	-17(1)	-16(1)
C(33)	62(1)	40(1)	61(1)	6(1)	-23(1)	-14(1)
C(34)	58(1)	46(1)	55(1)	-4(1)	-15(1)	-15(1)
C(35)	48(1)	52(1)	44(1)	3(1)	-15(1)	-17(1)
C(36)	42(1)	42(1)	47(1)	5(1)	-14(1)	-11(1)
C(37)	139(3)	44(2)	106(3)	12(2)	-71(3)	-21(2)
C(38)	80(2)	66(2)	51(1)	5(1)	-27(1)	-23(2)
C(39)	41(1)	42(1)	45(1)	4(1)	-15(1)	-9(1)
C(40)	48(1)	46(1)	52(1)	-2(1)	-21(1)	0(1)
C(41)	61(1)	48(1)	54(1)	-5(1)	-27(1)	-2(1)
C(42)	59(1)	56(1)	59(1)	0(1)	-32(1)	-5(1)
C(43)	47(1)	56(1)	57(1)	1(1)	-22(1)	-2(1)
C(44)	44(1)	53(1)	46(1)	-3(1)	-13(1)	-5(1)
C(45)	91(2)	67(2)	74(2)	-19(2)	-46(2)	11(2)
C(46)	64(2)	96(3)	81(2)	-14(2)	-35(2)	16(2)
C(47)	41(1)	43(1)	39(1)	-1(1)	-15(1)	-9(1)
C(48)	45(1)	43(1)	38(1)	-1(1)	-15(1)	-8(1)
C(49)	45(1)	51(1)	41(1)	-6(1)	-18(1)	-2(1)
C(50)	39(1)	65(1)	45(1)	-2(1)	-11(1)	-9(1)
C(51)	46(1)	61(1)	46(1)	7(1)	-14(1)	-16(1)
C(52)	43(1)	50(1)	46(1)	7(1)	-17(1)	-8(1)
C(53)	55(1)	60(2)	53(1)	-3(1)	-20(1)	3(1)
C(54)	50(1)	92(2)	73(2)	29(2)	-14(1)	-21(1)
C(55)	41(1)	46(1)	49(1)	4(1)	-19(1)	-13(1)
C(56)	42(1)	47(1)	54(1)	5(1)	-17(1)	-13(1)
C(57)	45(1)	62(1)	64(1)	11(1)	-17(1)	-24(1)
C(58)	56(1)	56(1)	94(2)	19(1)	-28(1)	-29(1)
C(59)	53(1)	46(1)	89(2)	-1(1)	-24(1)	-20(1)
C(60)	50(1)	50(1)	60(1)	-3(1)	-16(1)	-17(1)
C(61)	65(2)	86(2)	81(2)	20(2)	-5(2)	-35(2)
C(62)	83(2)	55(2)	147(4)	-13(2)	-18(3)	-30(2)
F(1)	117(4)	56(2)	137(4)	-3(2)	-53(3)	15(2)
F(2)	207(8)	52(3)	78(3)	16(2)	-64(3)	-4(3)
F(3)	172(8)	67(5)	344(19)	96(8)	-180(11)	-79(5)
F(1')	113(4)	77(4)	131(5)	62(4)	-31(4)	-26(3)
F(2')	300(20)	40(3)	91(4)	-16(3)	-49(7)	10(6)
F(3')	105(5)	74(5)	319(17)	75(7)	-151(8)	-38(4)
F(4)	91(6)	141(7)	68(3)	4(3)	-40(3)	24(4)
F(5)	168(7)	96(5)	78(5)	13(4)	-73(5)	-73(6)
F(6)	97(4)	144(6)	48(2)	23(3)	-12(2)	-59(4)
F(4')	73(7)	66(6)	86(7)	12(4)	-52(6)	-1(5)
F(5')	189(16)	80(9)	63(7)	-21(6)	-52(10)	2(9)
F(6')	190(20)	220(30)	69(11)	73(13)	-65(12)	-130(20)
F(7)	95(5)	190(13)	99(5)	-89(6)	-62(5)	76(5)

F(8)	187(11)	87(4)	148(5)	-52(4)	-49(7)	-33(5)
F(9)	152(8)	76(3)	48(2)	-5(2)	-41(3)	17(3)
F(7')	139(9)	186(16)	114(10)	-80(9)	-93(9)	57(10)
F(8')	117(6)	118(6)	62(3)	-28(3)	12(4)	-33(6)
F(9')	158(11)	68(4)	131(6)	-40(4)	7(7)	-40(6)
F(10)	123(10)	158(11)	91(5)	-35(6)	-75(6)	84(8)
F(11)	54(4)	199(14)	190(20)	46(12)	-6(7)	7(6)
F(12)	87(6)	77(5)	189(13)	-44(6)	-53(7)	31(4)
F(10')	64(5)	227(15)	72(4)	-51(6)	-24(3)	58(6)
F(11')	124(5)	104(6)	276(17)	58(8)	-25(7)	53(4)
F(12')	59(3)	257(13)	180(11)	-95(8)	-69(4)	31(5)
F(13)	68(3)	143(7)	135(6)	89(5)	-7(3)	17(3)
F(14)	125(5)	69(3)	175(7)	-16(4)	-123(5)	7(3)
F(15)	86(4)	76(3)	59(3)	-32(2)	-36(3)	32(2)
F(13')	142(10)	47(3)	202(13)	30(5)	-114(10)	-15(4)
F(14')	149(9)	66(5)	62(4)	-13(3)	-78(5)	12(5)
F(15')	70(5)	178(12)	113(8)	60(7)	18(4)	64(7)
F(16)	85(1)	133(2)	137(2)	60(2)	-41(1)	-65(1)
F(17)	110(2)	142(2)	64(1)	39(1)	-9(1)	-33(1)
F(18)	70(1)	91(1)	153(2)	67(1)	-3(1)	-13(1)
F(19)	97(4)	228(14)	65(3)	-6(5)	-11(2)	-48(6)
F(20)	72(3)	115(6)	109(4)	25(4)	17(3)	5(3)
F(21)	149(8)	114(5)	156(8)	-10(4)	59(6)	-91(6)
F(19')	55(3)	284(19)	129(6)	66(8)	-9(3)	-73(6)
F(20')	116(6)	157(8)	79(4)	51(4)	-3(4)	-37(5)
F(21')	236(19)	133(9)	106(9)	-52(7)	97(10)	-122(11)
F(22)	111(5)	65(4)	169(8)	-16(4)	-12(4)	-51(3)
F(23)	96(6)	68(3)	228(13)	-20(5)	-77(7)	10(3)
F(24)	159(10)	63(3)	121(5)	-34(3)	15(5)	-20(5)
F(22')	76(5)	57(5)	240(20)	-29(8)	7(8)	-7(4)
F(23')	190(20)	107(9)	191(13)	-82(9)	5(12)	-55(11)
F(24')	208(14)	39(5)	193(17)	16(6)	-42(9)	-43(5)
N(1)	61(1)	43(1)	48(1)	1(1)	-26(1)	-9(1)
N(2)	46(1)	49(1)	41(1)	-2(1)	-16(1)	-12(1)
N(3)	44(1)	47(1)	40(1)	7(1)	-17(1)	-14(1)
N(4)	82(2)	48(1)	52(1)	-1(1)	-4(1)	-21(1)
Pd(1)	47(1)	41(1)	37(1)	2(1)	-18(1)	-10(1)

92. Darstellung von Trimethylphosphan-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (48)

In Anlehnung an die Allgemeine Arbeitsvorschrift erhält man ausgehend von 55.9 mg (87.9 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**11**), 77.9 mg (87.9 μmol) $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ in 30 ml 1,1,1-Trifluortoluol (μ^2 -Trifluoracetato)-bis[(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)] (**44**). Nach Filtration über Celite werden bei -100°C 12.2 mg (0.16 mmol, 16.2 μl) PMe_3 zugegeben. Man läßt das grüne Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur kommen und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der Rückstand wird dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und

im Vakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan bei -60°C umkristallisiert.

Ausbeute: 111 mg (86%)

Schmelzpunkt: 160°C (Zers.)

$\text{C}_{63}\text{H}_{59}\text{BF}_{24}\text{N}_3\text{PPd}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1632.21) Ber.: C 47.83 H 3.89 N 2.57

Gef.: C 47.47 H 3.63 N 2.47

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.09 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.18 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.21 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.33 [d, 9H, $^2J_{\text{PH}} = 11.4$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$], 2.42 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.65 [q(br), 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $4\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.69 (s, 6H, $2\times$ terminal CH_3), 6.92 (s, 2H, $2\times$ meso-H), 7.58 (s, 4H, $4\times$ para-H), 7.75 (s, 8H, $8\times$ ortho-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.7, 16.9, 17.2, 17.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 28.6$ Hz, $3\times\text{PCH}_3$), 18.0, 18.5, 20.7, 20.8, 117.9 [s(br), $4\times$ para-C], 120.9, 125.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.7$ Hz, $8\times\text{CF}_3$), 129.3 (qq, $^2J_{\text{CF}} = 31.5$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 2.9$ Hz, $8\times$ meta-C), 135.2 [s(br), $8\times$ ortho-C], 138.0, 138.8, 139.0, 140.1, 150.9, 162.1 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49.9$ Hz, $4\times$ ipso-C), 170.4.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): -62.6.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): -23.1.

93. Kristallstrukturanalyse von [Trimethylphosphan-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)][$\text{B}(\text{Ar}_f)_4$] (48)

Summenformel:	$\text{C}_{63}\text{H}_{59}\text{BF}_{24}\text{N}_3\text{PPd}$
Molekulargewicht:	1462.31
Kristallgröße:	0.40 x 0.24 x 0.24 mm
Zellkonstanten:	mit 5435 Reflexen, $2.230 < \theta < 28.334^\circ$ $a = 12.9944(11)$ Å $b = 20.5527(17)$ Å $\beta = 104.331(1)^\circ$ $c = 25.0962(21)$ Å $V = 6493.9(9)$ Å ³
Raumgruppe:	monoklin, $\text{P}2_1/c$ (No. 14), $Z = 4$

Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.496 \text{ gcm}^{-3}$		
Absorption:	$\mu = 0.421 \text{ mm}^{-1}$		
Messung:	T = 193(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 52.74^\circ$, 66958 Reflexe gemessen, 13271 unabhängig [R(int) = 0.0619], 10167 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]		
Korrekturen:	LP-Korrektur	und	empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)		
Verfeinerung:	1048 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)		
Reflex/Parameter-Verhältnis:	12.66		
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0630$		$wR_2 = 0.1347$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0868$		$wR_2 = 0.1456$
Restelektronendichte:	$+0.847/-0.517 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$		

Eine Ethylgruppe des Tripyrrins (C26, C26') ist rotationsfehlgeordnet. Es konnten zwei unabhängige Lagen gefunden und mit einer Besetzung von 66 : 34 frei verfeinert werden. Alle CF₃-Gruppen bis auf F19-F21 sind rotationsfehlgeordnet. Es konnten jeweils zwei unabhängige Positionen gefunden und mit Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) und unter Angleichung an isotropes Verhalten (ISOR, nur F23') frei verfeinert werden (Besetzungsfaktoren F1-F3 : F1'-F3' = 60 : 40; F4-F6 : F4'-F6' = 55 : 45; F7-F9 : F7'-F9' = 70 : 30; F10-F12 : F10'-F12' = 65 : 35; F13-F15 : F13'-F15' = 55 : 45; F16-F18 : F16'-F18' = 75 : 25; F22-F24 : F22'-F24' = 75 : 25). Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **48**.

	x	y	z	U(eq)
B	5028(3)	3989(2)	8227(2)	30(1)
C(1)	455(3)	1366(2)	8297(2)	47(1)
C(2)	1096(3)	915(2)	8707(1)	37(1)
C(3)	1745(3)	394(2)	8594(2)	41(1)
C(4)	2094(3)	53(2)	9074(2)	38(1)
C(5)	1642(3)	363(2)	9475(1)	36(1)
C(6)	1628(3)	121(2)	9978(1)	36(1)
C(7)	1087(3)	361(2)	10353(1)	33(1)
C(8)	1183(3)	120(2)	10896(1)	36(1)
C(9)	620(3)	537(2)	11145(1)	33(1)

C(10)	186(3)	1025(2)	10748(1)	32(1)
C(11)	-372(3)	1579(2)	10844(1)	37(1)
C(12)	-696(3)	2095(2)	10502(1)	36(1)
C(13)	-1342(3)	2634(2)	10595(2)	40(1)
C(14)	-1607(3)	2983(2)	10121(2)	38(1)
C(15)	-1123(3)	2652(2)	9740(1)	40(1)
C(16)	-1341(4)	2817(3)	9143(2)	58(1)
C(17)	1957(4)	265(2)	8038(2)	53(1)
C(18)	3126(4)	299(2)	8035(2)	63(1)
C(19)	2803(3)	-528(2)	9187(2)	50(1)
C(20)	3910(4)	-344(3)	9517(2)	65(1)
C(21)	1832(3)	-458(2)	11143(2)	46(1)
C(22)	3001(4)	-299(2)	11365(2)	71(2)
C(23)	543(3)	540(2)	11732(1)	39(1)
C(24)	1334(3)	1001(2)	12084(2)	49(1)
C(25)	-1656(3)	2757(2)	11123(2)	50(1)
C(26)	-805(5)	2941(3)	11575(2)	52(2)
C(26')	-2682(11)	2561(9)	11149(6)	76(5)
C(27)	-2213(3)	3608(2)	10002(2)	46(1)
C(28)	-1500(4)	4184(2)	10003(2)	59(1)
C(29)	1614(4)	2970(3)	10002(2)	79(2)
C(30)	1087(5)	2977(3)	8831(2)	90(2)
C(31)	2663(3)	2115(3)	9420(2)	63(1)
C(40)	4335(3)	4663(2)	8165(1)	29(1)
C(41)	4616(3)	5252(2)	7964(1)	38(1)
C(42)	3965(3)	5791(2)	7894(2)	45(1)
C(43)	2984(3)	5769(2)	8018(2)	45(1)
C(44)	2680(3)	5190(2)	8206(1)	35(1)
C(45)	3337(3)	4652(2)	8276(1)	32(1)
C(46)	4319(5)	6421(3)	7702(3)	73(2)
C(47)	1632(3)	5160(2)	8351(2)	49(1)
C(48)	5090(2)	3621(2)	8813(1)	29(1)
C(49)	4878(3)	3916(2)	9272(1)	33(1)
C(50)	4958(3)	3581(2)	9766(2)	39(1)
C(51)	5255(3)	2938(2)	9815(2)	45(1)
C(52)	5491(3)	2633(2)	9369(2)	44(1)
C(53)	5415(3)	2970(2)	8880(2)	38(1)
C(54)	4727(4)	3932(3)	10243(2)	58(1)
C(55)	5813(5)	1932(2)	9407(2)	66(1)
C(56)	4402(2)	3539(2)	7707(1)	29(1)
C(57)	4487(3)	3655(2)	7171(1)	35(1)
C(58)	3940(3)	3287(2)	6729(2)	45(1)
C(59)	3259(3)	2795(2)	6802(2)	48(1)
C(60)	3141(3)	2683(2)	7322(2)	47(1)
C(61)	3699(3)	3050(2)	7762(2)	36(1)
C(62)	4078(5)	3408(4)	6164(2)	73(2)
C(63)	2409(6)	2161(4)	7425(3)	74(2)
C(64)	6274(3)	4108(2)	8209(1)	32(1)
C(65)	6876(3)	4615(2)	8504(1)	39(1)
C(66)	7928(3)	4718(2)	8502(2)	50(1)
C(67)	8432(3)	4307(2)	8208(2)	50(1)
C(68)	7871(3)	3796(2)	7928(2)	46(1)
C(69)	6811(3)	3697(2)	7927(1)	37(1)
C(70)	8533(4)	5281(3)	8798(2)	71(2)
C(71)	8378(4)	3344(3)	7602(2)	64(1)
F(1)	5061(11)	6366(7)	7436(6)	105(6)
F(2)	4515(10)	6858(4)	8046(4)	98(3)
F(3)	3495(10)	6678(5)	7290(4)	100(3)
F(1')	3750(20)	6888(8)	7650(16)	230(20)
F(2')	4749(18)	6376(12)	7309(7)	101(8)
F(3')	5272(16)	6623(9)	8111(7)	158(8)
F(4)	1631(12)	5579(8)	8785(6)	59(3)
F(5)	819(10)	5395(6)	7903(5)	62(2)

F(6)	1338(12)	4652(7)	8487(8)	140(7)
F(4')	1357(10)	4507(7)	8439(5)	51(2)
F(5')	1567(18)	5437(12)	8753(10)	115(8)
F(6')	887(16)	5347(14)	8039(8)	150(10)
F(7)	3956(11)	4370(7)	10095(5)	109(5)
F(8)	5533(7)	4246(6)	10543(4)	100(4)
F(9)	4374(8)	3547(7)	10582(4)	100(4)
F(7')	5030(30)	3592(14)	10697(8)	138(11)
F(8')	3849(19)	4120(20)	10191(11)	152(17)
F(9')	5390(30)	4407(12)	10380(10)	104(10)
F(10)	6389(11)	1778(4)	9907(4)	110(4)
F(11)	5083(6)	1533(4)	9272(6)	101(4)
F(12)	6509(12)	1808(7)	9113(6)	131(6)
F(10')	5170(20)	1609(8)	8970(9)	133(10)
F(11')	6682(11)	1796(9)	9430(20)	171(18)
F(12')	5450(30)	1635(8)	9804(13)	172(10)
F(13)	4644(15)	3922(8)	6133(4)	107(6)
F(14)	4342(14)	2920(6)	5934(4)	102(5)
F(15)	3098(8)	3582(7)	5822(3)	92(3)
F(13')	3770(40)	2994(17)	5819(8)	270(20)
F(14')	3940(30)	3920(12)	5975(10)	187(14)
F(15')	5165(12)	3343(18)	6172(7)	162(6)
F(16)	2754(4)	1885(3)	7940(2)	79(2)
F(17)	1487(4)	2453(3)	7521(3)	90(2)
F(18)	2263(12)	1681(5)	7104(4)	157(5)
F(16')	1657(18)	2114(14)	6864(8)	118(8)
F(17')	2733(16)	1685(11)	7460(19)	182(19)
F(18')	1700(30)	2203(11)	7380(30)	250(30)
F(19)	9461(3)	5074(2)	9133(2)	123(2)
F(20)	8066(3)	5594(2)	9096(2)	135(2)
F(21)	8875(3)	5673(2)	8464(1)	91(1)
F(22)	8373(9)	2749(6)	7718(4)	111(4)
F(23)	9349(7)	3527(4)	7602(4)	121(4)
F(24)	8045(7)	3453(3)	7094(3)	108(3)
F(22')	8356(15)	2735(16)	7852(8)	55(5)
F(23')	9432(15)	3304(12)	7773(9)	84(7)
F(24')	7677(13)	3111(11)	7100(8)	91(8)
N(1)	1075(2)	910(2)	9239(1)	34(1)
N(2)	460(2)	900(1)	10264(1)	31(1)
N(3)	-547(2)	2147(2)	9967(1)	36(1)
P	1359(1)	2428(1)	9416(1)	46(1)
Pd	410(1)	1568(1)	9650(1)	32(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **48**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
B	24(2)	36(2)	32(2)	0(2)	10(2)	-1(2)
C(1)	62(3)	50(3)	32(2)	4(2)	16(2)	-5(2)
C(2)	43(2)	38(2)	34(2)	-5(2)	14(2)	-14(2)
C(3)	45(2)	43(2)	39(2)	-10(2)	18(2)	-15(2)
C(4)	40(2)	39(2)	39(2)	-10(2)	14(2)	-6(2)
C(5)	38(2)	37(2)	33(2)	-6(2)	10(2)	-6(2)
C(6)	37(2)	36(2)	34(2)	-3(2)	6(2)	-4(2)
C(7)	36(2)	34(2)	30(2)	1(2)	8(1)	-5(2)
C(8)	39(2)	34(2)	33(2)	3(2)	7(2)	-4(2)
C(9)	38(2)	33(2)	29(2)	4(2)	9(1)	-8(2)
C(10)	33(2)	36(2)	28(2)	-1(2)	10(1)	-7(2)

C(11)	36(2)	42(2)	34(2)	1(2)	12(1)	-1(2)
C(12)	33(2)	41(2)	34(2)	2(2)	10(2)	1(2)
C(13)	33(2)	44(2)	42(2)	1(2)	9(2)	2(2)
C(14)	28(2)	40(2)	43(2)	2(2)	4(2)	1(2)
C(15)	37(2)	48(3)	32(2)	6(2)	2(2)	3(2)
C(16)	58(3)	78(3)	37(2)	12(2)	9(2)	22(2)
C(17)	69(3)	53(3)	44(2)	-13(2)	30(2)	-13(2)
C(18)	75(3)	68(3)	58(3)	6(2)	43(2)	6(3)
C(19)	61(3)	49(3)	47(2)	-7(2)	23(2)	-2(2)
C(20)	56(3)	74(4)	66(3)	0(3)	17(2)	12(2)
C(21)	59(3)	39(2)	39(2)	6(2)	12(2)	5(2)
C(22)	70(3)	60(3)	71(3)	4(3)	-6(2)	23(3)
C(23)	43(2)	41(2)	33(2)	7(2)	11(2)	-2(2)
C(24)	50(2)	64(3)	34(2)	-4(2)	10(2)	-9(2)
C(25)	58(3)	50(3)	47(2)	8(2)	26(2)	16(2)
C(26)	59(4)	54(4)	44(3)	-9(3)	10(3)	8(3)
C(26')	61(9)	115(14)	56(8)	14(9)	24(7)	16(9)
C(27)	39(2)	51(3)	46(2)	6(2)	4(2)	9(2)
C(28)	68(3)	49(3)	60(3)	6(2)	20(2)	0(2)
C(29)	77(4)	72(4)	91(4)	-32(3)	23(3)	-33(3)
C(30)	103(4)	71(4)	93(4)	38(3)	20(3)	-17(3)
C(31)	46(2)	70(3)	77(3)	-7(3)	24(2)	-18(2)
C(40)	28(2)	34(2)	25(2)	-5(1)	6(1)	-5(2)
C(41)	36(2)	40(2)	39(2)	-2(2)	14(2)	-4(2)
C(42)	50(2)	35(2)	53(2)	2(2)	20(2)	1(2)
C(43)	51(2)	36(2)	50(2)	-6(2)	15(2)	11(2)
C(44)	32(2)	35(2)	40(2)	-8(2)	12(2)	1(2)
C(45)	29(2)	31(2)	35(2)	-5(2)	8(1)	-6(2)
C(46)	93(4)	36(3)	105(5)	8(3)	51(4)	7(3)
C(47)	37(2)	53(3)	59(3)	-10(2)	16(2)	8(2)
C(48)	21(2)	34(2)	33(2)	1(1)	6(1)	-5(1)
C(49)	28(2)	39(2)	34(2)	-2(2)	10(1)	-1(2)
C(50)	33(2)	52(3)	34(2)	-1(2)	10(2)	-9(2)
C(51)	46(2)	51(3)	36(2)	13(2)	8(2)	-11(2)
C(52)	42(2)	35(2)	51(2)	9(2)	4(2)	-3(2)
C(53)	33(2)	39(2)	41(2)	-1(2)	8(2)	2(2)
C(54)	70(3)	69(4)	39(2)	-1(2)	24(2)	-10(3)
C(55)	86(4)	45(3)	65(3)	16(3)	16(3)	8(3)
C(56)	26(2)	29(2)	35(2)	-2(1)	8(1)	4(1)
C(57)	36(2)	32(2)	37(2)	2(2)	13(2)	-1(2)
C(58)	49(2)	49(3)	37(2)	-4(2)	12(2)	4(2)
C(59)	48(2)	42(3)	49(2)	-17(2)	6(2)	-6(2)
C(60)	37(2)	41(3)	62(3)	-11(2)	13(2)	-7(2)
C(61)	32(2)	36(2)	41(2)	-3(2)	11(2)	-1(2)
C(62)	91(4)	87(5)	39(3)	-8(3)	12(3)	-13(4)
C(63)	58(4)	66(5)	99(4)	-17(4)	21(3)	-26(3)
C(64)	25(2)	40(2)	31(2)	8(2)	8(1)	0(2)
C(65)	34(2)	50(3)	33(2)	3(2)	7(2)	-6(2)
C(66)	35(2)	69(3)	39(2)	15(2)	-1(2)	-19(2)
C(67)	24(2)	77(3)	47(2)	25(2)	9(2)	-2(2)
C(68)	32(2)	67(3)	41(2)	24(2)	16(2)	11(2)
C(69)	29(2)	45(2)	37(2)	10(2)	10(2)	5(2)
C(70)	50(3)	91(4)	65(3)	14(3)	-1(2)	-37(3)
C(71)	46(3)	93(4)	63(3)	30(3)	30(2)	26(3)
F(1)	103(7)	50(6)	197(16)	41(8)	106(9)	15(5)
F(2)	147(10)	46(5)	108(7)	-19(5)	45(7)	-43(6)
F(3)	115(6)	58(6)	125(6)	55(5)	28(5)	17(5)
F(1')	190(30)	46(11)	530(60)	80(20)	240(30)	46(16)
F(2')	159(19)	92(13)	53(5)	6(5)	31(8)	-60(12)
F(3')	205(17)	122(14)	120(11)	36(10)	-13(12)	-125(13)
F(4)	65(5)	55(4)	64(5)	-29(4)	32(4)	-5(4)
F(5)	33(4)	106(6)	42(4)	6(4)	1(3)	27(3)
F(6)	100(7)	34(6)	338(19)	0(7)	153(10)	5(5)

F(4')	41(4)	27(6)	97(6)	-4(4)	41(4)	-1(3)
F(5')	93(9)	155(18)	127(11)	-106(10)	82(8)	-65(9)
F(6')	43(7)	300(20)	104(14)	64(11)	17(8)	40(9)
F(7)	142(11)	147(7)	54(3)	21(4)	52(5)	87(7)
F(8)	82(4)	151(12)	72(6)	-57(6)	26(4)	-34(5)
F(9)	156(8)	101(5)	68(7)	10(5)	75(6)	-19(7)
F(7')	290(30)	105(18)	27(6)	11(7)	53(16)	30(30)
F(8')	55(11)	320(50)	100(20)	-100(20)	40(12)	0(19)
F(9')	220(30)	46(8)	57(11)	-22(8)	64(13)	-26(10)
F(10)	136(8)	63(4)	100(5)	33(4)	-26(5)	25(5)
F(11)	76(4)	39(4)	165(10)	10(6)	-15(6)	-15(3)
F(12)	178(15)	66(6)	182(10)	48(6)	107(10)	64(8)
F(10')	220(20)	23(7)	114(13)	5(7)	-35(12)	6(8)
F(11')	31(6)	42(9)	400(50)	-30(20)	-17(17)	14(5)
F(12')	340(30)	56(9)	180(20)	59(11)	170(20)	60(14)
F(13)	146(11)	141(13)	43(4)	-10(7)	41(6)	-59(11)
F(14)	164(11)	107(9)	52(5)	-4(5)	58(6)	81(10)
F(15)	97(5)	132(9)	40(3)	12(4)	1(4)	27(5)
F(13')	470(40)	280(40)	72(9)	-88(16)	106(18)	-250(30)
F(14')	320(30)	170(20)	123(19)	102(17)	150(20)	160(30)
F(15')	135(11)	290(20)	91(9)	53(12)	78(9)	54(16)
F(16)	86(3)	58(3)	87(3)	25(2)	8(3)	-31(3)
F(17)	52(3)	79(4)	151(5)	43(3)	46(3)	3(3)
F(18)	254(13)	112(7)	109(6)	-56(5)	55(7)	-140(8)
F(16')	85(13)	132(19)	126(15)	0(13)	10(10)	-91(13)
F(17')	87(12)	42(13)	350(50)	70(20)	-80(20)	-37(10)
F(18')	170(30)	35(12)	660(80)	40(20)	300(40)	23(12)
F(19)	82(2)	142(3)	110(3)	32(2)	-43(2)	-61(2)
F(20)	113(3)	140(4)	175(4)	-107(3)	80(3)	-84(3)
F(21)	90(2)	79(2)	102(2)	22(2)	21(2)	-30(2)
F(22)	186(8)	65(5)	128(8)	23(5)	125(6)	31(4)
F(23)	90(6)	113(5)	202(9)	40(5)	114(6)	27(4)
F(24)	167(8)	113(6)	51(3)	16(4)	39(4)	68(5)
F(22')	55(8)	89(14)	30(6)	7(6)	28(6)	24(8)
F(23')	24(6)	128(16)	100(11)	-15(11)	14(7)	23(9)
F(24')	54(8)	160(20)	49(9)	-48(12)	-5(6)	76(11)
N(1)	39(2)	36(2)	29(1)	-3(1)	11(1)	-3(1)
N(2)	37(2)	31(2)	27(1)	2(1)	9(1)	-3(1)
N(3)	33(2)	43(2)	32(2)	4(1)	8(1)	5(1)
P	49(1)	44(1)	45(1)	2(1)	10(1)	-6(1)
Pd	34(1)	37(1)	26(1)	2(1)	8(1)	-1(1)

94. Darstellung von Trimethylphosphan-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (49)

In Anlehnung an die Allgemeine Arbeitsvorschrift erhält man ausgehend von 46.5 mg (80.2 μmol) Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (13), 71.0 mg (80.2 μmol) $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ und 12.2 mg (0.16 mmol, 16.2 μl) PMe_3 in 30 ml CH_2Cl_2 49 als violetten Feststoff.

Ausbeute: 106 mg (94%)

Schmelzpunkt: 158°C

$C_{59}H_{51}BF_{24}N_3PPd$ (1406.24)	Ber.: C 50.39	H 3.66	N 2.99
	Gef.: C 50.82	H 3.87	N 2.88

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.09 (t, 6H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 1.17 (t, 6H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 1.33 (d, 9H, $^3J_{HP} = 11.4$ Hz, $3 \times PCH_3$), 2.43 (q, 4H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 2.58 [s(br), 4H, $2 \times CH_2CH_3$], 2.70 (s, 6H, $2 \times$ terminal CH_3), 6.90, 6.97 (je s, 4H, $2 \times$ meso-H und $2 \times \beta$ -H), 7.58 (s, 4H, $4 \times$ para-H), 7.74 (s, 8H, $8 \times$ ortho-H).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.7, 16.7, 17.8 (d, $^1J_{CP} = 28.6$ Hz, $3 \times PCH_3$), 18.4, 18.5, 20.9, 117.9 (m, $4 \times$ para-C), 124.1, 125.0 (q, $^1J_{CF} = 272.6$ Hz, $8 \times CF_3$), 126.8, 129.1 (q, $^2J_{CF} = 31.5$ Hz, $8 \times$ meta-C), 135.2 [s(br), $8 \times$ ortho-C], 138.5, 139.3, 141.0, 151.5, 161.9 (q, $^1J_{BC} = 49.6$ Hz, $4 \times$ ipso-C), 171.6.

^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): -62.7.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): -22.5.

MS (FAB): 542.2 $[M-B(Ar_f)_4]^+$, 466.2 $[M-B(Ar_f)_4-P(CH_3)_3]^+$.

95. Kristallstrukturanalyse von [Trimethylphosphan-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II)][$B(Ar_f)_4$] (49)

Summenformel:	$C_{59}H_{51}BF_{24}N_3PPd$
Molekulargewicht:	1406.21
Kristallgröße:	0.20 x 0.20 x 0.12 mm
Zellkonstanten:	mit 7961 Reflexen, $2.677 < \theta < 28.074^\circ$ $a = 13.4866(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 77.6100(10)^\circ$ $b = 14.1020(12) \text{ \AA}$ $\beta = 88.7280(10)^\circ$ $c = 16.2322(14) \text{ \AA}$ $\gamma = 88.5580(10)^\circ$ $V = 3013.9(4) \text{ \AA}^3$
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 2
Dichte:	$d_{ber.} = 1.550 \text{ gcm}^{-3}$
Absorption:	$\mu = 0.450 \text{ mm}^{-1}$
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\max) = 50.00^\circ$, 35967 Reflexe gemessen, 10585 unabhängig [R(int) = 0.0201], 9886 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]

Korrekturen:	LP-Korrektur	und	empirische	Absorptions-Korrektur
	(SADABS2.0)			
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)			
Verfeinerung:	911 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)			
Reflex/Parameter-Verhältnis:	11.62			
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$:	$R_1 = 0.0353$		$wR_2 = 0.0871$	
R indices (all data):	$R_1 = 0.0379$		$wR_2 = 0.0885$	
Restelektronendichte:	$+0.747/-0.386 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$			

Eine Ethylgruppe des Tripyrrins (C19, C20) ist rotationsfehlgeordnet. Es konnten zwei unabhängige Lagen gefunden und mit einer Besetzung von 50 : 50 frei verfeinert werden. Vier CF_3 -Gruppen des $\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ -Anions sind rotationsfehlgeordnet. Es konnten jeweils zwei unabhängige Positionen gefunden und frei verfeinert werden (Besetzungsfaktoren F1-F3 : F1'-F3' = 70 : 30; F4-F6 : F4'-F6' = 70 : 30; F7-F9 : F7'-F9' = 70 : 30; F13-F15 : F13'-F15' = 70 : 30). Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **49**.

	x	y	z	U(eq)
B(1)	7508(2)	7411(2)	1468(2)	27(1)
C(1)	10524(2)	7702(2)	7819(2)	48(1)
C(2)	10575(2)	7344(2)	7016(2)	34(1)
C(3)	11173(2)	6519(2)	6890(2)	37(1)
C(4)	11076(2)	6476(2)	6064(2)	49(1)
C(5)	10437(2)	7292(2)	5682(2)	38(1)
C(6)	10287(2)	7622(2)	4836(2)	41(1)
C(7)	9761(2)	8467(2)	4430(2)	35(1)
C(8)	9564(2)	8742(2)	3556(2)	40(1)
C(9)	8952(2)	9548(2)	3440(2)	39(1)
C(10)	8772(2)	9757(2)	4254(2)	34(1)
C(11)	8071(2)	10447(2)	4445(2)	38(1)
C(12)	7785(2)	10595(2)	5220(2)	35(1)
C(13)	7131(2)	11375(2)	5388(2)	42(1)
C(14)	7228(2)	11391(2)	6221(2)	40(1)
C(15)	7914(2)	10608(2)	6569(2)	35(1)
C(16)	8286(2)	10409(2)	7449(2)	43(1)
C(17)	11761(2)	5848(2)	7565(2)	44(1)
C(18)	12744(2)	6250(2)	7753(2)	61(1)
C(19)	11374(7)	5616(6)	5646(6)	37(2)
C(20)	12337(5)	5877(4)	5151(4)	46(1)
C(19')	11727(7)	5930(7)	5523(6)	51(2)
C(20')	11045(6)	5179(5)	5328(5)	69(2)
C(21)	6480(2)	12004(2)	4745(2)	59(1)
C(22)	5546(3)	11487(3)	4575(3)	78(1)

C(23)	6705(2)	12050(2)	6726(2)	49(1)
C(24)	5666(2)	11713(2)	7015(2)	55(1)
C(25)	6780(2)	8389(2)	6922(2)	54(1)
C(26)	8119(2)	6759(2)	7187(2)	45(1)
C(27)	8031(3)	7998(2)	8364(2)	55(1)
C(28)	7219(2)	6817(2)	737(1)	27(1)
C(29)	6284(2)	6915(2)	355(2)	32(1)
C(30)	6023(2)	6375(2)	-228(2)	35(1)
C(31)	6682(2)	5697(2)	-458(2)	36(1)
C(32)	7610(2)	5576(2)	-87(2)	34(1)
C(33)	7871(2)	6128(2)	492(1)	30(1)
C(34)	5029(2)	6535(2)	-636(2)	49(1)
C(35)	8336(2)	4851(2)	-324(2)	48(1)
C(36)	8732(2)	7462(2)	1468(1)	26(1)
C(37)	9343(2)	6859(2)	2050(1)	29(1)
C(38)	10381(2)	6853(2)	1962(1)	30(1)
C(39)	10846(2)	7447(2)	1278(2)	31(1)
C(40)	10252(2)	8051(2)	682(1)	30(1)
C(41)	9225(2)	8066(2)	782(1)	28(1)
C(42)	10990(2)	6193(2)	2620(2)	40(1)
C(43)	10739(2)	8690(2)	-75(2)	37(1)
C(44)	7034(2)	6852(2)	2388(1)	28(1)
C(45)	6238(2)	6211(2)	2455(2)	32(1)
C(46)	5756(2)	5840(2)	3223(2)	37(1)
C(47)	6043(2)	6094(2)	3963(2)	38(1)
C(48)	6834(2)	6710(2)	3922(2)	35(1)
C(49)	7329(2)	7064(2)	3156(1)	30(1)
C(50)	4908(2)	5156(2)	3265(2)	53(1)
C(51)	7147(2)	7037(2)	4695(2)	49(1)
C(52)	7042(2)	8542(2)	1250(1)	26(1)
C(53)	6880(2)	9068(2)	426(1)	28(1)
C(54)	6513(2)	10026(2)	253(1)	28(1)
C(55)	6302(2)	10509(2)	900(2)	31(1)
C(56)	6461(2)	10005(2)	1721(1)	30(1)
C(57)	6816(2)	9049(2)	1892(1)	29(1)
C(58)	6330(2)	10551(2)	-641(2)	33(1)
C(59)	6227(2)	10508(2)	2433(2)	39(1)
F(1)	4980(7)	7338(6)	-1229(6)	77(2)
F(2)	4301(8)	6647(5)	-82(7)	74(2)
F(3)	4737(7)	5796(5)	-938(6)	80(3)
F(1')	4675(16)	5719(13)	-823(13)	60(5)
F(2')	5143(15)	7073(12)	-1465(12)	80(5)
F(3')	4360(18)	7000(11)	-251(19)	85(7)
F(4)	7873(4)	4068(3)	-505(4)	94(2)
F(5)	8917(5)	5191(4)	-969(3)	75(2)
F(6)	8953(6)	4402(5)	320(6)	67(1)
F(4')	9120(13)	5405(12)	-745(10)	83(4)
F(5')	8694(19)	4387(19)	216(16)	136(11)
F(6')	8025(8)	4494(7)	-931(6)	70(3)
F(7)	11028(2)	6521(2)	3324(1)	97(1)
F(8)	10641(2)	5300(1)	2826(2)	86(1)
F(9)	11927(1)	6080(2)	2393(1)	72(1)
F(10)	11539(1)	8254(1)	-354(1)	55(1)
F(11)	11057(1)	9525(1)	88(1)	48(1)
F(12)	10123(1)	8944(1)	-734(1)	50(1)
F(13)	4674(5)	4962(4)	2554(4)	91(2)
F(14)	5173(6)	4254(5)	3762(4)	78(2)
F(15)	4115(9)	5410(8)	3660(7)	85(3)
F(13')	4220(19)	5290(19)	3828(13)	72(6)
F(14')	4311(10)	5450(11)	2550(11)	97(5)
F(15')	5068(13)	4295(11)	3315(10)	92(5)
F(16)	6635(2)	6672(2)	5383(1)	90(1)
F(17)	7081(2)	8012(2)	4599(1)	95(1)

F(18)	8097(2)	6856(2)	4868(1)	94(1)
F(19)	6188(1)	9942(1)	-1161(1)	49(1)
F(20)	7087(1)	11113(1)	-983(1)	49(1)
F(21)	5527(1)	11142(1)	-710(1)	51(1)
F(22)	6842(2)	11239(1)	2440(1)	69(1)
F(23)	6303(1)	9918(1)	3199(1)	55(1)
F(24)	5308(1)	10888(1)	2401(1)	65(1)
N(1)	10104(1)	7774(1)	6314(1)	31(1)
N(2)	9295(1)	9110(1)	4846(1)	31(1)
N(3)	8205(1)	10108(1)	5990(1)	32(1)
P(1)	8050(1)	8042(1)	7226(1)	35(1)
Pd(1)	9049(1)	8860(1)	6142(1)	28(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **49**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
B(1)	26(1)	24(1)	29(1)	-5(1)	4(1)	1(1)
C(1)	57(2)	55(2)	34(1)	-15(1)	-9(1)	18(1)
C(2)	32(1)	38(1)	33(1)	-9(1)	0(1)	2(1)
C(3)	34(1)	39(1)	37(1)	-9(1)	-3(1)	6(1)
C(4)	52(2)	56(2)	41(2)	-17(1)	-7(1)	23(1)
C(5)	36(1)	47(1)	34(1)	-15(1)	-1(1)	11(1)
C(6)	38(1)	56(2)	34(1)	-18(1)	2(1)	13(1)
C(7)	29(1)	46(1)	29(1)	-9(1)	3(1)	-2(1)
C(8)	37(1)	53(2)	30(1)	-12(1)	5(1)	-3(1)
C(9)	41(1)	47(2)	28(1)	-2(1)	-2(1)	-4(1)
C(10)	34(1)	33(1)	33(1)	-4(1)	-1(1)	-4(1)
C(11)	41(1)	31(1)	40(1)	-4(1)	-9(1)	-1(1)
C(12)	34(1)	29(1)	42(1)	-7(1)	-3(1)	0(1)
C(13)	39(1)	30(1)	56(2)	-8(1)	-2(1)	2(1)
C(14)	39(1)	30(1)	50(2)	-9(1)	7(1)	0(1)
C(15)	33(1)	31(1)	42(1)	-9(1)	9(1)	-3(1)
C(16)	48(2)	44(1)	37(1)	-13(1)	12(1)	4(1)
C(17)	47(2)	40(1)	43(2)	-7(1)	-8(1)	9(1)
C(18)	50(2)	55(2)	74(2)	-6(2)	-25(2)	11(1)
C(19)	41(5)	33(4)	38(4)	-12(3)	4(3)	6(3)
C(20)	40(3)	48(3)	48(3)	-7(3)	10(3)	13(3)
C(19')	53(6)	52(6)	50(5)	-17(4)	-8(5)	21(4)
C(20')	98(6)	53(4)	59(4)	-20(4)	-4(4)	15(4)
C(21)	62(2)	47(2)	68(2)	-13(2)	-13(2)	21(2)
C(22)	57(2)	102(3)	84(3)	-44(2)	-26(2)	26(2)
C(23)	54(2)	33(1)	59(2)	-11(1)	9(1)	10(1)
C(24)	53(2)	59(2)	51(2)	-5(1)	8(1)	18(1)
C(25)	34(2)	53(2)	68(2)	1(2)	10(1)	0(1)
C(26)	55(2)	37(1)	42(2)	-6(1)	4(1)	-3(1)
C(27)	75(2)	56(2)	35(1)	-9(1)	15(1)	-12(2)
C(28)	28(1)	23(1)	29(1)	-2(1)	6(1)	-2(1)
C(29)	29(1)	26(1)	39(1)	-6(1)	4(1)	-2(1)
C(30)	34(1)	29(1)	40(1)	-1(1)	-4(1)	-5(1)
C(31)	46(2)	29(1)	34(1)	-8(1)	-3(1)	-5(1)
C(32)	40(1)	30(1)	33(1)	-9(1)	3(1)	1(1)
C(33)	30(1)	29(1)	29(1)	-5(1)	1(1)	1(1)
C(34)	44(2)	41(2)	63(2)	-10(1)	-15(1)	-1(1)
C(35)	54(2)	50(2)	47(2)	-24(1)	-4(1)	13(1)
C(36)	27(1)	23(1)	31(1)	-11(1)	3(1)	-1(1)
C(37)	33(1)	27(1)	29(1)	-8(1)	4(1)	0(1)
C(38)	31(1)	30(1)	34(1)	-14(1)	-2(1)	5(1)

C(39)	24(1)	32(1)	40(1)	-17(1)	2(1)	0(1)
C(40)	30(1)	27(1)	34(1)	-11(1)	5(1)	-3(1)
C(41)	28(1)	26(1)	32(1)	-7(1)	1(1)	1(1)
C(42)	39(1)	45(2)	37(1)	-13(1)	0(1)	11(1)
C(43)	29(1)	39(1)	43(1)	-9(1)	7(1)	-3(1)
C(44)	27(1)	22(1)	33(1)	-4(1)	4(1)	5(1)
C(45)	32(1)	28(1)	36(1)	-7(1)	4(1)	0(1)
C(46)	35(1)	31(1)	43(1)	-4(1)	10(1)	-4(1)
C(47)	37(1)	38(1)	34(1)	0(1)	12(1)	-1(1)
C(48)	37(1)	32(1)	33(1)	-4(1)	3(1)	2(1)
C(49)	28(1)	26(1)	33(1)	-3(1)	4(1)	1(1)
C(50)	49(2)	52(2)	57(2)	-11(1)	18(1)	-19(1)
C(51)	59(2)	56(2)	32(1)	-7(1)	6(1)	-13(1)
C(52)	22(1)	27(1)	30(1)	-6(1)	5(1)	-3(1)
C(53)	23(1)	30(1)	32(1)	-9(1)	6(1)	-2(1)
C(54)	22(1)	30(1)	32(1)	-5(1)	3(1)	-2(1)
C(55)	27(1)	26(1)	39(1)	-7(1)	2(1)	2(1)
C(56)	28(1)	29(1)	34(1)	-10(1)	1(1)	1(1)
C(57)	29(1)	29(1)	29(1)	-6(1)	2(1)	0(1)
C(58)	29(1)	36(1)	35(1)	-6(1)	1(1)	2(1)
C(59)	47(2)	33(1)	39(1)	-11(1)	-2(1)	9(1)
F(1)	66(3)	58(3)	95(5)	12(2)	-33(3)	10(2)
F(2)	34(2)	99(6)	99(3)	-41(4)	-8(2)	-2(4)
F(3)	69(4)	69(4)	119(6)	-52(4)	-51(4)	14(3)
F(1')	60(8)	43(6)	67(6)	17(5)	-32(5)	-31(5)
F(2')	60(8)	82(11)	74(9)	41(7)	-27(6)	-17(8)
F(3')	39(7)	70(9)	160(19)	-56(11)	-38(9)	17(7)
F(4)	71(2)	63(3)	170(6)	-76(3)	8(3)	2(2)
F(5)	87(4)	88(4)	44(2)	-9(2)	22(2)	38(3)
F(6)	85(3)	66(3)	48(3)	-14(2)	-14(2)	54(3)
F(4')	61(6)	100(7)	102(11)	-60(7)	27(7)	12(5)
F(5')	190(20)	155(14)	58(7)	-33(8)	-40(10)	159(15)
F(6')	72(6)	73(6)	88(6)	-68(5)	-14(5)	13(5)
F(7)	133(2)	122(2)	46(1)	-44(1)	-38(1)	78(2)
F(8)	72(1)	50(1)	117(2)	23(1)	-33(1)	4(1)
F(9)	41(1)	106(2)	61(1)	-3(1)	-4(1)	31(1)
F(10)	43(1)	58(1)	60(1)	-8(1)	26(1)	4(1)
F(11)	44(1)	37(1)	61(1)	-4(1)	5(1)	-11(1)
F(12)	43(1)	68(1)	35(1)	0(1)	5(1)	-8(1)
F(13)	95(5)	123(5)	62(3)	-31(4)	18(3)	-78(4)
F(14)	71(2)	40(2)	113(4)	9(3)	4(3)	-23(2)
F(15)	39(3)	67(3)	155(9)	-39(4)	31(4)	-10(2)
F(13')	52(10)	107(12)	57(5)	-18(5)	34(5)	-45(9)
F(14')	68(8)	131(12)	85(8)	3(9)	-9(6)	-61(7)
F(15')	66(7)	49(7)	168(17)	-42(11)	25(11)	-21(5)
F(16)	107(2)	129(2)	36(1)	-20(1)	24(1)	-69(2)
F(17)	168(3)	65(1)	60(1)	-29(1)	2(1)	-24(1)
F(18)	63(1)	164(2)	62(1)	-38(1)	-10(1)	-21(1)
F(19)	64(1)	46(1)	37(1)	-10(1)	-10(1)	2(1)
F(20)	44(1)	59(1)	38(1)	7(1)	1(1)	-15(1)
F(21)	45(1)	58(1)	45(1)	-1(1)	-4(1)	23(1)
F(22)	98(2)	51(1)	69(1)	-34(1)	9(1)	-22(1)
F(23)	88(1)	44(1)	34(1)	-14(1)	-1(1)	15(1)
F(24)	63(1)	83(1)	54(1)	-33(1)	-4(1)	39(1)
N(1)	30(1)	35(1)	28(1)	-9(1)	1(1)	6(1)
N(2)	31(1)	34(1)	27(1)	-6(1)	2(1)	-2(1)
N(3)	32(1)	31(1)	35(1)	-7(1)	2(1)	3(1)
P(1)	37(1)	35(1)	32(1)	-6(1)	5(1)	1(1)
Pd(1)	29(1)	30(1)	26(1)	-7(1)	2(1)	4(1)

96. Darstellung von Bis(trimethylphosphan)-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl-tripyrrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (50)

Analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift erhält man ausgehend von 39.5 mg (62.1 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) (**11**), 55.0 mg (62.1 μmol) $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ und 9.89 mg (0.13 mmol, 14.1 μl) PMe_3 das gewünschte Produkt als violetten Feststoff. Im Unterschied zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift tritt bei Zugabe des Phosphans keine Farbvertiefung auf, sondern die Lösung verfärbt sich von Grün nach Gelbgrün.

Ausbeute: 128 mg (98%)

Schmelzpunkt: 129°C (Zers.)

$\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{BF}_{24}\text{N}_3\text{P}_2\text{Pd}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1623.36) Ber.: C 49.57 H 4.35 N 2.59
 Gef.: C 49.40 H 4.36 N 2.27

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 0.79 [vt, 18H, $N = 7.6$ Hz, $6\times\text{PCH}_3$], 1.08 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.17, 1.20 (jeweils t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, überlappende Signale, $4\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.43 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.66, 2.69 (jeweils q, 8H, $4\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.80 (s, 6H, $2\times\text{terminal CH}_3$), 7.06 (s, 2H, $2\times\text{meso-H}$), 7.57 (s, 4H, $4\times\text{para-H}$), 7.73 (s, 8H, $8\times\text{ortho-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 13.6 [vt, $N = 25.4$ Hz, $2\times\text{P}(\text{CH}_3)_3$], 15.1, 17.6, 17.7, 18.1, 18.6, 18.8, 20.2, 117.9 [s(br), $4\times\text{para-C}$], 123.1, 125.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.6$ Hz, $8\times\text{CF}_3$), 129.4 (q, $^2J_{\text{CF}} = 31.5$ Hz, $8\times\text{meta-C}$), 135.2 [s(br), $8\times\text{ortho-C}$], 135.7, 139.0, 140.1, 144.1, 152.4, 162.1 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49.8$ Hz, $4\times\text{ipso-C}$), 168.3.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): -62.7.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): -18.8.

MS (FAB): 1463.1 $[\text{M-P}(\text{CH}_3)_3]^+$, 674.6 $[\text{M-B}(\text{Ar}_f)_4]^+$, 598.5 $[\text{M-P}(\text{CH}_3)_3\text{-B}(\text{Ar}_f)_4]^\ddagger$.

97. Kristallstrukturanalyse von [Bis(trimethylphosphan)-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II)][B(Ar_f)₄] (50)

Summenformel: $\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{BF}_{24}\text{N}_3\text{P}_2\text{Pd}$

Molekulargewicht: 1538.38

Kristallgröße:	0.50 x 0.41 x 0.19 mm		
Zellkonstanten:	mit 7929 Reflexen, $2.779 < \theta < 28.108^\circ$		
	$a = 14.5341(11) \text{ \AA}$	$\alpha = 95.9710(10)^\circ$	
	$b = 15.1714(11) \text{ \AA}$	$\beta = 97.2310(10)^\circ$	
	$c = 17.1442(12) \text{ \AA}$	$\gamma = 105.8260(10)^\circ$	
	$V = 3570.0(4) \text{ \AA}^3$		
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 2		
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.431 \text{ gcm}^{-3}$		
Absorption:	$\mu = 0.408 \text{ mm}^{-1}$		
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 52.74^\circ$, 67837 Reflexe gemessen, 14572 unabhängig [R(int) = 0.0257], 13891 beobachtet [I > 2 σ (I)]		
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)		
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)		
Verfeinerung:	1056 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)		
Reflex/Parameter-Verhältnis:	13.80		
R-Werte für [I > 2 σ (I)]:	$R_1 = 0.0423$	$wR_2 = 0.0996$	
R indices (all data):	$R_1 = 0.0447$	$wR_2 = 0.1012$	
Restelektronendichte:	$+0.652/-0.413 \text{ e\AA}^{-3}$		

Sechs CF₃-Gruppen des B(Ar_f)₄-Anions sind rotationsfehlgeordnet. Es konnten jeweils zwei unabhängige Positionen gefunden und frei verfeinert werden (Besetzungsfaktoren F4-F6 : F4'-F6' = 63.439 : 36.561; F7-F9 : F7'-F9' = 72.745 : 37.255; F10-F12 : F10'-F12' = 66.330 : 33.670; F13-F15 : F13'-F15' = 51.886 : 48.114; F19-F21 : F19'-F21' = 70.296 : 29.704; F22-F24 : F22'-F24' = 67.716 : 32.284). Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **50**.

	x	y	z	U(eq)
B(1)	5050(2)	2286(2)	8251(2)	32(1)
C(1)	10357(2)	6905(2)	8712(2)	42(1)
C(2)	10687(2)	6886(2)	7926(1)	35(1)
C(3)	11454(2)	6522(2)	7710(2)	38(1)

C(4)	11524(2)	6657(2)	6943(2)	36(1)
C(5)	10821(2)	7131(2)	6691(1)	33(1)
C(6)	10730(2)	7443(2)	5968(1)	34(1)
C(7)	10092(2)	7911(2)	5637(1)	34(1)
C(8)	10026(2)	8226(2)	4874(1)	35(1)
C(9)	9275(2)	8612(2)	4825(1)	34(1)
C(10)	8896(2)	8517(2)	5562(1)	33(1)
C(11)	8087(2)	8758(2)	5792(1)	33(1)
C(12)	7653(2)	8615(2)	6453(1)	32(1)
C(13)	6786(2)	8858(2)	6592(1)	34(1)
C(14)	6560(2)	8581(2)	7290(1)	34(1)
C(15)	7293(2)	8185(2)	7602(1)	32(1)
C(16)	7361(2)	7828(2)	8378(2)	42(1)
C(17)	12017(2)	6054(2)	8241(2)	52(1)
C(18)	11564(3)	5017(2)	8157(2)	71(1)
C(19)	12149(2)	6326(2)	6414(2)	45(1)
C(20)	11582(2)	5480(2)	5820(2)	59(1)
C(21)	10663(2)	8125(2)	4260(2)	51(1)
C(22)	10308(3)	7192(4)	3731(3)	99(2)
C(23)	8885(2)	9041(2)	4158(2)	48(1)
C(24)	8000(3)	8396(3)	3619(2)	76(1)
C(25)	6258(2)	9361(2)	6068(2)	44(1)
C(26)	6627(3)	10407(2)	6315(2)	64(1)
C(27)	5671(2)	8583(2)	7654(2)	44(1)
C(28)	4841(2)	7707(2)	7312(2)	54(1)
C(29)	7131(3)	5716(3)	7256(3)	84(1)
C(30)	7503(4)	6184(3)	5757(2)	96(2)
C(31)	8720(3)	5327(2)	6642(3)	73(1)
C(32)	11283(2)	9400(2)	7972(3)	78(1)
C(33)	9865(3)	9386(2)	9001(2)	55(1)
C(34)	9677(2)	10081(2)	7541(2)	49(1)
C(35)	4500(2)	1175(2)	7997(1)	30(1)
C(36)	4345(2)	596(2)	8587(1)	33(1)
C(37)	3860(2)	-342(2)	8409(1)	32(1)
C(38)	3505(2)	-754(2)	7624(1)	31(1)
C(39)	3661(2)	-201(2)	7031(1)	30(1)
C(40)	4147(2)	741(2)	7215(1)	30(1)
C(41)	3745(2)	-924(2)	9063(2)	43(1)
C(42)	3289(2)	-607(2)	6178(2)	39(1)
C(43)	5003(2)	2832(2)	7472(1)	32(1)
C(44)	5553(2)	2699(2)	6875(1)	35(1)
C(45)	5525(2)	3120(2)	6193(2)	40(1)
C(46)	4956(2)	3708(2)	6082(2)	44(1)
C(47)	4423(2)	3871(2)	6670(2)	42(1)
C(48)	4450(2)	3440(2)	7349(1)	36(1)
C(49)	6100(3)	2926(2)	5566(2)	54(1)
C(50)	3795(3)	4501(2)	6566(2)	62(1)
C(51)	4478(2)	2669(2)	8921(1)	32(1)
C(52)	3467(2)	2453(2)	8776(1)	36(1)
C(53)	2944(2)	2785(2)	9304(2)	36(1)
C(54)	3414(2)	3349(2)	10008(2)	38(1)
C(55)	4414(2)	3562(2)	10171(1)	35(1)
C(56)	4932(2)	3223(2)	9643(1)	33(1)
C(57)	1860(2)	2498(2)	9124(2)	51(1)
C(58)	4953(2)	4146(2)	10934(2)	46(1)
C(59)	6201(2)	2470(2)	8592(1)	33(1)
C(60)	6807(2)	3385(2)	8771(1)	36(1)
C(61)	7792(2)	3594(2)	9042(2)	42(1)
C(62)	8227(2)	2895(2)	9129(2)	44(1)
C(63)	7654(2)	1988(2)	8950(2)	41(1)
C(64)	6658(2)	1781(2)	8693(1)	36(1)
C(65)	8405(2)	4578(2)	9224(2)	59(1)
C(66)	8120(2)	1230(3)	9036(2)	59(1)

F(1)	3709(2)	-458(1)	9750(1)	83(1)
F(2)	4502(2)	-1244(2)	9238(1)	90(1)
F(3)	2976(2)	-1645(1)	8905(1)	84(1)
F(4)	3983(7)	-280(6)	5707(5)	58(2)
F(5)	3113(10)	-1509(5)	6024(6)	59(2)
F(6)	2533(13)	-388(15)	5854(8)	77(5)
F(4')	3290(20)	-1468(11)	6043(11)	75(5)
F(5')	3620(30)	-130(16)	5687(7)	83(9)
F(6')	2300(10)	-693(13)	6064(13)	64(3)
F(7)	6985(3)	2889(6)	5877(3)	90(2)
F(8)	5723(4)	2113(4)	5151(4)	83(2)
F(9)	6271(8)	3540(6)	5086(5)	116(4)
F(7')	5514(10)	2690(30)	4834(7)	137(10)
F(8')	6668(17)	3653(12)	5444(14)	114(10)
F(9')	6480(30)	2340(20)	5622(18)	199(17)
F(10)	3993(5)	5038(6)	6018(4)	82(2)
F(11)	2848(4)	4011(4)	6286(5)	89(2)
F(12)	3761(9)	5010(7)	7211(4)	108(4)
F(10')	3442(16)	4673(17)	7179(10)	106(7)
F(11')	4433(16)	5386(10)	6570(20)	156(10)
F(12')	3260(30)	4330(20)	5980(12)	199(15)
F(13)	1480(12)	3123(10)	9401(12)	85(4)
F(14)	1498(10)	1722(11)	9427(15)	111(5)
F(15)	1499(9)	2301(15)	8369(6)	102(5)
F(13')	1455(9)	1635(7)	9126(15)	93(5)
F(14')	1542(11)	2645(19)	8420(10)	111(5)
F(15')	1451(12)	2899(18)	9644(17)	111(6)
F(16)	5268(2)	3651(2)	11435(1)	109(1)
F(17)	4432(2)	4565(2)	11315(2)	123(1)
F(18)	5728(2)	4789(1)	10850(1)	73(1)
F(19)	7962(6)	5208(6)	9126(7)	101(3)
F(20)	8849(8)	4799(6)	9973(4)	111(3)
F(21)	9114(6)	4765(3)	8803(7)	108(3)
F(19')	9180(12)	4724(13)	9661(18)	119(10)
F(20')	8610(20)	4829(15)	8522(10)	178(11)
F(21')	7916(18)	5086(14)	9480(30)	175(15)
F(22)	9033(3)	1441(3)	8923(6)	83(2)
F(23)	7673(6)	448(6)	8597(7)	103(4)
F(24)	8211(5)	1045(5)	9794(3)	88(2)
F(22')	7479(14)	416(12)	8903(17)	113(7)
F(23')	8670(20)	1302(15)	9620(17)	190(13)
F(24')	8580(30)	1190(20)	8389(19)	179(11)
N(1)	10304(1)	7234(1)	7327(1)	31(1)
N(2)	9411(2)	8104(2)	6038(1)	37(1)
N(3)	7936(1)	8190(1)	7110(1)	29(1)
P(1)	8117(1)	6219(1)	6747(1)	39(1)
P(2)	9995(1)	9141(1)	7967(1)	32(1)
Pd(1)	9113(1)	7707(1)	7259(1)	26(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **50**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
B(1)	31(1)	33(1)	30(1)	2(1)	2(1)	11(1)
C(1)	47(2)	46(2)	37(1)	10(1)	0(1)	20(1)
C(2)	35(1)	30(1)	38(1)	5(1)	-2(1)	9(1)
C(3)	33(1)	32(1)	50(2)	6(1)	-2(1)	14(1)
C(4)	28(1)	30(1)	49(1)	5(1)	2(1)	12(1)

C(5)	29(1)	31(1)	38(1)	2(1)	4(1)	13(1)
C(6)	30(1)	39(1)	36(1)	2(1)	9(1)	13(1)
C(7)	34(1)	38(1)	32(1)	5(1)	8(1)	13(1)
C(8)	33(1)	43(1)	30(1)	5(1)	7(1)	10(1)
C(9)	33(1)	39(1)	29(1)	8(1)	6(1)	8(1)
C(10)	34(1)	41(1)	28(1)	8(1)	6(1)	15(1)
C(11)	34(1)	39(1)	29(1)	9(1)	2(1)	16(1)
C(12)	31(1)	36(1)	31(1)	8(1)	2(1)	15(1)
C(13)	29(1)	40(1)	35(1)	5(1)	2(1)	14(1)
C(14)	27(1)	41(1)	37(1)	5(1)	4(1)	14(1)
C(15)	27(1)	37(1)	30(1)	6(1)	4(1)	9(1)
C(16)	38(1)	58(2)	36(1)	16(1)	11(1)	19(1)
C(17)	44(2)	55(2)	63(2)	20(1)	1(1)	26(1)
C(18)	86(3)	56(2)	87(3)	32(2)	16(2)	36(2)
C(19)	36(1)	45(2)	61(2)	11(1)	12(1)	22(1)
C(20)	66(2)	53(2)	68(2)	1(2)	19(2)	32(2)
C(21)	46(2)	77(2)	39(1)	15(1)	19(1)	25(2)
C(22)	98(3)	131(4)	68(2)	-28(3)	30(2)	40(3)
C(23)	47(2)	71(2)	35(1)	25(1)	11(1)	22(1)
C(24)	88(3)	92(3)	46(2)	-2(2)	-22(2)	44(2)
C(25)	39(1)	58(2)	43(1)	15(1)	7(1)	28(1)
C(26)	83(2)	54(2)	67(2)	21(2)	14(2)	35(2)
C(27)	31(1)	59(2)	50(2)	14(1)	14(1)	21(1)
C(28)	34(1)	55(2)	78(2)	25(2)	15(1)	17(1)
C(29)	62(2)	64(2)	102(3)	-17(2)	28(2)	-17(2)
C(30)	137(4)	59(2)	62(2)	-11(2)	-53(2)	18(2)
C(31)	59(2)	38(2)	114(3)	-9(2)	2(2)	14(2)
C(32)	27(1)	54(2)	139(4)	-25(2)	12(2)	5(1)
C(33)	79(2)	46(2)	34(1)	-1(1)	-1(1)	15(2)
C(34)	63(2)	34(1)	48(2)	9(1)	8(1)	10(1)
C(35)	27(1)	33(1)	31(1)	2(1)	3(1)	11(1)
C(36)	31(1)	38(1)	29(1)	2(1)	2(1)	12(1)
C(37)	26(1)	38(1)	36(1)	9(1)	7(1)	12(1)
C(38)	22(1)	31(1)	39(1)	5(1)	4(1)	9(1)
C(39)	24(1)	34(1)	33(1)	2(1)	1(1)	12(1)
C(40)	26(1)	33(1)	31(1)	5(1)	1(1)	11(1)
C(41)	47(2)	44(2)	40(1)	11(1)	12(1)	12(1)
C(42)	41(1)	34(1)	37(1)	1(1)	-6(1)	11(1)
C(43)	33(1)	27(1)	30(1)	-1(1)	-1(1)	6(1)
C(44)	38(1)	29(1)	38(1)	3(1)	5(1)	9(1)
C(45)	52(2)	30(1)	34(1)	2(1)	8(1)	6(1)
C(46)	63(2)	33(1)	32(1)	6(1)	0(1)	11(1)
C(47)	55(2)	33(1)	36(1)	0(1)	-5(1)	18(1)
C(48)	40(1)	34(1)	32(1)	-1(1)	-1(1)	14(1)
C(49)	74(2)	44(2)	47(2)	10(1)	25(2)	14(2)
C(50)	93(3)	56(2)	46(2)	6(1)	-6(2)	43(2)
C(51)	33(1)	31(1)	31(1)	5(1)	2(1)	9(1)
C(52)	35(1)	35(1)	33(1)	-1(1)	1(1)	8(1)
C(53)	33(1)	32(1)	42(1)	4(1)	7(1)	6(1)
C(54)	44(1)	33(1)	35(1)	5(1)	14(1)	8(1)
C(55)	41(1)	32(1)	28(1)	5(1)	5(1)	5(1)
C(56)	34(1)	35(1)	30(1)	6(1)	3(1)	8(1)
C(57)	37(1)	51(2)	61(2)	-6(1)	10(1)	10(1)
C(58)	51(2)	47(2)	32(1)	0(1)	9(1)	4(1)
C(59)	34(1)	40(1)	25(1)	4(1)	4(1)	11(1)
C(60)	35(1)	38(1)	35(1)	6(1)	2(1)	9(1)
C(61)	35(1)	47(2)	37(1)	6(1)	2(1)	5(1)
C(62)	29(1)	61(2)	39(1)	4(1)	1(1)	12(1)
C(63)	38(1)	53(2)	34(1)	3(1)	4(1)	22(1)
C(64)	35(1)	40(1)	32(1)	0(1)	3(1)	13(1)
C(65)	44(2)	54(2)	68(2)	13(2)	-5(2)	1(1)
C(66)	46(2)	67(2)	68(2)	-3(2)	4(2)	30(2)
F(1)	139(2)	61(1)	47(1)	14(1)	41(1)	13(1)

F(2)	90(2)	133(2)	86(2)	72(2)	32(1)	66(2)
F(3)	91(2)	64(1)	66(1)	33(1)	-9(1)	-26(1)
F(4)	59(3)	73(3)	33(2)	0(2)	7(2)	5(3)
F(5)	89(4)	34(3)	39(3)	-1(2)	1(2)	-1(4)
F(6)	76(6)	106(8)	54(4)	-23(4)	-29(4)	65(6)
F(4')	122(10)	66(9)	47(6)	-23(5)	-9(5)	67(9)
F(5')	119(19)	65(7)	25(3)	8(3)	0(6)	-33(9)
F(6')	49(4)	82(6)	47(6)	-6(4)	-25(3)	16(5)
F(7)	56(2)	146(6)	75(2)	6(3)	25(2)	36(2)
F(8)	86(3)	79(3)	71(4)	-31(3)	31(2)	8(2)
F(9)	195(9)	111(6)	109(5)	82(5)	110(6)	95(6)
F(7')	105(9)	260(30)	26(5)	-33(9)	12(5)	37(13)
F(8')	121(13)	73(9)	123(15)	-16(11)	87(11)	-29(10)
F(9')	420(40)	180(20)	180(20)	148(19)	240(30)	250(30)
F(10)	109(4)	69(3)	87(4)	41(3)	12(3)	48(3)
F(11)	60(3)	80(3)	130(7)	22(4)	-15(3)	36(2)
F(12)	187(8)	106(5)	50(3)	-28(4)	-42(5)	116(6)
F(10')	153(12)	142(15)	95(11)	51(9)	66(10)	130(12)
F(11')	174(15)	63(7)	270(30)	54(12)	70(19)	76(9)
F(12')	290(30)	250(30)	81(12)	-85(14)	-121(16)	240(20)
F(13)	42(4)	67(4)	141(12)	-25(5)	6(5)	27(3)
F(14)	46(4)	120(10)	153(11)	73(8)	12(5)	-19(5)
F(15)	33(3)	186(12)	59(5)	-43(8)	-4(3)	13(5)
F(13')	43(3)	42(4)	177(14)	-3(6)	-3(6)	-1(3)
F(14')	48(4)	172(12)	115(10)	66(9)	-10(5)	31(6)
F(15')	38(4)	148(14)	117(11)	-76(9)	20(5)	6(7)
F(16)	173(3)	72(1)	47(1)	12(1)	-41(1)	3(2)
F(17)	67(1)	177(3)	90(2)	-91(2)	4(1)	22(2)
F(18)	79(1)	66(1)	45(1)	-8(1)	6(1)	-23(1)
F(19)	52(3)	44(3)	186(6)	8(3)	-24(4)	2(2)
F(20)	132(7)	73(3)	78(3)	-5(2)	-32(3)	-29(4)
F(21)	88(4)	69(2)	156(7)	4(3)	72(4)	-16(3)
F(19')	45(7)	86(8)	180(20)	27(13)	-73(10)	-13(6)
F(20')	169(18)	140(13)	143(12)	87(11)	-41(14)	-85(13)
F(21')	93(12)	31(7)	370(40)	-57(15)	32(19)	-4(6)
F(22)	51(2)	88(3)	128(5)	16(3)	34(3)	40(2)
F(23)	75(4)	73(4)	142(6)	-52(4)	-55(5)	47(3)
F(24)	105(4)	117(4)	80(3)	46(4)	25(4)	81(4)
F(22')	93(8)	53(6)	210(20)	8(9)	13(10)	54(6)
F(23')	190(20)	135(13)	206(19)	-107(14)	-179(16)	126(14)
F(24')	240(20)	230(20)	176(19)	68(16)	130(19)	197(19)
N(1)	31(1)	33(1)	31(1)	4(1)	2(1)	15(1)
N(2)	38(1)	53(1)	31(1)	12(1)	10(1)	26(1)
N(3)	26(1)	36(1)	28(1)	8(1)	3(1)	13(1)
P(1)	39(1)	37(1)	36(1)	0(1)	-3(1)	10(1)
P(2)	28(1)	35(1)	36(1)	2(1)	6(1)	11(1)
Pd(1)	25(1)	30(1)	24(1)	5(1)	3(1)	12(1)

98. Darstellung von Bis(trimethylphosphan)-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (51)

Analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift erhält man ausgehend von 52.4 mg (90.3 μmol) Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**13**), 80.1 mg

(62.1 μmol) $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ und 13.7 mg (0.18 mmol, 18.4 μl) PMe_3 das gewünschte Produkt als violetten Feststoff. Im Unterschied zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift tritt bei Zugabe des Phosphans keine Farbvertiefung auf, sondern die Lösung verfärbt sich von Grün nach Gelbgrün.

Ausbeute: 121 mg (91%)

Schmelzpunkt: 138°C (Zers.)

$\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{BF}_{24}\text{N}_3\text{P}_2\text{Pd}$ (1482.32)

Ber.: C 50.24 H 4.08 N 2.84

Gef.: C 49.67 H 4.07 N 2.96

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 0.79 (vt, 18H, $N = 7.6$ Hz, $6 \times \text{PCH}_3$), 1.08 (t, 6H $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.16 (t, 6H $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.43 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.64 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.81 (s, 6H, $2 \times \text{terminal CH}_3$), 7.04, 7.13 (jeweils s, 4H, $2 \times \text{meso-H}$, $2 \times \beta\text{-H}$), 7.56 (s, 4H, $4 \times \text{para-H}$), 7.72 (s, 8H, $8 \times \text{ortho-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 13.6 [vt, $N = 26.7$ Hz, $2 \times \text{P}(\text{CH}_3)_3$], 15.0, 17.5, 18.6, 18.8, 20.3, 117.8 (m, $4 \times \text{para-C}$), 125.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.2$ Hz, $8 \times \text{CF}_3$), 126.3, 126.8, 129.2 (q, $^2J_{\text{CF}} = 31.5$ Hz, $8 \times \text{meta-C}$), 135.2 [s(br), $8 \times \text{ortho-C}$], 136.2, 139.4, 145.3, 153.2, 161.9 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49.6$ Hz, $4 \times \text{ipso-C}$), 169.7.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): -62.7 (s, CF_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): -18.4 [s, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$].

MS (EI, 70 eV): 618.2 $[\text{M-B}(\text{Ar}_f)_4]^+$, 542.2 $[\text{M-P}(\text{CH}_3)_3\text{-B}(\text{Ar}_f)_4]^+$, 466.1 $[\text{M-2P}(\text{CH}_3)_3\text{-B}(\text{Ar}_f)_4]^+$.

99. Darstellung von Bis(trimethylphosphan)-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyl-tripyrrinato)palladium(II) als Trifluoracetat (52)

Eine Lösung von 62.3 mg (0.11 mmol) Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)palladium(II) (**12**) in 20 ml CH_2Cl_2 wird mit überschüssigem PMe_3 versetzt, wobei sich die Lösung Gelbgrün verfärbt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 5 ml kalten *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das NMR-Spektrum zeigt die langsame Zersetzung der Substanz, weswegen weder eine CHN-Analyse noch eine Schmelzpunktbestimmung durchgeführt werden konnte.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 0.81 [vt, 18H, $N = 7.6$ Hz, 6×PCH₃], 1.09 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2×CH₂CH₃), 1.16 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2×CH₂CH₃), 2.44 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2×CH₂CH₃), 2.64 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2×CH₂CH₃), 2.84 (s, 6H, 2×terminal CH₃), 7.04, 7.12 (jeweils s, 4H, 2×*meso*-H, 2×β-H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 13.5 [vt, $N = 25.8$ Hz, 2×P(CH₃)₃], 14.9, 17.4, 18.5, 18.7, 20.3, 117.9 (q, $^1J_{\text{CF}} = 299.5$ Hz, CF₃CO₂), 126.1, 126.6, 136.1, 139.3, 145.1, 152.9, 159.8 (q, $^2J_{\text{CF}} = 31.5$ Hz, CF₃CO₂), 169.8.

¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): -74.8.

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): -18.4.

MS (FAB): 618.2 [M-CO₂CF₃]⁺.

100. Darstellung von Triethylphosphan-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (53)

Analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift erhält man ausgehend von 62.2 mg (97.8 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (11), 86.7 mg (97.8 μmol) NaB(Ar_f)₄ und überschüssigem PEt₃ das gewünschte Produkt als violetten Feststoff.

Ausbeute: 125 mg (85%)

Schmelzpunkt: 119°C (Zers.)

C₆₆H₆₅BF₂₄N₃PPd (1504.45) Ber.: C 52.69 H 4.36 N 2.79

Gef.: C 51.77 H 4.71 N 2.46

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 0.77 [t(br), 9H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 3×PCH₂CH₃], 1.07 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2×CH₂CH₃), 1.16 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2×CH₂CH₃), 1.19 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2×CH₂CH₃), 1.61 (m, 6H, 3×PCH₂CH₃), 2.42 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2×CH₂CH₃), 2.66 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2×CH₂CH₃), 2.69 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2×CH₂CH₃), 2.81 (s, 6H, 2×terminal CH₃), 7.05 (s, 2H, 2×*meso*-H), 7.56 (s, 4H, 4×*para*-H), 7.72 (s, 8H, 8×*ortho*-H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 7.0 [s(br), 3×PCH₂CH₃], 15.0 [s(br), 2×CH₂CH₃ + 3×PCH₂CH₃], 17.6, 17.7, 18.1, 18.7, 18.9, 21.4, 117.9 (m, 4×*para*-C), 123.1, 125.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.6$ Hz, 8×CF₃), 129.3 (q, $^2J_{\text{CF}} = 31.6$ Hz, 8×*meta*-C), 135.2 [s(br), 8×*ortho*-C], 135.9, 139.5, 140.6, 152.6, 162.2 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49.6$ Hz, 4×*ipso*-C), 168.4. Bei 143.9 erscheint ein stark verbreitertes

Signal, das wegen seiner geringen Intensität nicht eindeutig dem fehlenden C_{aryl} zugeordnet werden kann.

¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): -62.7.

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 0.8.

MS (FAB): 640.3 [M-B(Ar_f)₄⁻]⁺.

101. Darstellung von Triethylphosphan-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (54)

Analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift erhält man ausgehend von 43.3 mg (74.7 μmol) Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**13**), 66.2 mg (74.7 μmol) NaB(Ar_f)₄ und überschüssigem PEt₃ das gewünschte Produkt als violetten Feststoff.

Ausbeute: 89.9 mg (84%)

Schmelzpunkt: 130°C (Zers.)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 0.97-1.05 (m, 9H, 3×PCH₂CH₃), 1.09 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 1.17 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 1.61 (m, 6H, 3×PCH₂CH₃), 2.42 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.53 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.71 (s, 6H, 2×terminal CH₃), 6.92, 6.98 (je s, je 2H, 2×*meso*-H + 2×β-H), 7.56 (s, 4H, 4×*para*-H), 7.72 (s, 8H, 8×*ortho*-H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 7.7 (d, ²J_{PC} = 4.8 Hz, 3×PCH₂CH₃), 14.7, 16.7, 18.4, 18.5, 19.2 (d, ¹J_{PC} = 23.8 Hz, 3×PCH₂CH₃), 21.0, 21.1, , 117.8 (m, 4×*para*-C), 123.8, 125.0 (q, ¹J_{CF} = 272.6 Hz, 8×CF₃), 126.7, 129.2 (qq, ²J_{CF} = 31.5 Hz, ³J_{BC} = 2.9 Hz, 8×*meta*-C), 135.2 [s(br), 8×*ortho*-C], 138.5, 139.3, 140.8, 151.4, 162.1 (q, ¹J_{BC} = 49.8 Hz, 4×*ipso*-C), 171.3.

¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): -62.7.

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 4.3.

MS (FAB): 584.2 [M-B(Ar_f)₄⁻]⁺, 466.2 [M-B(Ar_f)₄⁻-P(CH₂CH₃)₃]⁺.

102. Darstellung von Tri-*iso*-propylphosphan-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl-tripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (55)

Analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift erhält man ausgehend von 72.5 mg (0.11 mmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**11**), 101.0 mg (0.11 mmol) NaB(Ar_F)₄ und überschüssigem PiPr₃ das gewünschte Produkt als violetten Feststoff.

Ausbeute: 169 mg (96%)

Schmelzpunkt: 110°C (Zers.)

C₆₉H₇₁BF₂₄N₃PPd (1546.51) Ber.: C 53.59

H 4.63

N 2.72

Gef.: C 52.07

H 4.36

N 2.48

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 1.06-1.21 (m, 36H, 6×CH₂CH₃ + 6×PCHCH₃), 2.04-2.14 (m, 3H, 3×PCHCH₃), 2.41-2.45 (m, 4H, 2×CH₂CH₃), 2.59-2.69 (m, 8H, 4×CH₂CH₃), 2.82 (s, 6H, 2×terminal CH₃), 6.98 (s, 2H, 2×*meso*-H), 7.59 (s, 4H, 4×*para*-H), 7.76 (s, 8H, 8×*ortho*-H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 14.7, 16.9, 17.4, 18.1, 18.4, 18.5, 19.3, 21.6 (d, ²J_{CP} = 6.8 Hz, 6×PCHCH₃), 26.7 (d, ¹J_{CP} = 15.3 Hz, 3×PCHCH₃), 117.9 (m, 4×*para*-C), 120.4, 125.0 (q, ¹J_{CF} = 272.7 Hz, 8×CF₃), 129.3 (qq, ²J_{CF} = 32.4 Hz, ³J_{BC} = 2.9 Hz, 8×*meta*-C), 135.2 [s(br), 8×*ortho*-C], 138.4, 138.6, 138.9, 140.2, 150.6, 162.2 (q, ¹J_{BC} = 49.6 Hz, 4×*ipso*-C), 170.1.

¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): -62.7.

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 21.8.

MS (FAB): 522.2 [M-B(Ar_F)₄⁻-PiPr₃]⁺.

103. Darstellung von Tri-*iso*-propylphosphan-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (56)

Analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift erhält man ausgehend von 36.0 mg (62.1 μmol) Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**13**), 55.0 mg (62.1 μmol) NaB(Ar_F)₄ und überschüssigem PiPr₃ das gewünschte Produkt als violetten Feststoff.

Ausbeute: 84.2 mg (91%)

Schmelzpunkt: 97°C (Zers.)

$C_{65}H_{63}BF_{24}N_3PPd$ (1490.44) Ber.:	C 52.38	H 4.26	N 2.82
Gef.:	C 51.94	H 4.29	N 2.86

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.05-1.19 (m, 30H, $4 \times CH_2CH_3 + 6 \times PCHCH_3$), 2.03-2.09 (m, 3H, $2 \times PCHCH_3$), 2.43 (q, 4H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 2.59 (q, 4H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 2.83 (s, 6H, $2 \times$ terminal CH_3), 6.94, 7.02 (jeweils s, 4H, $2 \times$ meso-H + $2 \times \beta$ -H), 7.59 (s, 4H, $4 \times$ para-H), 7.76 (s, 8H, $8 \times$ ortho-H).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.7, 16.7, 18.5, 19.2, 19.3, 21.8 [s(br), $6 \times PCHCH_3$], 26.6 (d, $^1J_{CP} = 15.3$ Hz, $3 \times PCHCH_3$), 117.9 (m, $4 \times$ para-C), 120.4, 125.0 (q, $^1J_{CF} = 272.7$ Hz, $8 \times CF_3$), 129.3 (qq, $^2J_{CF} = 32.4$ Hz, $^3J_{BC} = 2.9$ Hz, $8 \times$ meta-C), 135.2 [s(br), $8 \times$ ortho-C], 138.4, 138.6, 138.9, 140.2, 150.6, 162.2 (q, $^1J_{BC} = 49.6$ Hz, $4 \times$ ipso-C), 170.1.

^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): -62.7.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): 21.8.

MS (FAB): 466.1 [M-B(Ar_f)₄⁻-PiPr₃]⁺.

104. Versuch zur Darstellung von *n*-Butylphosphan-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat

Analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift erhält man ausgehend von 38.0 mg (0.07 mmol) Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**13**), 58.0 mg (0.07 mmol) NaB(Ar_f)₄ und überschüssigem *n*-Butylphosphan einen dunklen Rückstand, dessen NMR-spektroskopische Untersuchung ein nicht näher identifizierbares Produktgemisch zeigt.

105. Darstellung von (μ^2 -dppf)-Bis[(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)] als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**57**)

Analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift erhält man ausgehend von 46.3 mg (72.8 μ mol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**11**),

64.5 mg (72.8 μmol) $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ und 20.2 mg (36.4 μmol) dppf das gewünschte Produkt als violetten Feststoff. Aufgrund der schnellen Zersetzung des Produktes bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung vor der Zugabe von dppf auf -100°C abgekühlt.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 0.76 (t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $4\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.18, 1.19 (je t, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $8\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.94 (s, 12H, $4\times\text{terminal CH}_3$), 2.14 (q, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $4\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.60, 2.69 (je q, 16H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $8\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.31, 4.31 [je s(br), je 4H, $2\times\text{C}_5\text{H}_4$], 7.02 (s, 2H, $2\times\text{meso-H}$), 6.88-7.43 (m, 20H, $4\times\text{C}_6\text{H}_5$), 7.56 (s, 8H, $8\times\text{para-H}$), 7.73 (s, 16H, $16\times\text{ortho-H}$).

106. Darstellung von dppf-(3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (58)

Analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift erhält man ausgehend von 38.9 mg (61.2 μmol) Trifluor-acetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (11), 54.2 mg (62.2 μmol) $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ und 33.9 mg (61.2 μmol) dppf das gewünschte Produkt als violetten Feststoff. Aufgrund der langsamen Zersetzung des Produktes bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung vor der Zugabe von dppf auf -100°C abgekühlt. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigt auch bei -40°C schon deutliche Spuren von Zersetzung. Deshalb konnten nur die Tieftemperatur-NMR-Analyse und die Massenspektrometrie zur Charakterisierung herangezogen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 233 K): 0.71 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.14 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.19 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.91 [s(br), 6H, $2\times\text{terminal CH}_3$], 2.12 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.61 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.66 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.48, 4.28 [je s(br), je 4H, $2\times\text{C}_5\text{H}_4$], 7.02 (s, 2H, $2\times\text{meso-H}$), 7.05-7.37 (m, 20H, $4\times\text{C}_6\text{H}_5$), 7.54 (s, 4H, $4\times\text{para-H}$), 7.72 (s, 8H, $8\times\text{ortho-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 233 K): 14.3, 17.1, 17.3, 17.6, 17.8, 18.0, 20.4, 72.8-73.3 (m, $2\times\text{C}_5\text{H}_4$), 117.4 [s(br), $4\times\text{para-C}$], 119.2, 124.4 (q, $^1J_{\text{CF}} = 271.8$ Hz, $8\times\text{CF}_3$), 128.4, 128.5 [s(br), $4\times\text{ipso-C}_{\text{Ph}}$], 128.5 (qq, $^2J_{\text{CF}} = 31.5$ Hz, $^3J_{\text{BC}} = 2.9$ Hz, $8\times\text{meta-C}$), 132.9, 133.0, 134.6 (s, $8\times\text{ortho-C}$), 138.2, 138.5, 139.0, 139.5, 150.1 [s(br), $2\times\text{C}_{\text{quartär}}$], 161.6 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49.6$ Hz, $4\times\text{ipso-C}$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 233 K): -62.5.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 233 K): 26.2.

MS (FAB): 1076.1 $[\text{M-B}(\text{Ar}_f)_4]^\dagger$, 522.2 $[\text{M-dppf-B}(\text{Ar}_f)_4]^\dagger$.

107. Versuch zur Darstellung von PNO-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl-tripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat

Analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift erhält man ausgehend von 49.8 mg (78.3 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**11**), 69.9 mg (78.3 μmol) $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ und 7.76 mg (78.3 μmol) PNO einen dunklen Feststoff, dessen NMR-spektroskopische Untersuchung ein nicht näher identifizierbares Produktgemisch zeigt.

108. Darstellung von *tert*-Butylamino-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (59**)**

Analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift erhält man ausgehend von 37.3 mg (64.3 μmol) Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**13**), 57.0 mg (64.3 μmol) $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ und 4.7 mg (64.3 μmol , 6.75 μl) *t*BuNH₂ das gewünschte Produkt als violetten Feststoff.

Ausbeute: 67.7 mg (75%)

Schmelzpunkt: 84°C (Zers.)

$\text{C}_{60}\text{H}_{53}\text{BF}_{24}\text{N}_4\text{Pd}$ (1403.30)	Ber.:	C 51.36	H 3.81	N 3.99
	Gef.:	C 48.00	H 3.43	N 3.43

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.09 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.16 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.28 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.40 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.57 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.66 (s, 6H, $2\times\text{terminal CH}_3$), 6.85, 6.91 (jeweils s, 4H, $2\times\text{meso-H}$, $2\times\beta\text{-H}$), 7.52 (s, 4H, $4\times\text{para-H}$), 7.74 (s, 8H, $8\times\text{ortho-H}$). Das Signal für die *tert*-BuNH₂-Gruppe konnte nicht detektiert werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.2, 14.5, 16.6, 18.3, 18.7, 30.9, 117.9 [s(br), 4×*para*-C], 123.6, 125.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.7$ Hz, 8× CF_3), 126.9, 129.3 (qq, $^2J_{\text{CF}} = 31.5$ Hz, $^3J_{\text{BC}} = 2.9$ Hz, 8×*meta*-C), 135.2 [s(br), 8×*ortho*-C], 139.3, 139.7, 140.5, 151.0, 162.2 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49.9$ Hz, 4×*ipso*-C), 170.7.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): -62.7.

109. Kristallstrukturanalyse von [tert-Butylamino-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)][B(Ar_f)₄] (59)

Summenformel:	$\text{C}_{60}\text{H}_{53}\text{BF}_{24}\text{N}_4\text{Pd}$
Molekulargewicht:	1403.27
Kristallgröße:	0.20 x 0.20 x 0.10 mm
Zellkonstanten:	mit 6857 Reflexen, $2.318 < \theta < 27.092^\circ$ $a = 13.9049(13) \text{ \AA}$ $\alpha = 95.2850(10)^\circ$ $b = 14.2514(13) \text{ \AA}$ $\beta = 91.4040(10)^\circ$ $c = 15.7745(14) \text{ \AA}$ $\gamma = 93.9790(10)^\circ$ $V = 3103.6(5) \text{ \AA}^3$
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 2
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.502 \text{ gcm}^{-3}$
Absorption:	$\mu = 0.413 \text{ mm}^{-1}$
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 50.70^\circ$, 28982 Reflexe gemessen, 11207 unabhängig [R(int) = 0.0340], 10578 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)
Verfeinerung:	1018 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)
Reflex/Parameter-Verhältnis:	11.01
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0881$ $wR_2 = 0.1530$
R indices (all data):	$R_1 = 0.1005$ $wR_2 = 0.1567$
Restelektronendichte:	+0.867/-0.558 e\AA^{-3}

Die Wasserstoffatome H1 und H2 konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden und mit freiem Temperaturfaktor U_{eq} verfeinert werden. Sieben der acht CF_3 -Gruppen des $B(Ar_f)_4$ -Gegenions sind rotationsfehlgeordnet. Es wurden jeweils zwei unabhängige Positionen gefunden und unter Anwendung von Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) auf die Atome der zweiten Lage und unter Angleichung an isotropes Verhalten (nur F24') frei verfeinert werden. Die Besetzungsfaktoren sind F1-F3 : F1'-F3' = 80 : 20; F4-F6 : F4'-F6' = 75 : 25; F7-F9 : F7'-F9' = 80 : 20; F10-F12 : F10'-F12' = 60 : 40; F13-F15 : F13'-F15' = 70 : 30; F16-F18 : F16'-F18' = 75 : 25; F22-F24 : F22'-F24' = 75 : 25. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **59**.

	x	y	z	$U(eq)$
B(1)	2841(4)	2251(4)	8423(4)	36(1)
C(1)	11100(4)	6459(5)	7698(4)	53(2)
C(2)	11045(4)	6974(4)	6918(4)	43(1)
C(3)	11728(4)	7725(4)	6738(4)	50(2)
C(4)	11522(4)	7937(4)	5935(4)	49(1)
C(5)	10703(4)	7305(4)	5617(3)	40(1)
C(6)	10360(4)	7163(4)	4803(4)	44(1)
C(7)	9652(4)	6471(4)	4456(3)	38(1)
C(8)	9268(4)	6397(4)	3613(3)	44(1)
C(9)	8550(4)	5691(4)	3554(4)	43(1)
C(10)	8492(4)	5340(4)	4359(3)	38(1)
C(11)	7799(4)	4655(4)	4599(3)	42(1)
C(12)	7667(4)	4348(4)	5378(3)	40(1)
C(13)	7047(4)	3551(4)	5574(4)	46(1)
C(14)	7300(4)	3365(4)	6381(4)	46(1)
C(15)	8065(4)	4059(4)	6679(4)	41(1)
C(16)	8620(5)	4050(4)	7497(4)	51(1)
C(17)	12497(5)	8198(5)	7367(4)	62(2)
C(18)	12107(6)	8976(6)	7943(6)	94(3)
C(19)	12006(5)	8671(5)	5430(5)	65(2)
C(20)	11478(6)	9556(5)	5458(5)	83(2)
C(21)	6277(5)	3045(5)	4985(5)	59(2)
C(22)	5361(5)	3579(6)	4951(5)	76(2)
C(23)	6886(5)	2600(5)	6884(5)	67(2)
C(24)	6043(7)	2913(6)	7414(5)	94(3)
C(25)	8110(4)	6986(4)	7500(4)	41(1)
C(26)	8539(5)	7863(4)	7143(4)	59(2)
C(27)	7919(5)	7168(5)	8438(4)	61(2)
C(28)	7208(4)	6586(5)	7000(4)	58(2)
C(29)	1651(4)	2206(4)	8370(3)	36(1)
C(30)	1092(4)	1568(4)	7819(3)	40(1)
C(31)	86(4)	1476(4)	7835(4)	43(1)
C(32)	-395(4)	2010(4)	8431(4)	46(1)
C(33)	135(4)	2654(4)	8997(4)	46(1)

C(34)	1128(4)	2758(4)	8965(4)	44(1)
C(35)	-449(5)	790(5)	7182(4)	59(2)
C(36)	-356(5)	3283(7)	9652(5)	70(2)
C(37)	3166(4)	1676(4)	9227(3)	37(1)
C(38)	2546(4)	1022(4)	9586(3)	42(1)
C(39)	2827(5)	538(4)	10259(4)	48(1)
C(40)	3745(5)	704(4)	10622(4)	54(2)
C(41)	4374(5)	1350(4)	10287(4)	48(1)
C(42)	4092(4)	1827(4)	9599(4)	42(1)
C(43)	2120(7)	-147(6)	10621(5)	68(2)
C(44)	5369(6)	1556(6)	10683(6)	69(2)
C(45)	3265(4)	3367(4)	8589(3)	35(1)
C(46)	3263(4)	3861(4)	9406(3)	39(1)
C(47)	3538(4)	4813(4)	9556(3)	41(1)
C(48)	3847(4)	5333(4)	8909(4)	44(1)
C(49)	3894(4)	4863(4)	8102(4)	40(1)
C(50)	3605(4)	3914(4)	7950(3)	37(1)
C(51)	3480(5)	5299(5)	10440(4)	56(2)
C(52)	4246(5)	5409(5)	7393(4)	52(2)
C(53)	3248(4)	1774(4)	7525(3)	35(1)
C(54)	2919(4)	2049(4)	6747(3)	38(1)
C(55)	3263(4)	1700(4)	5972(3)	37(1)
C(56)	3961(4)	1057(4)	5940(3)	45(1)
C(57)	4297(4)	763(4)	6696(3)	42(1)
C(58)	3947(4)	1118(4)	7470(3)	40(1)
C(59)	2869(4)	2055(4)	5173(4)	48(1)
C(60)	5052(5)	57(5)	6671(5)	62(2)
F(1)	-224(10)	-89(11)	7231(13)	80(3)
F(2)	-154(6)	932(9)	6392(7)	73(3)
F(3)	-1406(6)	770(7)	7254(5)	83(2)
F(1')	-550(50)	-30(40)	7330(60)	150(30)
F(2')	-500(30)	1070(40)	6430(30)	77(9)
F(3')	-1330(30)	1080(30)	6980(20)	80(8)
F(4)	-1252(10)	2987(10)	9820(9)	114(6)
F(5)	-442(8)	4158(7)	9392(6)	87(3)
F(6)	128(8)	3486(10)	10378(5)	100(4)
F(4')	-20(30)	3930(30)	9910(50)	250(40)
F(5')	-350(20)	2680(20)	10375(13)	103(8)
F(6')	-1270(20)	3100(30)	9490(20)	84(11)
F(7)	1454(11)	296(8)	11047(9)	114(4)
F(8)	1657(12)	-725(11)	10032(7)	132(6)
F(9)	2528(7)	-703(8)	11134(9)	113(4)
F(7')	2080(50)	-950(30)	10360(40)	130(20)
F(8')	2210(30)	-140(40)	11462(19)	111(12)
F(9')	1310(40)	-30(30)	10550(60)	150(30)
F(10)	5680(14)	740(15)	11012(12)	71(4)
F(11)	5969(18)	1972(18)	10218(19)	111(9)
F(12)	5320(20)	2212(16)	11380(20)	119(11)
F(10')	5750(20)	970(20)	11040(20)	116(13)
F(11')	6070(30)	1630(20)	10060(30)	84(7)
F(12')	5500(30)	2289(19)	11170(30)	97(12)
F(13)	3719(9)	4788(7)	11046(8)	79(4)
F(14)	2712(8)	5525(13)	10637(10)	147(8)
F(15)	4153(7)	6044(6)	10593(4)	84(2)
F(13')	3444(17)	6211(10)	10463(10)	73(4)
F(14')	3936(18)	4900(30)	11000(20)	116(15)
F(15')	2387(13)	5232(18)	10647(17)	60(5)
F(16)	5084(8)	5838(10)	7550(9)	114(6)
F(17)	3611(7)	6084(6)	7220(6)	58(2)
F(18)	4201(6)	4894(7)	6639(6)	77(3)
F(16')	4860(30)	4950(20)	6900(20)	135(16)
F(17')	4940(30)	6080(20)	7650(30)	101(11)
F(18')	3880(30)	5930(40)	7150(30)	160(20)

F(19)	3260(3)	1690(3)	4471(2)	83(1)
F(20)	1918(3)	1875(3)	5076(3)	74(1)
F(21)	2999(3)	2993(3)	5177(2)	68(1)
F(22)	4713(6)	-776(6)	6233(7)	98(3)
F(23)	5763(8)	297(9)	6193(9)	103(6)
F(24)	5393(13)	-115(14)	7382(7)	178(9)
F(22')	5728(17)	310(20)	7290(20)	71(9)
F(23')	4784(17)	-712(15)	6860(20)	82(8)
F(24')	5650(20)	110(20)	6020(12)	74(11)
N(1)	10409(3)	6754(3)	6269(3)	37(1)
N(2)	9190(3)	5810(3)	4901(3)	35(1)
N(3)	8259(3)	4666(3)	6101(3)	35(1)
N(4)	8842(4)	6241(4)	7428(3)	39(1)
Pd(1)	9226(1)	5818(1)	6178(1)	30(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **59**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
B(1)	38(3)	33(3)	37(3)	3(2)	6(3)	2(2)
C(1)	47(3)	68(4)	41(3)	-3(3)	-7(3)	5(3)
C(2)	35(3)	51(3)	41(3)	-8(3)	1(2)	8(2)
C(3)	34(3)	52(4)	61(4)	-8(3)	1(3)	2(3)
C(4)	40(3)	45(3)	60(4)	0(3)	5(3)	-3(3)
C(5)	35(3)	43(3)	42(3)	0(2)	6(2)	1(2)
C(6)	42(3)	45(3)	47(3)	8(3)	11(3)	2(2)
C(7)	37(3)	39(3)	40(3)	3(2)	7(2)	7(2)
C(8)	49(3)	52(3)	32(3)	9(2)	8(2)	9(3)
C(9)	45(3)	48(3)	36(3)	-3(2)	-3(2)	10(3)
C(10)	38(3)	39(3)	37(3)	-1(2)	0(2)	9(2)
C(11)	44(3)	39(3)	39(3)	-5(2)	-3(2)	0(2)
C(12)	38(3)	37(3)	43(3)	-1(2)	0(2)	5(2)
C(13)	45(3)	38(3)	55(4)	-4(3)	9(3)	4(2)
C(14)	46(3)	36(3)	55(4)	2(3)	10(3)	1(2)
C(15)	44(3)	35(3)	46(3)	5(2)	10(2)	12(2)
C(16)	58(4)	45(3)	52(4)	17(3)	7(3)	10(3)
C(17)	45(4)	72(5)	65(4)	-10(3)	-8(3)	-9(3)
C(18)	75(5)	92(6)	101(7)	-48(5)	-31(5)	6(4)
C(19)	57(4)	58(4)	78(5)	4(4)	-2(4)	-17(3)
C(20)	103(6)	53(4)	88(6)	1(4)	-7(5)	-15(4)
C(21)	55(4)	50(4)	68(4)	-1(3)	5(3)	-12(3)
C(22)	49(4)	99(6)	75(5)	-4(4)	1(4)	-12(4)
C(23)	75(5)	48(4)	77(5)	14(3)	16(4)	-11(3)
C(24)	114(7)	86(6)	76(6)	-5(4)	47(5)	-29(5)
C(25)	42(3)	37(3)	44(3)	0(2)	6(2)	6(2)
C(26)	66(4)	50(4)	61(4)	9(3)	12(3)	10(3)
C(27)	79(5)	54(4)	54(4)	-8(3)	29(3)	43(3)
C(28)	41(3)	69(4)	64(4)	-2(3)	2(3)	11(3)
C(29)	40(3)	37(3)	32(3)	7(2)	3(2)	4(2)
C(30)	43(3)	36(3)	40(3)	5(2)	3(2)	-2(2)
C(31)	43(3)	43(3)	43(3)	14(2)	0(2)	-3(2)
C(32)	34(3)	54(3)	52(3)	17(3)	4(3)	6(3)
C(33)	43(3)	53(3)	44(3)	8(3)	7(3)	11(3)
C(34)	44(3)	47(3)	42(3)	1(3)	1(2)	5(3)
C(35)	50(4)	71(5)	56(4)	9(3)	-1(3)	-9(3)
C(36)	49(4)	99(7)	63(5)	-5(5)	9(3)	22(4)
C(37)	44(3)	39(3)	26(2)	-4(2)	5(2)	2(2)
C(38)	49(3)	39(3)	37(3)	2(2)	4(2)	1(2)

C(39)	60(4)	44(3)	39(3)	7(3)	2(3)	4(3)
C(40)	80(5)	44(3)	39(3)	1(3)	-7(3)	14(3)
C(41)	59(4)	37(3)	47(3)	-4(3)	-6(3)	5(3)
C(42)	45(3)	36(3)	45(3)	4(2)	1(2)	0(2)
C(43)	77(6)	67(6)	60(5)	24(4)	9(4)	-7(4)
C(44)	66(5)	59(5)	82(6)	17(4)	-28(4)	-1(4)
C(45)	32(3)	37(3)	36(3)	2(2)	2(2)	2(2)
C(46)	41(3)	46(3)	32(3)	4(2)	4(2)	3(2)
C(47)	40(3)	43(3)	39(3)	-1(2)	2(2)	1(2)
C(48)	50(3)	36(3)	46(3)	1(2)	1(3)	-1(2)
C(49)	40(3)	39(3)	43(3)	9(2)	3(2)	5(2)
C(50)	38(3)	38(3)	35(3)	4(2)	3(2)	2(2)
C(51)	67(5)	53(4)	47(4)	-4(3)	12(3)	4(3)
C(52)	56(4)	50(4)	51(4)	12(3)	1(3)	-6(3)
C(53)	35(3)	34(3)	36(3)	3(2)	-1(2)	0(2)
C(54)	38(3)	35(3)	41(3)	1(2)	6(2)	6(2)
C(55)	44(3)	38(3)	29(3)	2(2)	2(2)	3(2)
C(56)	53(3)	46(3)	34(3)	-8(2)	12(2)	9(3)
C(57)	44(3)	43(3)	39(3)	-1(2)	3(2)	13(2)
C(58)	43(3)	38(3)	37(3)	3(2)	-2(2)	4(2)
C(59)	56(4)	56(4)	31(3)	1(3)	6(3)	9(3)
C(60)	65(5)	68(5)	56(4)	7(4)	23(4)	29(4)
F(1)	82(4)	52(6)	103(8)	8(5)	-23(4)	-15(4)
F(2)	74(6)	89(5)	50(3)	-3(3)	-3(4)	-25(5)
F(3)	50(4)	111(7)	82(6)	-7(4)	-7(4)	-15(4)
F(1')	260(90)	50(30)	110(30)	10(30)	-20(60)	-90(40)
F(2')	57(15)	107(19)	67(16)	41(13)	-22(12)	-27(14)
F(3')	55(14)	110(20)	71(16)	30(13)	-22(11)	-22(14)
F(4)	81(7)	105(7)	149(13)	-36(8)	74(8)	-12(5)
F(5)	118(8)	69(5)	75(4)	-14(3)	-4(4)	37(5)
F(6)	97(7)	165(12)	40(3)	-19(5)	-1(4)	69(8)
F(4')	150(40)	120(40)	430(90)	-210(50)	190(50)	-90(30)
F(5')	102(18)	140(20)	64(13)	-41(14)	13(12)	45(16)
F(6')	53(14)	140(20)	67(15)	13(13)	37(10)	65(15)
F(7)	119(8)	79(7)	146(9)	13(5)	84(8)	-8(6)
F(8)	191(12)	111(10)	83(6)	32(6)	-15(6)	-98(9)
F(9)	97(6)	117(7)	142(10)	97(7)	14(6)	6(5)
F(7')	220(60)	52(18)	110(40)	10(20)	110(40)	0(20)
F(8')	130(30)	160(40)	50(16)	40(20)	16(16)	0(30)
F(9')	80(20)	70(30)	330(100)	80(40)	20(40)	-28(18)
F(10)	74(7)	46(10)	93(8)	9(5)	-27(6)	9(6)
F(11)	60(10)	135(19)	140(20)	58(16)	-44(11)	-14(11)
F(12)	113(16)	118(15)	112(12)	-54(11)	-64(13)	14(10)
F(10')	113(15)	40(14)	190(20)	30(11)	-115(16)	-10(9)
F(11')	49(8)	94(17)	115(14)	34(13)	7(8)	9(10)
F(12')	89(14)	39(9)	160(30)	-7(12)	-49(17)	12(8)
F(13)	133(10)	62(5)	37(5)	-6(4)	-5(6)	-16(5)
F(14)	51(7)	280(20)	87(7)	-96(10)	0(6)	35(9)
F(15)	114(6)	76(5)	53(4)	-21(3)	9(4)	-38(5)
F(13')	113(14)	41(8)	61(9)	-12(6)	6(10)	-7(9)
F(14')	43(9)	240(40)	59(17)	-32(19)	-35(9)	65(16)
F(15')	27(10)	100(12)	50(9)	-18(8)	2(8)	18(8)
F(16)	48(4)	193(15)	107(10)	92(10)	-17(5)	-43(7)
F(17)	67(5)	52(3)	59(4)	17(3)	1(3)	13(3)
F(18)	131(7)	50(4)	51(4)	9(3)	39(4)	2(5)
F(16')	260(40)	52(14)	110(30)	21(17)	140(30)	40(30)
F(17')	150(30)	49(11)	90(20)	-9(12)	54(16)	-42(14)
F(18')	120(30)	220(40)	170(40)	150(30)	55(19)	90(20)
F(19)	117(4)	109(3)	31(2)	3(2)	9(2)	59(3)
F(20)	62(2)	97(3)	64(3)	23(2)	-16(2)	1(2)
F(21)	96(3)	55(2)	54(2)	16(2)	2(2)	10(2)
F(22)	74(5)	55(4)	160(8)	-26(6)	2(6)	23(3)
F(23)	59(5)	75(5)	173(15)	-4(7)	31(7)	11(4)

F(24)	259(19)	270(20)	39(5)	17(9)	9(9)	227(16)
F(22')	41(9)	77(13)	100(20)	-3(12)	-27(10)	28(9)
F(23')	64(12)	36(11)	150(30)	24(16)	3(18)	16(9)
F(24')	110(20)	120(20)	5(6)	4(8)	9(7)	98(18)
N(1)	30(2)	43(2)	37(2)	-3(2)	2(2)	4(2)
N(2)	33(2)	37(2)	35(2)	-1(2)	3(2)	4(2)
N(3)	35(2)	29(2)	42(2)	3(2)	5(2)	2(2)
N(4)	41(3)	44(3)	32(2)	2(2)	2(2)	8(2)
Pd(1)	31(1)	32(1)	28(1)	0(1)	3(1)	3(1)

110. Umsetzung von (3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (43) mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylanilin

Analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift erhält man ausgehend von 60.3 mg (94.8 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**11**), 84.0 mg (94.8 μmol) $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ und 24.8 mg (94.8 μmol) (2,4,6-Tri-*tert*-butyl-phenyl)amin einen dunklen Feststoff, dessen NMR-spektroskopische Untersuchung ein nicht näher identifizierbares Produktgemisch zeigt.

111. Versuch der Darstellung von Phenylmethyliden-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat

Analog zu Versuch 113 erhält man ausgehend von 37.3 mg (58.6 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**11**), 52.0 mg (58.6 μmol) $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ und überschüssigem Phenyl Diazomethan einen dunklen Rückstand, dessen NMR-spektroskopische Analyse ein nicht näher identifizierbares Produktgemisch zeigt.

112. Darstellung von Diphenylmethylen-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (61)

Analog zu Versuch 113 erhält man ausgehend von 52.4 mg (82.4 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**11**), 73.0 mg (82.4 μmol) $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ und 16.0 mg (52.4 μmol) Diphenyldiazomethan das gewünschte Produkt als violettes Pulver.

Ausbeute: 118.9 mg (93%)

Schmelzpunkt: 100°C (Zers.)

$\text{C}_{73}\text{H}_{60}\text{BF}_{24}\text{N}_3\text{Pd}$ (1552.49)	Ber.:	C 56.48	H 3.90	N 2.71
	Gef.:	C 55.69	H 4.32	N 3.06

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 0.54 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.89 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.01-1.28 (m, 14H, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3 + 4 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.43 (s, 6H, $2 \times \text{terminal CH}_3$), 2.57 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.91 (s, 2H, $2 \times \text{meso-H}$), 7.57 (s, 4H, $4 \times \text{para-H}$), 7.64 (AA'BB'C, 8H, $8 \times \text{H}_{\text{aryl}}$), 7.74 (s, 8H, $8 \times \text{ortho-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.2, 17.1, 17.4, 17.9, 18.5, 21.0, 22.7, 117.8 [s(br), $4 \times \text{para-C}$], 122.1, 125.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.1$ Hz, $8 \times \text{CF}_3$), 129.2 (qq, $^2J_{\text{CF}} = 31.8$ Hz, $^3J_{\text{BC}} = 2.6$ Hz, $8 \times \text{meta-C}$), 135.2 [s(br), $8 \times \text{ortho-C}$], 136.3, 137.1, 138.5, 139.0, 140.0, 140.4, 140.7, 148.3, 151.6, 152.0, 162.1 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49.9$ Hz, $4 \times \text{ipso-C}$), 174.2, 326.0 (s, Pd=C).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): -62.7.

MS (EI, 70 eV): 688.3 [$\text{M-B}(\text{Ar}_f)_4$] $^+$.

113. Darstellung von Di-(*para*-tolyl)methylen-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (62)

62.3 mg (97.9 μmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-palladium(II) (**11**) und 86.8 mg (97.9 μmol) $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ werden 16h in 25 ml CH_2Cl_2 gerührt. Nach Filtration über Celite wird die Reaktionslösung auf -100°C abgekühlt und mit einer Lösung von 21.2 mg (97.9 μmol) Di(*p*-tolyl)diazomethan in 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Anschließend wird die Mischung langsam bei schwachem Vakuum auf Raumtemperatur erwärmt. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und dreimaliges Waschen mit je

5 ml *n*-Pentan liefert ein violetteres Pulver, das bei -60°C aus 1 ml CH_2Cl_2 /10 ml *n*-Pentan umkristallisiert wird.

Ausbeute: 154 mg (82%)

Schmelzpunkt: 100°C (Zers.)

$\text{C}_{75}\text{H}_{64}\text{BF}_{24}\text{N}_3\text{Pd}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1665.47) Ber.: C 54.88 H 3.99 N 2.52

Gef.: C 54.65 H 4.30 N 2.45

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 0.51 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.86 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.10-1.18 (m, 14H, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$ und $4\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.42 (s, 6H, $2\times$ terminal CH_3), 2.41 (s, 6H, $2\times\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 2.55 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.88 (s, 2H, $2\times$ meso-H), 7.56 (AA'BB', 8H, $^2J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $8\times\text{H}_{\text{aryl}}$), 7.56 (s, 4H, $4\times$ para-H), 7.74 (s, 8H, $8\times$ ortho-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.3, 17.0, 17.4, 17.7, 18.0, 18.5, 20.7, 22.7, 117.9 [s(br), $4\times$ para-C], 122.0, 125.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.1$ Hz, $8\times\text{CF}_3$), 129.3 (q, $^2J_{\text{CF}} = 31.5$ Hz, $8\times$ meta-C), 130.6 [s(br), $8\times\text{CH}_{\text{aryl}}$], 135.3 [s(br), $8\times$ ortho-C], 136.4, 138.6, 139.6, 140.9, 149.1, 151.9, 153.9, 162.1 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49.9$ Hz, $4\times$ ipso-C), 174.4, 313.4 (s, Pd=C).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): -62.7 .

MS (EI, 70 eV): 716.4 [$\text{M-B}(\text{Ar}_f)_4^+$].

114. Kristallstrukturanalyse von [Di-(*para*-tolyl)methylen-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)][$\text{B}(\text{Ar}_f)_4$] (62)

Summenformel: $\text{C}_{75}\text{H}_{64}\text{BF}_{24}\text{N}_3\text{Pd}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Molekulargewicht: 1665.43

Kristallgröße: 0.30 x 0.20 x 0.20 mm

Zellkonstanten: mit 8719 Reflexen, $2.262 < \theta < 30.362^{\circ}$

$a = 14.6430(4)$ Å $\alpha = 88.151(2)^{\circ}$

$b = 15.2381(5)$ Å $\beta = 73.782(2)^{\circ}$

$c = 18.3710(5)$ Å $\gamma = 78.955(2)^{\circ}$

	$V = 3862.1(2) \text{ \AA}^3$		
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), $Z = 2$		
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.432 \text{ gcm}^{-3}$		
Absorption:	$\mu = 0.411 \text{ mm}^{-1}$		
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 49.42^\circ$, 58844 Reflexe gemessen, 13147 unabhängig [R(int) = 0.0417], 12500 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]		
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)		
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)		
Verfeinerung:	986 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)		
Reflex/Parameter-Verhältnis:	13.33		
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.1063$	$wR_2 = 0.2075$	
R indices (all data):	$R_1 = 0.1194$	$wR_2 = 0.2110$	
Restelektronendichte:	$+0.896 / -2.124 \text{ e\AA}^{-3}$		

Die Ethylgruppe C19, C20 wurde mit Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) belegt. Die Bindungsabstände C4-C19 und C19-C20 wurden mittels DFIX fixiert. Drei CF_3 -Gruppen des $\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ -Gegenions sind rotationsfehlgeordnet. Es wurden jeweils zwei unabhängige Positionen gefunden und unter Anwendung von Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) und die Bindungsabstände (DFIX, C67-F16, C67-F17, C67-F18, C67-F16', C67-F17', C67-F18', C51-F4, C51-F5, C51-F6, C51-F4', C51-F5', C51-F6') frei verfeinert werden. Die Besetzungsfaktoren sind $F4-F6 : F4'-F6' = 55.063 : 44.937$; $F16-F18 : F16'-F18' = 68.963 : 31.037$. Die asymmetrische Einheit enthält ein stark fehlgeordnetes Molekül CH_2Cl_2 , welches nur isotrop verfeinert werden konnte. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **62**.

	x	y	z	U(eq)
B(1)	7799(6)	6789(5)	1943(4)	31(2)
C(1)	5809(6)	2485(6)	7653(5)	55(2)
C(2)	6426(6)	3009(6)	7103(4)	48(2)
C(3)	6406(8)	3959(6)	7178(5)	64(3)

C(4)	6964(8)	4234(6)	6517(5)	66(3)
C(5)	7291(6)	3441(5)	6015(4)	47(2)
C(6)	7556(6)	3445(5)	5246(5)	47(2)
C(7)	7571(5)	2731(5)	4761(4)	37(2)
C(8)	7405(6)	2771(5)	4031(4)	43(2)
C(9)	7282(5)	1929(5)	3864(4)	40(2)
C(10)	7457(5)	1375(5)	4476(4)	34(2)
C(11)	7593(5)	433(5)	4512(4)	35(2)
C(12)	8031(4)	-98(5)	4978(4)	29(1)
C(13)	8443(5)	-1049(5)	4873(4)	34(2)
C(14)	9081(5)	-1227(5)	5297(4)	34(2)
C(15)	9043(5)	-405(5)	5684(4)	30(2)
C(16)	9684(5)	-288(5)	6168(4)	37(2)
C(17)	5863(10)	4507(7)	7893(6)	97(5)
C(18)	6376(12)	4402(9)	8497(6)	113(5)
C(19)	7311(11)	5157(6)	6324(6)	129(6)
C(20)	6482(12)	5760(10)	6197(9)	130(5)
C(21)	7394(7)	3575(6)	3534(5)	59(2)
C(22)	8338(8)	3559(8)	2948(6)	82(3)
C(23)	6946(6)	1665(6)	3218(5)	49(2)
C(24)	5851(7)	1928(7)	3378(6)	74(3)
C(25)	8155(5)	-1670(5)	4406(4)	40(2)
C(26)	7382(7)	-2153(6)	4870(5)	60(2)
C(27)	9728(6)	-2101(5)	5371(5)	49(2)
C(28)	9362(8)	-2568(6)	6099(6)	78(3)
C(29)	7717(5)	987(5)	7059(4)	35(2)
C(30)	8002(5)	1502(5)	7576(4)	39(2)
C(31)	8620(5)	2102(5)	7300(4)	38(2)
C(32)	8903(6)	2595(5)	7786(5)	46(2)
C(33)	8532(6)	2551(6)	8565(5)	47(2)
C(34)	7882(6)	1988(6)	8850(5)	49(2)
C(35)	7627(5)	1461(5)	8372(4)	42(2)
C(36)	8814(7)	3103(7)	9100(6)	67(3)
C(37)	7437(5)	137(5)	7282(4)	33(2)
C(38)	6857(5)	-200(5)	6909(4)	38(2)
C(39)	6599(6)	-1022(6)	7074(4)	45(2)
C(40)	6963(6)	-1569(6)	7595(5)	49(2)
C(41)	7561(6)	-1263(5)	7953(5)	49(2)
C(42)	7798(6)	-425(5)	7803(4)	41(2)
C(43)	6717(9)	-2478(6)	7741(6)	75(3)
C(44)	8333(5)	7589(5)	1532(4)	33(2)
C(45)	8597(5)	8182(5)	1966(4)	32(2)
C(46)	9084(5)	8858(5)	1650(4)	39(2)
C(47)	9342(6)	8964(6)	876(4)	50(2)
C(48)	9113(6)	8369(6)	424(4)	51(2)
C(49)	8614(5)	7707(5)	750(4)	39(2)
C(50)	9306(6)	9507(6)	2136(4)	45(2)
C(51)	9405(9)	8476(8)	-415(5)	84(4)
C(52)	6901(5)	7137(5)	2691(4)	29(1)
C(53)	6487(5)	8027(5)	2897(4)	33(2)
C(54)	5727(5)	8271(5)	3558(4)	35(2)
C(55)	5328(5)	7640(5)	4028(4)	39(2)
C(56)	5721(5)	6753(5)	3834(4)	39(2)
C(57)	6483(5)	6506(5)	3180(4)	34(2)
C(58)	5393(6)	9244(6)	3766(5)	48(2)
C(59)	5366(6)	6032(7)	4329(5)	56(2)
C(60)	8660(5)	6076(5)	2193(4)	36(2)
C(61)	8769(5)	6062(5)	2911(4)	39(2)
C(62)	9523(6)	5505(5)	3111(5)	49(2)
C(63)	10208(6)	4933(6)	2582(6)	55(2)
C(64)	10150(6)	4942(6)	1847(6)	54(2)
C(65)	9368(5)	5497(5)	1660(5)	41(2)
C(66)	9592(9)	5519(7)	3901(7)	74(3)

C(67)	10883(9)	4330(7)	1261(8)	88(4)
C(68)	7315(5)	6301(5)	1398(4)	33(2)
C(69)	6798(5)	6779(5)	933(4)	38(2)
C(70)	6340(6)	6375(6)	507(4)	45(2)
C(71)	6362(6)	5467(6)	543(5)	53(2)
C(72)	6852(6)	4970(6)	1001(5)	46(2)
C(73)	7303(5)	5383(5)	1433(4)	37(2)
C(74)	5811(7)	6932(7)	18(5)	59(2)
C(75)	6850(8)	3981(6)	1090(6)	65(3)
C(80)	6330(30)	220(20)	850(20)	350(20)
Cl(1)	6980(20)	1106(17)	1007(15)	659(16)
Cl(2)	5314(18)	-420(16)	1093(14)	616(14)
F(1)	8770(4)	10315(4)	2144(4)	85(2)
F(2)	10205(3)	9638(3)	1909(3)	54(1)
F(3)	9178(5)	9257(5)	2853(3)	93(2)
F(4)	9159(19)	9359(10)	-591(8)	134(7)
F(5)	10255(12)	8130(30)	-760(13)	250(30)
F(6)	8845(13)	8178(11)	-747(10)	73(5)
F(4')	9940(20)	7702(13)	-744(13)	129(15)
F(5')	8710(20)	8580(20)	-718(19)	144(10)
F(6')	10050(20)	8966(16)	-663(10)	107(8)
F(7)	5349(4)	9759(3)	3173(3)	75(2)
F(8)	4508(3)	9432(3)	4256(3)	59(1)
F(9)	5977(4)	9549(4)	4096(5)	95(2)
F(10)	4677(5)	6320(4)	4948(4)	105(3)
F(11)	6068(4)	5517(4)	4566(3)	83(2)
F(12)	5051(6)	5458(6)	3981(4)	123(3)
F(13)	10007(8)	6171(5)	4031(5)	129(3)
F(14)	10075(8)	4798(4)	4105(4)	137(4)
F(15)	8751(7)	5704(8)	4404(4)	153(4)
F(16)	11785(7)	4459(7)	1214(6)	105(2)
F(17)	10941(8)	3487(7)	1520(7)	105(2)
F(18)	10783(8)	4362(8)	592(7)	105(2)
F(16')	10415(14)	3907(17)	861(15)	105(2)
F(17')	11251(17)	4746(15)	614(12)	105(2)
F(18')	11411(16)	3614(15)	1405(15)	105(2)
F(19)	6259(6)	7579(5)	-327(4)	101(2)
F(20)	4954(5)	7366(6)	391(4)	118(3)
F(21)	5691(6)	6482(4)	-535(4)	97(2)
F(22)	6593(6)	3632(4)	551(5)	106(2)
F(23)	7715(5)	3516(4)	1068(4)	93(2)
F(24)	6283(6)	3802(4)	1744(4)	107(3)
N(1)	6993(4)	2703(4)	6430(3)	39(2)
N(2)	7609(4)	1876(4)	5010(3)	34(1)
N(3)	8402(4)	257(4)	5516(3)	31(1)
Pd(1)	7695(1)	1443(1)	6042(1)	24(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **62**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
B(1)	30(4)	34(4)	31(4)	3(3)	-6(3)	-14(3)
C(1)	38(4)	74(6)	41(5)	7(4)	-3(4)	3(4)
C(2)	47(5)	46(5)	42(4)	-4(4)	-10(4)	11(4)
C(3)	86(7)	47(5)	41(5)	-2(4)	-11(5)	24(5)
C(4)	100(8)	42(5)	42(5)	-1(4)	-8(5)	6(5)
C(5)	65(5)	27(4)	40(4)	4(3)	-7(4)	1(4)
C(6)	59(5)	26(4)	47(5)	5(3)	-7(4)	-3(4)

C(7)	33(4)	35(4)	35(4)	4(3)	-4(3)	1(3)
C(8)	46(4)	35(4)	37(4)	10(3)	-7(3)	11(3)
C(9)	36(4)	46(5)	30(4)	7(3)	-8(3)	6(3)
C(10)	30(4)	33(4)	33(4)	4(3)	-6(3)	0(3)
C(11)	29(4)	41(4)	35(4)	2(3)	-8(3)	-8(3)
C(12)	22(3)	36(4)	25(3)	0(3)	-2(3)	-6(3)
C(13)	27(3)	33(4)	39(4)	1(3)	-6(3)	-2(3)
C(14)	32(4)	31(4)	38(4)	5(3)	-10(3)	-8(3)
C(15)	32(4)	30(4)	31(4)	6(3)	-9(3)	-12(3)
C(16)	36(4)	40(4)	40(4)	8(3)	-18(3)	-8(3)
C(17)	140(11)	50(6)	56(6)	-10(5)	9(7)	38(7)
C(18)	183(15)	85(9)	52(7)	-29(6)	-10(8)	-4(9)
C(19)	238(15)	35(5)	52(6)	8(5)	12(8)	43(7)
C(20)	185(14)	104(10)	120(10)	-4(9)	-67(10)	-33(8)
C(21)	90(7)	39(5)	39(5)	13(4)	-20(5)	8(5)
C(22)	95(8)	80(8)	84(8)	54(6)	-40(7)	-36(6)
C(23)	50(5)	54(5)	43(4)	6(4)	-20(4)	-1(4)
C(24)	68(6)	75(7)	87(8)	4(6)	-46(6)	1(5)
C(25)	43(4)	32(4)	45(4)	0(3)	-15(3)	-6(3)
C(26)	68(6)	61(6)	64(6)	11(5)	-26(5)	-38(5)
C(27)	48(5)	33(4)	67(6)	-4(4)	-24(4)	2(4)
C(28)	100(8)	45(6)	101(8)	27(6)	-53(7)	-8(5)
C(29)	30(4)	43(4)	33(4)	9(3)	-10(3)	-6(3)
C(30)	35(4)	46(5)	35(4)	8(3)	-11(3)	-9(3)
C(31)	36(4)	36(4)	40(4)	5(3)	-8(3)	-8(3)
C(32)	43(4)	39(4)	58(5)	-1(4)	-11(4)	-18(4)
C(33)	39(4)	48(5)	54(5)	-13(4)	-10(4)	-10(4)
C(34)	49(5)	61(6)	38(4)	-7(4)	-9(4)	-17(4)
C(35)	39(4)	51(5)	37(4)	5(4)	-9(3)	-17(4)
C(36)	65(6)	72(7)	68(6)	-21(5)	-14(5)	-30(5)
C(37)	27(3)	42(4)	33(4)	7(3)	-10(3)	-14(3)
C(38)	42(4)	41(4)	36(4)	12(3)	-17(3)	-13(3)
C(39)	45(4)	55(5)	47(5)	12(4)	-21(4)	-27(4)
C(40)	61(5)	49(5)	43(5)	13(4)	-12(4)	-28(4)
C(41)	71(6)	43(5)	43(4)	19(4)	-27(4)	-19(4)
C(42)	53(5)	48(5)	33(4)	11(3)	-21(3)	-25(4)
C(43)	123(9)	51(6)	76(7)	21(5)	-47(7)	-48(6)
C(44)	30(4)	39(4)	30(4)	6(3)	-7(3)	-10(3)
C(45)	32(4)	38(4)	26(3)	2(3)	-7(3)	-9(3)
C(46)	38(4)	47(5)	35(4)	8(3)	-12(3)	-17(3)
C(47)	67(6)	53(5)	39(4)	11(4)	-12(4)	-40(4)
C(48)	65(5)	62(6)	30(4)	10(4)	-10(4)	-33(5)
C(49)	47(4)	48(5)	25(4)	-4(3)	-8(3)	-20(4)
C(50)	51(5)	47(5)	42(4)	-2(4)	-11(4)	-26(4)
C(51)	146(12)	93(9)	39(5)	15(6)	-30(7)	-80(9)
C(52)	26(3)	34(4)	27(3)	0(3)	-3(3)	-8(3)
C(53)	28(3)	36(4)	35(4)	1(3)	-8(3)	-7(3)
C(54)	26(3)	40(4)	42(4)	-4(3)	-16(3)	-5(3)
C(55)	23(3)	57(5)	39(4)	3(4)	-7(3)	-15(3)
C(56)	28(4)	46(5)	43(4)	7(3)	-8(3)	-11(3)
C(57)	36(4)	39(4)	29(4)	2(3)	-8(3)	-13(3)
C(58)	34(4)	52(5)	59(5)	-8(4)	-14(4)	-3(4)
C(59)	47(5)	65(6)	52(5)	15(5)	-2(4)	-20(5)
C(60)	37(4)	28(4)	42(4)	0(3)	-7(3)	-10(3)
C(61)	40(4)	34(4)	42(4)	-2(3)	-11(3)	-8(3)
C(62)	55(5)	37(5)	61(5)	6(4)	-27(4)	-8(4)
C(63)	54(5)	36(5)	79(7)	0(4)	-30(5)	0(4)
C(64)	45(5)	37(5)	78(7)	-4(4)	-7(4)	-16(4)
C(65)	34(4)	40(4)	50(5)	-4(4)	-7(3)	-15(3)
C(66)	100(9)	57(6)	73(7)	-13(5)	-55(7)	13(6)
C(67)	81(9)	58(7)	115(11)	-14(7)	-20(8)	3(6)
C(68)	30(4)	42(4)	27(3)	-2(3)	-3(3)	-14(3)
C(69)	33(4)	44(4)	35(4)	1(3)	-2(3)	-12(3)

C(70)	43(4)	60(5)	33(4)	3(4)	-10(3)	-15(4)
C(71)	52(5)	66(6)	46(5)	-6(4)	-10(4)	-28(4)
C(72)	48(5)	49(5)	42(4)	-7(4)	-8(4)	-17(4)
C(73)	42(4)	41(4)	31(4)	-3(3)	-9(3)	-15(3)
C(74)	65(6)	79(7)	40(5)	4(5)	-20(4)	-22(5)
C(75)	83(7)	48(6)	79(7)	0(5)	-37(6)	-30(5)
F(1)	71(4)	62(4)	130(6)	-41(4)	-45(4)	5(3)
F(2)	50(3)	60(3)	63(3)	0(2)	-20(2)	-26(2)
F(3)	153(6)	114(5)	39(3)	7(3)	-21(3)	-101(5)
F(4)	248(19)	123(13)	51(7)	48(8)	-39(11)	-99(14)
F(5)	54(9)	630(80)	52(11)	50(30)	16(7)	-60(30)
F(6)	119(12)	81(10)	35(6)	17(7)	-35(7)	-43(9)
F(4')	200(40)	126(17)	34(9)	-3(9)	38(16)	-60(20)
F(5')	230(20)	170(20)	66(11)	52(15)	-76(13)	-77(18)
F(6')	200(20)	115(14)	33(7)	17(8)	-12(11)	-127(15)
F(7)	80(4)	44(3)	80(4)	7(3)	-1(3)	8(3)
F(8)	46(3)	66(3)	57(3)	-12(2)	-8(2)	4(2)
F(9)	60(3)	59(4)	181(7)	-48(4)	-64(4)	7(3)
F(10)	81(4)	90(5)	94(5)	37(4)	43(4)	-1(4)
F(11)	71(4)	74(4)	80(4)	40(3)	2(3)	-1(3)
F(12)	166(7)	136(7)	110(6)	52(5)	-47(5)	-127(6)
F(13)	239(10)	65(4)	121(6)	-11(4)	-116(7)	-20(5)
F(14)	259(11)	57(4)	121(6)	-9(4)	-135(7)	35(5)
F(15)	143(8)	251(12)	52(4)	26(6)	-43(5)	14(8)
F(16)	64(4)	99(5)	122(5)	-43(4)	6(4)	15(3)
F(17)	64(4)	99(5)	122(5)	-43(4)	6(4)	15(3)
F(18)	64(4)	99(5)	122(5)	-43(4)	6(4)	15(3)
F(16')	64(4)	99(5)	122(5)	-43(4)	6(4)	15(3)
F(17')	64(4)	99(5)	122(5)	-43(4)	6(4)	15(3)
F(18')	64(4)	99(5)	122(5)	-43(4)	6(4)	15(3)
F(19)	133(6)	110(5)	92(5)	52(4)	-69(4)	-56(5)
F(20)	93(5)	169(8)	64(4)	21(4)	-22(4)	44(5)
F(21)	150(6)	92(5)	81(4)	4(4)	-83(4)	-25(4)
F(22)	147(6)	68(4)	143(6)	-10(4)	-92(5)	-41(4)
F(23)	92(5)	52(4)	144(6)	-15(4)	-52(4)	-6(3)
F(24)	133(6)	58(4)	105(5)	6(4)	17(5)	-36(4)
N(1)	47(4)	36(4)	28(3)	1(3)	-7(3)	3(3)
N(2)	40(3)	33(3)	26(3)	8(2)	-8(3)	-1(3)
N(3)	31(3)	29(3)	35(3)	11(2)	-12(2)	-7(2)
Pd(1)	25(1)	25(1)	22(1)	4(1)	-6(1)	-3(1)

115. Darstellung von Di-(*para*-tolyl)methyliden-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (63)

Analog zum Versuch 91 wird [Methylisonitril-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II)]B(Ar_f)₄ ausgehend von 35.0 mg (66.3 μmol) Trifluoracetato-(3,4,13,14-tetraethyl-2,15-dimethyltripyrinato)palladium(II) (**13**), 58.7 mg (66.3 μmol) NaB(Ar_f)₄ und überschüssigem Methylisonitril *in situ* dargestellt. Die Umsetzung mit 14.3 mg (66.3 μmol) Di(*p*-tolyl)diazomethan erfolgt wie in Versuch 155 beschrieben. Das gewünschte Produkt wird als violetter mikrokristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 83.9 mg (83%)

Schmelzpunkt: 56°C (Zers.)

$C_{71}H_{56}BF_{24}N_3Pd \cdot CH_2Cl_2$ (1609.37) Ber.: C 53.73 H 3.63 N 2.61
 Gef.: C 53.06 H 3.94 N 2.67

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): 0.54 (t, 6H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 0.88 (t, 6H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $2 \times CH_2CH_3$), 1.20-1.31 (m, 8H, $4 \times CH_2CH_3$), 1.46 (s, 6H, $2 \times$ terminal CH_3), 2.45 (s, 6H, $2 \times C_6H_4CH_3$), 6.72, 6.94 (jeweils s, 4H, $2 \times$ meso-H + $2 \times \beta$ -H), 7.31 (AA'BB', 8H, $^2J_{HH} = 8.2$ Hz, $8 \times H_{aryl}$), 7.57 (s, 4H, $4 \times$ para-H), 7.73 (s, 8H, $8 \times$ ortho-H).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): 14.2, 16.8, 17.7, 18.1, 20.8, 22.8, 117.9 [s(br), $4 \times$ para-C], 124.5, 124.7, 125.0 (q, $^1J_{CF} = 272.1$ Hz, $8 \times CF_3$), 129.4 (q, $^2J_{CF} = 31.5$ Hz, $8 \times$ meta-C), 130.0 (s, $4 \times C_{aryl}$), 130.6 (s, $4 \times C_{aryl}$), 135.3 [s(br), $8 \times$ ortho-C], 136.9, 140.4, 141.5, 149.0, 152.1, 154.2, 162.1 (q, $^1J_{BC} = 49.9$ Hz, $4 \times$ ipso-C), 175.4, 312.5 (s, Pd=C).

^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): -62.7.

MS (FAB): 660.2 $[M-B(Ar_f)_4]^{-}$, 466.2 $[M-(para-CH_3C_6H_4)_2C-B(Ar_f)_4]^{+}$.

116. Umsetzung von Di-(para-tolyl)methyliden-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl-triptyrrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (62) mit [PPN]OPh

34.1 mg (21.6 μ mol) Di-(para-tolyl)methyliden-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl-triptyrrinato)palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (62) in 10 ml CH_2Cl_2 werden bei $-100^\circ C$ mit 13.6 mg (21.6 μ mol) [PPN]OPh versetzt. Die grüne Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und im Vakuum vom Solvens befreit. Die NMR-spektroskopische Analyse ergibt, daß keine Umsetzung stattfindet.

117. Untersuchung zur Reaktivität von Diphenylmethyliden-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltriptyrrinato-palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (61)

In drei NMR-Röhrchen mit J-Young-Hahn werden jeweils 20.0 mg (12.9 μmol) Diphenylmethyliden-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato-palladium(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**61**) in 0.5 ml CD_2Cl_2 gelöst.

Die erste Probe wird mit überschüssigem Iod versetzt, wobei sich die grüne Lösung sofort braun färbt. Das NMR-Spektrum zeigt die Bildung eines nicht identifizierbaren Produktgemischs.

Die beiden anderen Proben werden entgast und anschließend mit a) H_2 (1.5 bar) und b) C_2H_4 (1.5 bar) begast. Beide Lösungen ändern im Verlauf von 2h ihre Farbe von grün nach braun. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt jeweils die langsame Zersetzung des Eduktes.

Kapitel 5

118. Darstellung von Methylisonitril-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**63**)

62.9 mg (0.12 mmol) Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) (**25**) und 109 mg (0.12 mmol) $\text{NaB}(\text{Ar}_F)_4$ werden in 15 ml CH_2Cl_2 16h gerührt. Die Lösung wird über Celite filtriert und das Filtrat im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wird dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und anschließend aus 1 ml CH_2Cl_2 und 10 ml *n*-Pentan bei -60°C umkristallisiert.

Ausbeute: 136.7 mg (83%)

Schmelzpunkt: 50°C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 295 K): -2.58 (s, 6H, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.23 (s, 6H, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.45 (s, $2\times\text{meso-H}$), 7.51 (s, 6H, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.53 (s, 4H, *para*- $\text{B}(\text{Ar}_F)_4$), 7.72 (s, 8H, *ortho*- $\text{B}(\text{Ar}_F)_4$), 12.16 (s, 4H, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.91 und 25.50 (jeweils s, jeweils 2H, $2\times\text{H}_a$ und $2\times\text{H}_b$), 29.59 (s[br] 6H, $2\times\text{terminal CH}_3$), 44.98 und ca. 46 (jeweils s, jeweils 2H, $2\times\text{H}_a$ und $2\times\text{H}_b$).

119. Kristallstrukturanalyse von [Methylisonitril-(3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kobalt(II)][B(Ar_f)₄] (63)

Summenformel:	C ₆₂ H ₅₃ BCoF ₂₄ N ₄ × CH ₂ Cl ₂	
Molekulargewicht:	1464.75	
Kristallgröße:	0.12 x 0.11 x 0.09 mm	
Zellkonstanten:	mit 7204 Reflexen, 2.318 < θ < 28.311°	
	a = 13.0198(10) Å	α = 67.6670(10)°
	b = 16.0392(12) Å	β = 70.2740(10)°
	c = 17.9387(14) Å	γ = 89.4940(10)°
	V = 3230.9(4) Å ³	
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 2	
Dichte:	d _{ber.} = 1.506 gcm ⁻³	
Absorption:	μ = 1.506 mm ⁻¹	
Messung:	T = 173(2) K, ω-scan, 2θ(max) = 50.70°, 48579 Reflexe gemessen, 11808 unabhängig [R(int) = 0.0325], 9642 beobachtet [I > 2σ(I)]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	979 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	12.06	
R-Werte für [I > 2σ(I)]:	R ₁ = 0.0572	wR ₂ = 0.1528
R indices (all data):	R ₁ = 0.0706	wR ₂ = 0.1634
Restelektronendichte:	+0.690 / -1.107 eÅ ⁻³	

Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül CH₂Cl₂. Vier CF₃-Gruppen des B(Ar_f)₄-Gegenions sind rotationsfehlgeordnet. Es konnten jeweils zwei unabhängige Positionen gefunden und mit Restraints auf ihre anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) frei verfeinert werden (Besetzungsfaktoren von F7-F9 : F7'-F9' = 71.799 : 28.201; F13-F15 : F13'-F15' = 46.877 : 53.123; F16-F18 : F16'-F18' = 63.587 : 36.413; F22-F24 : F22'-F24' = 44.585 : 55.415). Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **63**.

	x	y	z	U(eq)
B(1)	5580(3)	3557(2)	7695(2)	33(1)
C(1)	6989(3)	9266(2)	6227(2)	45(1)
C(2)	7863(3)	10043(2)	5925(2)	35(1)
C(3)	7785(3)	10986(2)	5486(2)	36(1)
C(4)	8759(3)	11463(2)	5304(2)	34(1)
C(5)	9433(2)	10811(2)	5643(2)	32(1)
C(6)	10458(2)	10978(2)	5633(2)	35(1)
C(7)	11114(2)	10328(2)	5969(2)	35(1)
C(8)	12198(3)	10495(2)	5938(2)	39(1)
C(9)	12505(3)	9656(2)	6312(2)	39(1)
C(10)	11593(2)	8991(2)	6573(2)	36(1)
C(11)	11523(3)	8034(2)	6979(2)	38(1)
C(12)	10662(3)	7401(2)	7210(2)	36(1)
C(13)	10617(3)	6425(2)	7562(2)	40(1)
C(14)	9637(3)	6070(2)	7611(2)	36(1)
C(15)	9080(2)	6825(2)	7298(2)	34(1)
C(16)	7994(3)	6778(2)	7202(2)	42(1)
C(17)	6773(3)	11330(2)	5323(2)	45(1)
C(18)	5890(3)	11365(3)	6121(3)	54(1)
C(19)	9084(3)	12475(2)	4862(2)	38(1)
C(20)	8637(3)	12970(2)	5451(2)	48(1)
C(21)	12852(3)	11409(2)	5608(2)	47(1)
C(22)	12664(4)	11761(3)	6316(3)	66(1)
C(23)	13578(3)	9449(2)	6445(2)	46(1)
C(24)	13514(3)	9254(3)	7357(3)	61(1)
C(25)	11477(3)	5911(2)	7851(3)	56(1)
C(26)	11305(5)	5759(5)	8773(4)	111(2)
C(27)	9219(3)	5083(2)	7899(2)	47(1)
C(28)	9591(4)	4754(3)	7181(3)	68(1)
C(29)	7864(2)	8558(2)	7754(2)	31(1)
C(30)	6344(5)	8551(3)	9137(3)	91(2)
C(31)	6503(2)	3070(2)	8094(2)	32(1)
C(32)	6703(3)	3152(2)	8781(2)	34(1)
C(33)	7416(3)	2638(2)	9149(2)	36(1)
C(34)	7959(3)	2029(2)	8840(2)	39(1)
C(35)	7787(3)	1942(2)	8148(2)	40(1)
C(36)	7086(3)	2457(2)	7785(2)	37(1)
C(37)	7526(3)	2721(2)	9922(2)	46(1)
C(38)	8336(4)	1260(3)	7825(2)	59(1)
C(39)	5095(2)	4331(2)	8067(2)	31(1)
C(40)	5232(2)	5265(2)	7574(2)	33(1)
C(41)	4794(3)	5877(2)	7937(2)	37(1)
C(42)	4206(3)	5577(2)	8814(2)	42(1)
C(43)	4039(3)	4650(2)	9319(2)	40(1)
C(44)	4471(3)	4052(2)	8945(2)	35(1)
C(45)	4944(3)	6867(2)	7387(2)	46(1)
C(46)	3394(3)	4306(3)	10266(2)	55(1)
C(47)	6143(2)	4013(2)	6636(2)	31(1)
C(48)	5760(2)	3814(2)	6075(2)	33(1)
C(49)	6253(3)	4262(2)	5178(2)	37(1)
C(50)	7136(3)	4943(2)	4809(2)	39(1)
C(51)	7538(3)	5144(2)	5353(2)	38(1)
C(52)	7064(2)	4680(2)	6243(2)	34(1)
C(53)	5870(3)	4011(2)	4592(2)	47(1)
C(54)	8478(3)	5888(3)	4983(2)	52(1)
C(55)	4515(2)	2787(2)	8021(2)	32(1)

C(56)	4506(3)	1854(2)	8412(2)	37(1)
C(57)	3580(3)	1231(2)	8684(2)	42(1)
C(58)	2620(3)	1526(2)	8574(2)	46(1)
C(59)	2600(3)	2455(2)	8191(2)	43(1)
C(60)	3532(3)	3065(2)	7919(2)	38(1)
C(61)	3653(3)	241(2)	9097(3)	55(1)
C(62)	1575(3)	2815(3)	8079(3)	59(1)
Co(1)	9284(1)	8840(1)	6701(1)	26(1)
F(1)	7745(2)	3563(2)	9819(2)	72(1)
F(2)	6571(2)	2404(2)	10611(2)	86(1)
F(3)	8242(3)	2238(2)	10201(2)	88(1)
F(4)	8343(4)	486(2)	8469(2)	120(1)
F(5)	9364(2)	1558(2)	7301(2)	100(1)
F(6)	7848(2)	1005(2)	7395(2)	76(1)
F(7)	5784(5)	7121(5)	6634(6)	61(2)
F(8)	4077(11)	7132(7)	7217(12)	96(4)
F(9)	5192(10)	7389(6)	7746(5)	81(3)
F(7')	3960(30)	7200(20)	7440(30)	121(13)
F(8')	5386(18)	7365(13)	7646(19)	85(8)
F(9')	5330(80)	7070(20)	6580(16)	145(16)
F(10)	2346(2)	4156(3)	10451(2)	125(2)
F(11)	3518(3)	4875(2)	10616(2)	80(1)
F(12)	3707(3)	3547(2)	10714(2)	96(1)
F(13)	4720(20)	3720(20)	4954(19)	74(4)
F(14)	6320(50)	3380(30)	4410(40)	96(9)
F(15)	5989(19)	4721(10)	3851(11)	68(4)
F(13')	4960(40)	3490(40)	4958(15)	99(10)
F(14')	5830(30)	4689(10)	3923(15)	79(5)
F(15')	6560(30)	3500(20)	4249(19)	73(4)
F(16)	8815(14)	6345(11)	4155(8)	112(5)
F(17)	8362(8)	6446(6)	5323(5)	91(4)
F(18)	9387(6)	5499(5)	5076(10)	111(4)
F(16')	9076(11)	5795(9)	5479(8)	72(5)
F(17')	9050(20)	6090(20)	4220(13)	114(11)
F(18')	8064(12)	6673(8)	5010(18)	129(8)
F(19)	3844(3)	17(2)	9822(2)	88(1)
F(20)	4491(3)	-19(2)	8589(2)	87(1)
F(21)	2768(2)	-294(2)	9263(2)	87(1)
F(22)	762(18)	2159(17)	8390(20)	131(10)
F(23)	1670(20)	3230(20)	7308(15)	101(7)
F(24)	1267(19)	3391(17)	8450(20)	109(7)
F(22')	1783(15)	3495(19)	7311(14)	125(8)
F(23')	1030(20)	3110(20)	8652(15)	108(6)
F(24')	858(16)	2226(13)	8130(20)	110(6)
N(1)	8829(2)	9933(2)	6022(2)	34(1)
N(2)	10751(2)	9416(2)	6367(2)	34(1)
N(3)	9673(2)	7615(2)	7073(2)	34(1)
N(4)	7215(4)	8555(2)	8346(3)	76(1)
Cl(1)	613(3)	1946(4)	858(3)	244(2)
Cl(2)	-98(2)	437(3)	597(2)	223(2)
C(63)	-442(7)	683(8)	1465(5)	177(5)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **63**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
B(1)	38(2)	28(2)	31(2)	-10(1)	-13(1)	8(1)
C(1)	41(2)	39(2)	55(2)	-17(2)	-20(2)	6(1)

C(2)	34(2)	37(2)	35(2)	-17(1)	-11(1)	6(1)
C(3)	36(2)	37(2)	36(2)	-15(1)	-12(1)	9(1)
C(4)	37(2)	35(2)	29(2)	-14(1)	-8(1)	8(1)
C(5)	35(2)	29(1)	29(2)	-12(1)	-7(1)	5(1)
C(6)	36(2)	31(2)	34(2)	-14(1)	-7(1)	4(1)
C(7)	33(2)	34(2)	35(2)	-15(1)	-8(1)	3(1)
C(8)	35(2)	39(2)	41(2)	-16(1)	-12(1)	2(1)
C(9)	34(2)	41(2)	43(2)	-18(1)	-16(1)	3(1)
C(10)	32(2)	38(2)	39(2)	-16(1)	-14(1)	5(1)
C(11)	37(2)	41(2)	41(2)	-17(1)	-19(1)	10(1)
C(12)	37(2)	35(2)	37(2)	-15(1)	-14(1)	7(1)
C(13)	41(2)	37(2)	39(2)	-12(1)	-14(1)	8(1)
C(14)	37(2)	32(2)	34(2)	-10(1)	-8(1)	5(1)
C(15)	33(2)	33(2)	31(2)	-13(1)	-6(1)	4(1)
C(16)	37(2)	38(2)	50(2)	-19(2)	-14(2)	3(1)
C(17)	43(2)	42(2)	53(2)	-17(2)	-21(2)	11(2)
C(18)	35(2)	51(2)	76(3)	-28(2)	-17(2)	10(2)
C(19)	39(2)	33(2)	35(2)	-9(1)	-10(1)	7(1)
C(20)	43(2)	36(2)	58(2)	-19(2)	-8(2)	3(1)
C(21)	37(2)	40(2)	58(2)	-15(2)	-16(2)	0(1)
C(22)	68(3)	52(2)	83(3)	-35(2)	-23(2)	-5(2)
C(23)	35(2)	44(2)	58(2)	-16(2)	-21(2)	0(1)
C(24)	58(2)	71(3)	69(3)	-30(2)	-38(2)	17(2)
C(25)	52(2)	39(2)	74(3)	-10(2)	-31(2)	8(2)
C(26)	93(4)	145(6)	77(4)	-5(4)	-55(3)	23(4)
C(27)	45(2)	32(2)	56(2)	-11(2)	-16(2)	4(1)
C(28)	64(3)	56(2)	91(3)	-44(2)	-21(2)	5(2)
C(29)	25(1)	33(2)	24(1)	-12(1)	4(1)	6(1)
C(30)	100(4)	64(3)	67(3)	-24(2)	18(3)	14(3)
C(31)	34(2)	28(1)	29(2)	-9(1)	-7(1)	3(1)
C(32)	39(2)	28(1)	33(2)	-11(1)	-12(1)	4(1)
C(33)	41(2)	32(2)	33(2)	-10(1)	-14(1)	4(1)
C(34)	39(2)	36(2)	37(2)	-9(1)	-14(1)	9(1)
C(35)	43(2)	40(2)	34(2)	-14(1)	-11(1)	14(1)
C(36)	42(2)	37(2)	31(2)	-15(1)	-11(1)	9(1)
C(37)	58(2)	37(2)	49(2)	-16(2)	-27(2)	12(2)
C(38)	71(3)	68(3)	48(2)	-29(2)	-28(2)	38(2)
C(39)	29(2)	30(1)	34(2)	-12(1)	-12(1)	5(1)
C(40)	31(2)	31(2)	35(2)	-11(1)	-12(1)	6(1)
C(41)	33(2)	32(2)	44(2)	-15(1)	-14(1)	7(1)
C(42)	44(2)	38(2)	47(2)	-22(2)	-14(2)	13(1)
C(43)	41(2)	41(2)	37(2)	-18(1)	-11(1)	10(1)
C(44)	39(2)	28(1)	35(2)	-11(1)	-12(1)	6(1)
C(45)	45(2)	34(2)	55(2)	-17(2)	-14(2)	10(2)
C(46)	65(3)	47(2)	44(2)	-19(2)	-10(2)	13(2)
C(47)	33(2)	26(1)	34(2)	-12(1)	-12(1)	9(1)
C(48)	32(2)	30(1)	35(2)	-12(1)	-11(1)	6(1)
C(49)	41(2)	36(2)	37(2)	-16(1)	-17(1)	13(1)
C(50)	42(2)	39(2)	29(2)	-10(1)	-8(1)	10(1)
C(51)	35(2)	33(2)	38(2)	-11(1)	-9(1)	5(1)
C(52)	34(2)	33(2)	35(2)	-14(1)	-12(1)	8(1)
C(53)	57(2)	44(2)	39(2)	-14(2)	-21(2)	10(2)
C(54)	49(2)	50(2)	43(2)	-8(2)	-12(2)	-4(2)
C(55)	34(2)	34(2)	28(1)	-12(1)	-9(1)	5(1)
C(56)	39(2)	33(2)	37(2)	-13(1)	-13(1)	4(1)
C(57)	50(2)	32(2)	39(2)	-10(1)	-15(2)	-2(1)
C(58)	43(2)	42(2)	43(2)	-10(2)	-11(2)	-10(2)
C(59)	39(2)	47(2)	39(2)	-14(2)	-13(1)	4(2)
C(60)	40(2)	35(2)	37(2)	-12(1)	-13(1)	4(1)
C(61)	66(3)	36(2)	57(2)	-12(2)	-24(2)	-3(2)
C(62)	44(2)	60(3)	65(3)	-17(2)	-21(2)	3(2)
Co(1)	23(1)	22(1)	32(1)	-10(1)	-9(1)	4(1)
F(1)	121(2)	48(1)	61(1)	-24(1)	-47(1)	5(1)

F(2)	94(2)	113(2)	40(1)	-28(1)	-16(1)	-13(2)
F(3)	120(2)	103(2)	100(2)	-65(2)	-86(2)	67(2)
F(4)	218(4)	91(2)	78(2)	-50(2)	-71(2)	110(3)
F(5)	57(2)	151(3)	123(2)	-100(2)	-20(2)	42(2)
F(6)	93(2)	75(2)	94(2)	-62(2)	-43(2)	39(1)
F(7)	63(5)	32(2)	56(4)	-3(2)	0(2)	3(2)
F(8)	60(5)	37(4)	166(9)	11(5)	-69(6)	10(3)
F(9)	132(7)	40(3)	65(4)	-27(3)	-20(4)	2(3)
F(7')	71(12)	49(9)	210(30)	-42(13)	-26(13)	22(8)
F(8')	53(8)	31(8)	170(20)	-4(9)	-73(10)	-15(5)
F(9')	300(40)	57(11)	46(8)	-9(7)	-40(20)	70(19)
F(10)	62(2)	228(4)	54(2)	-47(2)	7(1)	-21(2)
F(11)	124(2)	69(2)	48(1)	-35(1)	-21(1)	23(2)
F(12)	161(3)	59(2)	38(1)	-13(1)	-10(2)	39(2)
F(13)	52(7)	114(9)	74(7)	-49(5)	-30(6)	4(7)
F(14)	180(30)	75(9)	110(18)	-70(11)	-106(18)	82(15)
F(15)	84(8)	74(9)	34(7)	0(6)	-33(7)	-13(9)
F(13')	75(14)	160(20)	55(5)	-52(10)	-11(6)	-44(13)
F(14')	140(11)	57(6)	86(10)	-39(7)	-85(9)	56(9)
F(15')	100(10)	90(10)	67(7)	-57(5)	-47(7)	48(6)
F(16)	158(11)	88(6)	45(5)	2(4)	-15(6)	-68(6)
F(17)	101(6)	80(6)	70(4)	-50(4)	17(3)	-46(5)
F(18)	52(3)	86(4)	163(9)	-23(5)	-33(4)	-11(3)
F(16')	63(6)	68(7)	67(6)	-1(4)	-33(5)	-18(5)
F(17')	94(10)	138(19)	64(14)	-67(14)	60(10)	-88(12)
F(18')	80(7)	31(5)	260(20)	-42(8)	-60(10)	11(4)
F(19)	152(3)	45(1)	75(2)	-7(1)	-70(2)	5(2)
F(20)	107(2)	42(1)	101(2)	-26(1)	-27(2)	17(1)
F(21)	94(2)	38(1)	116(2)	-7(1)	-50(2)	-14(1)
F(22)	37(6)	94(10)	189(16)	26(11)	-46(7)	-16(6)
F(23)	79(13)	135(16)	85(11)	-27(13)	-45(9)	42(11)
F(24)	64(8)	94(9)	220(20)	-94(11)	-76(11)	51(7)
F(22')	52(5)	125(10)	109(11)	62(8)	-45(6)	-20(6)
F(23')	83(8)	174(16)	106(8)	-90(9)	-42(6)	63(10)
F(24')	75(9)	81(9)	206(16)	-59(12)	-89(10)	11(7)
N(1)	32(1)	33(1)	37(1)	-15(1)	-11(1)	6(1)
N(2)	32(1)	32(1)	38(1)	-14(1)	-14(1)	4(1)
N(3)	32(1)	32(1)	37(1)	-14(1)	-11(1)	4(1)
N(4)	88(3)	43(2)	89(3)	-17(2)	-35(2)	10(2)
Cl(1)	262(4)	385(6)	239(4)	-202(4)	-190(3)	166(4)
Cl(2)	138(2)	271(4)	208(3)	-37(3)	-69(2)	4(2)
C(63)	139(7)	340(15)	94(5)	-119(7)	-58(5)	157(9)

120. Darstellung von (μ^2 -Trifluoracetato)-bis[(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl-tripyrinato)kobalt(II)] als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat] (64)

69.3 mg (0.14 mmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)-kobalt(II) (**6**) und 60.1 mg (67.8 μ mol) NaB(Ar_f)₄ werden in 15 ml CH₂Cl₂ 16h gerührt. Die Lösung wird über Celite filtriert und das Filtrat im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wird dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und anschließend aus 1 ml CH₂Cl₂ und 10 ml *n*-Pentan bei -60°C umkristallisiert.

Ausbeute: 231 mg (86%)

Schmelzpunkt: 58°C (Zers.)

$C_{90}H_{88}BCO_2F_{27}N_6O_2 \cdot 2CH_2Cl_2$ (2097.23) Ber.: C 52.69 H 4.42 N 4.01
Gef.: C 53.18 H 4.55 N 4.00

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): 1.64 (s, 6H, $2 \times CH_2CH_3$), 5.33 (s, 6H, $2 \times CH_2CH_3$), 7.51 (s, 4H, *para*-B(Ar_F)₄), 7.69 (s, 8H, *ortho*-B(Ar_F)₄), 10.64 (s, 6H, $2 \times CH_2CH_3$), 14.21 und 18.93 (jeweils s, jeweils 2H, $2 \times H_a$ und $2 \times H_b$), 22.97 (s, $2 \times meso$ -H), 24.74 und 28.03 (jeweils s, jeweils 2H, $2 \times H_a$ und $2 \times H_b$), 31.74 (s[br], 6H, $2 \times$ terminal CH_3), 44.40 und 47.77 (jeweils s, jeweils 2H, $2 \times H_a$ und $2 \times H_b$).

121. Darstellung von Bis(trimethylphosphan)-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl-tripyrinato)kobalt(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (65)

61.0 mg (0.12 mmol) Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) (**25**) und 106 mg (0.12 mmol) $NaB(Ar_F)_4$ werden in 15 ml CH_2Cl_2 16h gerührt. Die Lösung wird über Celite filtriert und mit überschüssigem PMe_3 versetzt, wobei sich die Farbe von Grün nach Gelbgrün ändert. Nach 10min wird die Lösung von allen flüchtigen Bestandteilen im Vakuum befreit und der Rückstand aus 1 ml CH_2Cl_2 und 10 ml *n*-Pentan bei $-60^\circ C$ umkristallisiert.

Ausbeute: 116.2 mg (65%)

Schmelzpunkt: $73^\circ C$ (Zers.)

^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): -62.6.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): 22.86.

122. Kristallstrukturanalyse von $[(PMe_3)_2(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl-tripyrinato)kobalt(II)][B(Ar_F)_4]$ (65)

Summenformel: $C_{66}H_{68}BCoF_{24}N_3P_2$

Molekulargewicht: 1490.91

Kristallgröße: 0.30 x 0.29 x 0.20 mm

Zellkonstanten:	mit 6863 Reflexen, $2.247 < \theta < 28.027^\circ$		
	$a = 13.8252(8) \text{ \AA}$		
	$b = 24.6477(14) \text{ \AA} \quad \beta = 104.6820(10)^\circ$		
	$c = 21.3655(12) \text{ \AA}$		
	$V = 7042.8(7) \text{ \AA}^3$		
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/n$ (No. 14), $Z = 4$		
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.406 \text{ gcm}^{-3}$		
Absorption:	$\mu = 0.394 \text{ mm}^{-1}$		
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 52.74^\circ$, 75657 Reflexe gemessen, 14395 unabhängig [R(int) = 0.0302], 12972 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]		
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)		
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)		
Verfeinerung:	1056 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)		
Reflex/Parameter-Verhältnis:	13.63		
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0556$	$wR_2 = 0.1287$	
R indices (all data):	$R_1 = 0.0615$	$wR_2 = 0.1323$	
Restelektronendichte:	$+0.668 / -0.574 \text{ e\AA}^{-3}$		

Mehrere CF_3 -Gruppen des $\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ -Gegenions sind rotationsfehlgeordnet. Es konnten jeweils zwei unabhängige Positionen gefunden und mit Besetzungsfaktoren von F1-F3 : F1'-F3' = 54.911 : 45.089; F7-F9 : F7'-F9' = 69.565 : 30.435; F10-F12 : F10'-F12' = 84.977 : 15.023; F16-F18 : F16' : F18' = 71.202 : 28.798; F19-F21 : F19'-F21' = 79.692 : 20.308; F22-F24 : F22'-F24' = 66.482 : 33.518 frei verfeinert werden. Sämtliche Fluoratome sowie C32 und C34 wurden mit Restraints auf ihre anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) belegt. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **65**.

	x	y	z	U(eq)
B(1)	3887(2)	3976(1)	8046(1)	25(1)
C(1)	6104(2)	1598(1)	6641(1)	43(1)

C(2)	5857(2)	1117(1)	6995(1)	32(1)
C(3)	5046(2)	744(1)	6766(1)	35(1)
C(4)	5118(2)	361(1)	7232(1)	33(1)
C(5)	5987(2)	497(1)	7751(1)	29(1)
C(6)	6356(2)	212(1)	8310(1)	29(1)
C(7)	7225(2)	329(1)	8807(1)	28(1)
C(8)	7572(2)	51(1)	9412(1)	30(1)
C(9)	8423(2)	316(1)	9741(1)	30(1)
C(10)	8585(2)	748(1)	9325(1)	28(1)
C(11)	9381(2)	1122(1)	9442(1)	33(1)
C(12)	9529(2)	1541(1)	9054(1)	34(1)
C(13)	10356(2)	1918(1)	9180(1)	42(1)
C(14)	10177(2)	2274(1)	8675(1)	45(1)
C(15)	9239(2)	2119(1)	8243(1)	39(1)
C(16)	8706(2)	2417(1)	7650(2)	53(1)
C(17)	4349(2)	757(1)	6101(1)	45(1)
C(18)	4829(2)	478(2)	5618(1)	53(1)
C(19)	4480(2)	-133(1)	7216(1)	40(1)
C(20)	4964(2)	-649(1)	7043(2)	53(1)
C(21)	7055(2)	-418(1)	9640(1)	40(1)
C(22)	6189(2)	-241(2)	9910(2)	58(1)
C(23)	9029(2)	218(1)	10420(1)	37(1)
C(24)	8678(2)	565(1)	10905(1)	51(1)
C(25)	11213(2)	1932(1)	9778(2)	61(1)
C(26)	11035(4)	2327(2)	10276(2)	87(1)
C(27)	10830(3)	2728(1)	8550(2)	62(1)
C(28)	11470(3)	2568(2)	8106(2)	87(1)
C(29)	9085(3)	1193(1)	6932(2)	60(1)
C(30)	9532(2)	447(2)	7977(2)	59(1)
C(31)	7812(2)	298(1)	6947(2)	50(1)
C(32)	7475(3)	2191(2)	9267(2)	105(2)
C(33)	6051(4)	2378(2)	8109(2)	111(2)
C(34)	5843(5)	1479(2)	8867(4)	166(4)
C(35)	3162(2)	3643(1)	7441(1)	26(1)
C(36)	3467(2)	3157(1)	7212(1)	31(1)
C(37)	2858(2)	2858(1)	6714(1)	37(1)
C(38)	1903(2)	3033(1)	6417(1)	39(1)
C(39)	1567(2)	3505(1)	6642(1)	39(1)
C(40)	2177(2)	3796(1)	7149(1)	31(1)
C(41)	3252(2)	2352(1)	6484(2)	57(1)
C(42)	528(3)	3696(2)	6333(2)	68(1)
C(43)	5074(2)	3901(1)	8053(1)	26(1)
C(44)	5376(2)	3864(1)	7477(1)	29(1)
C(45)	6373(2)	3827(1)	7466(1)	33(1)
C(46)	7122(2)	3827(1)	8035(1)	35(1)
C(47)	6847(2)	3873(1)	8611(1)	34(1)
C(48)	5848(2)	3908(1)	8621(1)	31(1)
C(49)	6652(2)	3774(1)	6837(2)	51(1)
C(50)	7638(2)	3900(1)	9235(2)	54(1)
C(51)	3633(2)	3728(1)	8703(1)	26(1)
C(52)	4074(2)	3252(1)	9003(1)	33(1)
C(53)	3846(2)	3041(1)	9552(1)	36(1)
C(54)	3159(2)	3293(1)	9822(1)	34(1)
C(55)	2697(2)	3758(1)	9530(1)	30(1)
C(56)	2926(2)	3966(1)	8982(1)	28(1)
C(57)	4348(3)	2538(1)	9856(2)	58(1)
C(58)	1957(2)	4042(1)	9818(1)	40(1)
C(59)	3686(2)	4637(1)	8031(1)	26(1)
C(60)	3180(2)	4935(1)	7492(1)	30(1)
C(61)	3001(2)	5490(1)	7525(1)	36(1)
C(62)	3336(2)	5773(1)	8097(1)	39(1)
C(63)	3878(2)	5491(1)	8632(1)	37(1)
C(64)	4047(2)	4940(1)	8596(1)	31(1)

C(65)	2434(3)	5780(1)	6929(2)	53(1)
C(66)	4278(3)	5778(1)	9265(2)	56(1)
Co(1)	7641(1)	1301(1)	8059(1)	26(1)
F(1)	2548(6)	2004(3)	6213(9)	94(3)
F(2)	3827(8)	2056(5)	6958(6)	91(3)
F(3)	3827(12)	2451(5)	6090(6)	102(3)
F(1')	4136(8)	2426(6)	6382(9)	96(4)
F(2')	2699(10)	2183(7)	5917(6)	92(4)
F(3')	3388(16)	1972(5)	6905(9)	109(4)
F(4)	425(2)	4225(1)	6390(1)	117(1)
F(5)	-148(2)	3462(2)	6585(2)	132(1)
F(6)	246(2)	3589(1)	5706(1)	85(1)
F(7)	7471(5)	4043(4)	6832(3)	126(3)
F(8)	6882(6)	3256(2)	6742(2)	109(2)
F(9)	5974(3)	3892(3)	6330(2)	86(2)
F(7')	6059(12)	3443(7)	6439(6)	115(4)
F(8')	6483(13)	4247(5)	6505(6)	104(4)
F(9')	7511(7)	3635(7)	6860(5)	87(4)
F(10)	8544(3)	3785(3)	9187(2)	95(2)
F(11)	7661(2)	4388(1)	9516(2)	81(1)
F(12)	7452(4)	3562(2)	9685(2)	80(1)
F(10')	7455(17)	3831(13)	9696(13)	78(5)
F(11')	8340(20)	3553(15)	9179(16)	118(10)
F(12')	8219(17)	4343(9)	9173(10)	96(7)
F(13)	4269(3)	2466(1)	10455(1)	143(2)
F(14)	3995(2)	2098(1)	9528(2)	107(1)
F(15)	5313(2)	2525(1)	9895(1)	73(1)
F(16)	2223(4)	4053(3)	10449(2)	86(2)
F(17)	1062(4)	3810(3)	9654(4)	95(2)
F(18)	1777(6)	4549(2)	9623(4)	90(2)
F(16')	1116(9)	4071(8)	9472(7)	81(4)
F(17')	2248(10)	4514(5)	10012(10)	85(4)
F(18')	1839(14)	3784(7)	10335(9)	92(4)
F(19)	2914(3)	5808(3)	6474(2)	104(2)
F(20)	1578(3)	5518(2)	6630(2)	88(1)
F(21)	2127(5)	6268(2)	7030(2)	111(2)
F(19')	2988(14)	6219(7)	6868(9)	104(5)
F(20')	2364(19)	5532(6)	6434(7)	98(5)
F(21')	1669(12)	5966(9)	6983(8)	98(5)
F(22)	5278(6)	5712(4)	9478(5)	86(2)
F(23)	3973(6)	5542(3)	9761(2)	87(2)
F(24)	4108(9)	6287(3)	9283(4)	109(3)
F(22')	3582(11)	5840(9)	9549(7)	102(4)
F(23')	4459(11)	6305(5)	9117(6)	76(3)
F(24')	5079(14)	5604(6)	9603(9)	90(5)
N(1)	6414(1)	973(1)	7575(1)	29(1)
N(2)	7843(1)	750(1)	8764(1)	27(1)
N(3)	8861(1)	1684(1)	8461(1)	32(1)
P(1)	8496(1)	822(1)	7473(1)	31(1)
P(2)	6760(1)	1836(1)	8569(1)	42(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **65**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
B(1)	25(1)	27(1)	21(1)	-2(1)	4(1)	1(1)
C(1)	41(1)	41(1)	43(2)	10(1)	3(1)	4(1)
C(2)	27(1)	36(1)	32(1)	1(1)	4(1)	6(1)

C(3)	25(1)	43(1)	34(1)	-1(1)	2(1)	4(1)
C(4)	25(1)	40(1)	32(1)	-5(1)	5(1)	1(1)
C(5)	24(1)	32(1)	30(1)	-4(1)	7(1)	0(1)
C(6)	28(1)	31(1)	29(1)	-3(1)	8(1)	-3(1)
C(7)	30(1)	28(1)	26(1)	-3(1)	8(1)	-2(1)
C(8)	32(1)	34(1)	25(1)	1(1)	9(1)	-2(1)
C(9)	32(1)	35(1)	25(1)	-2(1)	7(1)	0(1)
C(10)	29(1)	31(1)	24(1)	-3(1)	6(1)	0(1)
C(11)	30(1)	37(1)	28(1)	-4(1)	3(1)	-3(1)
C(12)	32(1)	34(1)	34(1)	-4(1)	6(1)	-5(1)
C(13)	40(1)	38(1)	44(2)	-5(1)	5(1)	-13(1)
C(14)	45(2)	35(1)	51(2)	-3(1)	8(1)	-13(1)
C(15)	41(1)	29(1)	45(2)	0(1)	9(1)	-5(1)
C(16)	54(2)	37(2)	61(2)	11(1)	1(2)	-8(1)
C(17)	32(1)	57(2)	40(2)	6(1)	-4(1)	2(1)
C(18)	41(2)	86(2)	28(1)	2(1)	1(1)	-7(2)
C(19)	30(1)	47(2)	39(2)	-4(1)	1(1)	-9(1)
C(20)	55(2)	48(2)	55(2)	-11(1)	10(1)	-8(1)
C(21)	42(1)	44(1)	34(1)	6(1)	6(1)	-9(1)
C(22)	53(2)	76(2)	52(2)	-6(2)	24(2)	-24(2)
C(23)	38(1)	43(1)	27(1)	4(1)	3(1)	-3(1)
C(24)	50(2)	72(2)	27(1)	-6(1)	5(1)	-4(2)
C(25)	52(2)	64(2)	57(2)	3(2)	-5(2)	-29(2)
C(26)	123(4)	76(3)	47(2)	-7(2)	-1(2)	-33(3)
C(27)	64(2)	45(2)	69(2)	7(2)	1(2)	-28(2)
C(28)	78(3)	95(3)	90(3)	17(2)	27(2)	-45(2)
C(29)	66(2)	62(2)	66(2)	1(2)	43(2)	-5(2)
C(30)	49(2)	77(2)	48(2)	-4(2)	5(1)	35(2)
C(31)	51(2)	48(2)	51(2)	-20(1)	16(1)	2(1)
C(32)	81(3)	142(4)	86(3)	-74(3)	7(2)	30(3)
C(33)	130(4)	101(3)	93(3)	-13(3)	14(3)	84(3)
C(34)	197(6)	81(3)	303(9)	-79(4)	220(7)	-44(4)
C(35)	28(1)	26(1)	23(1)	0(1)	7(1)	-2(1)
C(36)	27(1)	29(1)	34(1)	0(1)	4(1)	1(1)
C(37)	37(1)	31(1)	43(2)	-10(1)	8(1)	1(1)
C(38)	36(1)	37(1)	40(2)	-14(1)	-1(1)	-2(1)
C(39)	32(1)	39(1)	40(2)	-9(1)	-2(1)	4(1)
C(40)	29(1)	30(1)	33(1)	-8(1)	5(1)	2(1)
C(41)	50(2)	43(2)	71(2)	-26(2)	2(2)	5(1)
C(42)	47(2)	66(2)	72(2)	-35(2)	-20(2)	17(2)
C(43)	27(1)	23(1)	27(1)	0(1)	5(1)	0(1)
C(44)	29(1)	29(1)	27(1)	2(1)	7(1)	1(1)
C(45)	33(1)	32(1)	37(1)	1(1)	14(1)	0(1)
C(46)	25(1)	33(1)	48(2)	-1(1)	10(1)	0(1)
C(47)	29(1)	31(1)	37(1)	-5(1)	1(1)	-2(1)
C(48)	30(1)	31(1)	29(1)	-4(1)	5(1)	0(1)
C(49)	45(2)	67(2)	45(2)	0(2)	22(1)	1(2)
C(50)	34(2)	68(2)	50(2)	-11(2)	-5(1)	4(1)
C(51)	24(1)	28(1)	25(1)	-3(1)	4(1)	-2(1)
C(52)	35(1)	31(1)	35(1)	0(1)	13(1)	7(1)
C(53)	40(1)	34(1)	37(1)	7(1)	14(1)	8(1)
C(54)	37(1)	39(1)	28(1)	4(1)	11(1)	0(1)
C(55)	28(1)	34(1)	29(1)	-2(1)	7(1)	1(1)
C(56)	27(1)	29(1)	26(1)	1(1)	5(1)	4(1)
C(57)	73(2)	50(2)	63(2)	27(2)	38(2)	28(2)
C(58)	44(2)	44(2)	38(2)	3(1)	19(1)	9(1)
C(59)	23(1)	28(1)	29(1)	-1(1)	9(1)	-1(1)
C(60)	31(1)	31(1)	28(1)	0(1)	8(1)	-1(1)
C(61)	36(1)	32(1)	42(2)	5(1)	14(1)	3(1)
C(62)	42(1)	27(1)	52(2)	-3(1)	18(1)	1(1)
C(63)	38(1)	34(1)	39(1)	-10(1)	14(1)	-5(1)
C(64)	31(1)	32(1)	30(1)	-2(1)	7(1)	-3(1)
C(65)	63(2)	40(2)	55(2)	12(1)	12(2)	12(1)

C(66)	70(2)	44(2)	54(2)	-20(2)	17(2)	-10(2)
Co(1)	25(1)	24(1)	28(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
F(1)	63(3)	49(3)	155(9)	-58(4)	0(4)	-1(2)
F(2)	93(5)	59(5)	105(4)	-24(4)	-5(4)	41(4)
F(3)	136(9)	90(4)	104(6)	-18(5)	74(6)	29(6)
F(1')	66(4)	83(5)	145(10)	-63(7)	39(5)	14(3)
F(2')	94(6)	84(7)	77(5)	-57(4)	-18(4)	34(5)
F(3')	156(10)	36(3)	134(8)	8(4)	35(8)	31(6)
F(4)	85(2)	84(2)	131(2)	-68(2)	-68(2)	54(1)
F(5)	32(1)	212(4)	146(3)	-5(2)	9(1)	12(2)
F(6)	76(1)	71(1)	75(1)	-31(1)	-42(1)	26(1)
F(7)	107(4)	210(6)	82(3)	-21(4)	62(3)	-84(4)
F(8)	186(6)	98(3)	57(2)	0(2)	56(3)	67(3)
F(9)	70(2)	161(5)	33(2)	30(3)	24(2)	53(3)
F(7')	133(9)	162(10)	68(7)	-48(7)	60(6)	-53(8)
F(8')	158(10)	107(7)	69(6)	36(5)	68(6)	26(7)
F(9')	48(5)	160(10)	62(5)	17(7)	35(4)	55(6)
F(10)	28(2)	183(6)	65(2)	-29(3)	-4(1)	17(2)
F(11)	65(2)	77(2)	80(2)	-42(2)	-23(2)	-2(1)
F(12)	77(2)	93(3)	49(2)	12(2)	-23(1)	1(2)
F(10')	44(7)	140(14)	44(8)	-6(12)	1(6)	15(11)
F(11')	49(12)	150(18)	113(14)	7(13)	-58(10)	42(12)
F(12')	77(10)	106(10)	72(10)	0(8)	-44(8)	-38(9)
F(13)	219(3)	140(2)	112(2)	99(2)	119(2)	134(2)
F(14)	94(2)	34(1)	181(3)	18(1)	15(2)	12(1)
F(15)	64(1)	74(1)	81(1)	30(1)	16(1)	37(1)
F(16)	78(3)	149(5)	31(2)	-18(3)	13(2)	51(3)
F(17)	49(2)	105(4)	145(6)	-55(4)	53(3)	-17(3)
F(18)	133(5)	61(2)	108(4)	30(3)	89(4)	54(3)
F(16')	37(5)	127(10)	70(6)	-30(7)	0(4)	44(6)
F(17')	89(7)	56(6)	126(10)	-44(6)	60(6)	-4(5)
F(18')	118(9)	101(8)	88(8)	48(6)	85(7)	61(6)
F(19)	85(3)	164(5)	70(3)	68(3)	35(2)	38(3)
F(20)	69(2)	88(2)	84(2)	41(2)	-25(2)	-6(2)
F(21)	171(5)	47(2)	89(2)	9(2)	-12(3)	51(2)
F(19')	126(10)	80(8)	85(9)	67(7)	-9(8)	-15(8)
F(20')	153(13)	79(8)	44(6)	12(6)	-10(9)	43(9)
F(21')	67(8)	119(11)	103(9)	40(9)	12(7)	64(8)
F(22)	70(3)	120(6)	60(4)	-38(3)	1(2)	-30(3)
F(23)	141(5)	85(4)	44(2)	-26(2)	40(3)	-37(3)
F(24)	187(7)	47(3)	71(4)	-30(3)	-9(4)	30(4)
F(22')	116(7)	138(10)	75(6)	-61(6)	66(6)	-51(7)
F(23')	117(7)	51(4)	65(6)	-41(4)	31(5)	-41(5)
F(24')	122(10)	51(5)	66(7)	-21(5)	-35(7)	25(6)
N(1)	25(1)	30(1)	29(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
N(2)	27(1)	30(1)	24(1)	-2(1)	5(1)	-3(1)
N(3)	32(1)	28(1)	35(1)	-1(1)	6(1)	-3(1)
P(1)	30(1)	34(1)	31(1)	-1(1)	10(1)	3(1)
P(2)	40(1)	35(1)	53(1)	-12(1)	15(1)	5(1)

123. Darstellung von Tri-*i*-propylphosphan-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltri-pyrrinato)kobalt(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (66)

66.9 mg (0.13 mmol) Chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)kobalt(II) (**25**) und 116 mg (0.13 mmol) $\text{NaB}(\text{Ar}_f)_4$ werden in 15 ml CH_2Cl_2 16h gerührt. Die Lösung wird über Celite filtriert und mit überschüssigem PiPr_3 versetzt. Nach 10min wird die Lösung von allen flüchtigen Bestandteilen im Vakuum befreit und der Rückstand aus 1 ml CH_2Cl_2 und 10 ml *n*-Pentan bei -60°C umkristallisiert.

Ausbeute: 129.7 mg (67%)

Schmelzpunkt: 78°C (Zers.)

^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): -62.72.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 295 K): 46.64.

124. Kristallstrukturanalyse von $[(\text{PiPr}_3)(3,4,8,9,13,14\text{-hexaethyl-2,15-dimethyl-tripyrinato})\text{kobalt(II)}][\text{B}(\text{Ar}_f)_4]$ (**66**)

Summenformel:	$\text{C}_{69}\text{H}_{71}\text{BCoF}_{24}\text{N}_3\text{P}$
Molekulargewicht:	1672.16
Kristallgröße:	0.26 x 0.22 x 0.15 mm
Zellkonstanten:	mit 6652 Reflexen, $2.215 < \theta < 27.953^\circ$ $a = 14.6819(12) \text{ \AA}$ $\alpha = 116.5680(10)$ $b = 17.4234(15) \text{ \AA}$ $\beta = 103.4610(10)^\circ$ $c = 17.5024(15) \text{ \AA}$ $\gamma = 97.5330(10)$ $V = 3749.4(5) \text{ \AA}^3$
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 2
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.481 \text{ gcm}^{-3}$
Absorption:	$\mu = 0.361 \text{ mm}^{-1}$
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 49.42^\circ$, 34968 Reflexe gemessen, 12757 unabhängig [R(int) = 0.0208], 10058 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)
Verfeinerung:	995 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)

Reflex/Parameter-Verhältnis: 12.64

R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$: $R_1 = 0.0569$ $wR_2 = 0.1521$

R indices (all data): $R_1 = 0.0724$ $wR_2 = 0.1642$

Restelektronendichte: $+1.309 / -0.530 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Zwei CF_3 -Gruppen des $\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ -Gegenions sind rotationsfehlgeordnet. Es konnten jeweils zwei unabhängige Positionen gefunden und mit Besetzungsfaktoren von F10-F12 : F10'-F12' = 84.111 : 15.889 bzw. F16-F18 : F16' : F18' = 80.190 : 19.810 frei verfeinert werden. Die Fluoratome F2, F6, F10-F12, F10'-F12', F16-F18, F16' : F18' sowie C30 und C31 wurden mit Restraints auf ihre anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) belegt. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. Die asymmetrische Einheit enthält ein stark fehlgeordnetes Lösungsmittelmolekül (*n*-Pentan).

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **66**.

	x	y	z	U(eq)
B	9395(2)	2199(2)	2636(2)	30(1)
C(1)	4784(3)	3644(3)	341(3)	60(1)
C(2)	3929(2)	3844(2)	-104(2)	44(1)
C(3)	3151(2)	3212(2)	-923(2)	44(1)
C(4)	2531(2)	3680(2)	-1097(2)	42(1)
C(5)	2948(2)	4602(2)	-388(2)	40(1)
C(6)	2598(2)	5308(2)	-329(2)	42(1)
C(7)	2989(2)	6218(2)	347(2)	42(1)
C(8)	2711(2)	6975(2)	358(2)	48(1)
C(9)	3357(2)	7715(2)	1132(2)	50(1)
C(10)	4022(2)	7390(2)	1569(2)	45(1)
C(11)	4869(2)	7883(2)	2339(2)	46(1)
C(12)	5555(2)	7558(2)	2695(2)	45(1)
C(13)	6452(2)	8095(2)	3443(2)	50(1)
C(14)	6953(2)	7506(3)	3518(2)	49(1)
C(15)	6361(2)	6627(2)	2844(2)	45(1)
C(16)	6608(3)	5780(3)	2660(3)	57(1)
C(17)	3033(3)	2226(2)	-1421(3)	55(1)
C(18)	2533(4)	1739(3)	-1032(4)	81(1)
C(19)	1576(2)	3327(2)	-1838(2)	49(1)
C(20)	709(3)	3212(3)	-1532(3)	63(1)
C(21)	1875(3)	6947(2)	-343(3)	61(1)
C(22)	899(3)	6663(3)	-273(4)	86(2)
C(23)	3351(3)	8672(3)	1486(3)	71(1)
C(24)	2835(5)	8983(3)	2184(4)	111(2)
C(25)	6737(3)	9086(3)	4011(3)	66(1)
C(26)	6247(4)	9417(3)	4727(4)	93(2)
C(27)	7935(3)	7714(3)	4194(3)	64(1)
C(28)	7867(3)	7710(3)	5032(3)	73(1)
C(29)	2854(4)	6226(3)	2940(4)	78(1)

C(30)	2059(4)	6241(4)	2216(5)	113(2)
C(31)	3597(5)	7149(3)	3550(5)	114(2)
C(32)	4401(3)	5449(3)	3431(3)	71(1)
C(33)	4106(5)	5625(5)	4260(4)	116(2)
C(34)	4797(3)	4625(4)	3132(4)	86(1)
C(35)	2588(3)	4276(3)	1913(3)	63(1)
C(36)	1927(3)	4178(3)	2438(3)	77(1)
C(37)	2008(4)	3938(5)	966(4)	117(2)
C(40)	8252(2)	1901(2)	2010(2)	31(1)
C(41)	7843(2)	1068(2)	1219(2)	36(1)
C(42)	6893(2)	820(2)	656(2)	41(1)
C(43)	6291(2)	1375(2)	870(2)	45(1)
C(44)	6656(2)	2172(2)	1674(2)	40(1)
C(45)	7616(2)	2428(2)	2227(2)	35(1)
C(46)	6542(3)	-55(2)	-201(2)	55(1)
C(47)	6031(2)	2786(2)	1958(3)	52(1)
C(48)	9834(2)	3289(2)	3252(2)	29(1)
C(49)	9548(2)	3854(2)	2929(2)	34(1)
C(50)	9975(2)	4765(2)	3397(2)	36(1)
C(51)	10757(2)	5151(2)	4188(2)	36(1)
C(52)	11080(2)	4605(2)	4511(2)	34(1)
C(53)	10608(2)	3699(2)	4064(2)	32(1)
C(54)	9617(2)	5343(2)	3041(2)	47(1)
C(55)	11978(2)	4980(2)	5314(2)	44(1)
C(56)	9419(2)	1723(2)	3263(2)	30(1)
C(57)	9061(2)	2047(2)	3986(2)	35(1)
C(58)	8995(2)	1624(2)	4491(2)	39(1)
C(59)	9302(2)	861(2)	4293(2)	43(1)
C(60)	9657(2)	520(2)	3580(2)	40(1)
C(61)	9712(2)	942(2)	3068(2)	35(1)
C(62)	8590(3)	1967(2)	5248(3)	57(1)
C(63)	10013(3)	-291(2)	3386(3)	57(1)
C(64)	10125(2)	1911(2)	2032(2)	32(1)
C(65)	11098(2)	2008(2)	2458(2)	37(1)
C(66)	11774(2)	1847(2)	2007(2)	42(1)
C(67)	11502(2)	1548(2)	1088(2)	45(1)
C(68)	10534(2)	1431(2)	639(2)	41(1)
C(69)	9877(2)	1629(2)	1105(2)	35(1)
C(70)	12803(3)	1997(3)	2528(3)	60(1)
C(71)	10202(3)	1100(2)	-356(2)	50(1)
Co	4292(1)	5699(1)	1494(1)	39(1)
F(1)	7153(2)	-148(2)	-694(2)	76(1)
F(2)	6465(2)	-739(1)	-61(2)	98(1)
F(3)	5682(2)	-173(1)	-755(1)	68(1)
F(4)	5127(1)	2475(1)	1398(2)	63(1)
F(5)	5950(2)	2964(2)	2769(2)	91(1)
F(6)	6382(2)	3572(2)	2043(2)	95(1)
F(7)	10156(2)	5537(2)	2613(2)	90(1)
F(8)	9605(2)	6131(1)	3699(2)	67(1)
F(9)	8695(2)	4975(1)	2471(1)	58(1)
F(10)	12683(6)	4600(5)	5105(6)	69(2)
F(11)	11858(3)	4866(6)	5975(4)	71(2)
F(12)	12378(7)	5849(3)	5665(5)	85(2)
F(10')	11960(30)	5770(30)	5860(20)	99(12)
F(11')	12720(30)	4940(60)	5150(30)	110(20)
F(12')	11850(30)	4570(40)	5800(30)	140(20)
F(13)	7847(2)	1351(2)	5140(2)	93(1)
F(14)	9244(2)	2206(2)	6048(2)	85(1)
F(15)	8278(2)	2682(1)	5368(2)	69(1)
F(16)	9406(5)	-910(4)	3431(7)	96(2)
F(17)	10844(4)	-123(3)	4000(4)	89(3)
F(18)	10111(8)	-697(5)	2594(3)	91(3)
F(16')	10780(40)	-250(30)	3080(50)	170(20)

F(17')	9400(30)	-969(15)	2760(40)	160(20)
F(18')	10210(70)	-490(50)	3930(30)	240(30)
F(19)	13116(2)	2736(2)	3336(2)	89(1)
F(20)	12930(2)	1337(2)	2679(2)	107(1)
F(21)	13426(2)	2086(2)	2112(2)	91(1)
F(22)	10713(2)	579(2)	-781(1)	80(1)
F(23)	10277(2)	1753(2)	-550(1)	74(1)
F(24)	9282(2)	620(2)	-765(2)	97(1)
N(1)	3812(2)	4661(2)	232(2)	41(1)
N(2)	3772(2)	6483(2)	1090(2)	41(1)
N(3)	5527(2)	6648(2)	2353(2)	42(1)
P	3481(1)	5376(1)	2452(1)	48(1)
C(81)	6202(5)	67(5)	2282(5)	79(2)
C(84)	5212(5)	806(4)	3713(4)	77(2)
C(80)	5738(11)	1102(10)	3019(10)	214(5)
C(83)	5465(17)	1948(16)	3869(16)	361(11)
C(82)	6491(5)	220(5)	2455(5)	80(2)
C(85)	4740(20)	1656(19)	4332(19)	438(14)
C(86)	5445(7)	926(6)	3595(7)	124(3)
C(87)	6263(9)	819(8)	2812(7)	167(4)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **66**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
B	31(2)	28(2)	29(2)	15(1)	3(1)	7(1)
C(1)	55(2)	72(2)	66(2)	41(2)	20(2)	35(2)
C(2)	44(2)	59(2)	48(2)	37(2)	23(2)	25(2)
C(3)	51(2)	54(2)	47(2)	34(2)	25(2)	21(2)
C(4)	46(2)	50(2)	43(2)	32(2)	18(1)	15(2)
C(5)	38(2)	50(2)	43(2)	33(2)	11(1)	12(1)
C(6)	36(2)	50(2)	43(2)	31(2)	3(1)	9(1)
C(7)	34(2)	47(2)	50(2)	33(2)	6(1)	10(1)
C(8)	45(2)	48(2)	55(2)	36(2)	3(2)	11(2)
C(9)	47(2)	46(2)	56(2)	34(2)	2(2)	9(2)
C(10)	41(2)	47(2)	49(2)	33(2)	4(1)	7(1)
C(11)	42(2)	47(2)	52(2)	33(2)	6(2)	5(1)
C(12)	36(2)	57(2)	49(2)	37(2)	7(1)	5(1)
C(13)	41(2)	62(2)	48(2)	38(2)	4(2)	0(2)
C(14)	32(2)	74(2)	48(2)	41(2)	5(1)	7(2)
C(15)	32(2)	69(2)	46(2)	39(2)	10(1)	14(2)
C(16)	40(2)	75(3)	61(2)	41(2)	7(2)	21(2)
C(17)	67(2)	56(2)	56(2)	33(2)	27(2)	30(2)
C(18)	111(4)	61(3)	106(4)	55(3)	57(3)	38(3)
C(19)	57(2)	44(2)	45(2)	26(2)	6(2)	11(2)
C(20)	48(2)	68(2)	67(2)	37(2)	6(2)	9(2)
C(21)	59(2)	47(2)	64(2)	33(2)	-12(2)	11(2)
C(22)	53(2)	87(3)	106(4)	48(3)	-3(2)	27(2)
C(23)	69(3)	48(2)	77(3)	37(2)	-16(2)	5(2)
C(24)	131(5)	59(3)	118(5)	29(3)	22(4)	40(3)
C(25)	52(2)	61(2)	71(3)	43(2)	-12(2)	-9(2)
C(26)	108(4)	64(3)	90(4)	33(3)	20(3)	11(3)
C(27)	40(2)	86(3)	62(2)	44(2)	-3(2)	9(2)
C(28)	68(3)	82(3)	58(2)	42(2)	-8(2)	11(2)
C(29)	95(3)	73(3)	123(4)	66(3)	83(3)	49(3)
C(30)	98(4)	154(5)	206(7)	144(6)	109(5)	91(4)
C(31)	160(6)	64(3)	159(6)	53(3)	120(5)	45(3)
C(32)	78(3)	81(3)	61(2)	43(2)	24(2)	14(2)

C(33)	139(5)	151(6)	72(3)	65(4)	40(3)	29(4)
C(34)	65(3)	102(4)	115(4)	76(3)	19(3)	31(3)
C(35)	56(2)	65(2)	72(3)	34(2)	30(2)	15(2)
C(36)	83(3)	76(3)	104(3)	58(3)	55(3)	22(2)
C(37)	94(4)	141(5)	95(4)	56(4)	31(3)	-25(4)
C(40)	33(2)	31(1)	32(2)	21(1)	6(1)	6(1)
C(41)	34(2)	32(2)	40(2)	21(1)	6(1)	7(1)
C(42)	38(2)	32(2)	41(2)	17(1)	0(1)	3(1)
C(43)	32(2)	39(2)	50(2)	21(2)	-3(1)	3(1)
C(44)	32(2)	35(2)	50(2)	24(2)	5(1)	8(1)
C(45)	33(2)	32(2)	36(2)	18(1)	5(1)	6(1)
C(46)	47(2)	40(2)	53(2)	14(2)	-4(2)	4(2)
C(47)	40(2)	41(2)	62(2)	20(2)	1(2)	14(2)
C(48)	29(1)	31(1)	29(1)	17(1)	12(1)	11(1)
C(49)	29(1)	38(2)	35(2)	21(1)	6(1)	6(1)
C(50)	36(2)	34(2)	44(2)	24(1)	17(1)	12(1)
C(51)	38(2)	29(1)	40(2)	15(1)	15(1)	8(1)
C(52)	33(2)	34(2)	32(2)	14(1)	11(1)	7(1)
C(53)	32(1)	34(2)	32(1)	18(1)	11(1)	11(1)
C(54)	47(2)	45(2)	64(2)	36(2)	21(2)	16(2)
C(55)	45(2)	42(2)	32(2)	13(2)	6(1)	5(2)
C(56)	26(1)	29(1)	29(1)	15(1)	1(1)	3(1)
C(57)	36(2)	29(1)	38(2)	17(1)	10(1)	8(1)
C(58)	46(2)	35(2)	34(2)	18(1)	11(1)	3(1)
C(59)	58(2)	34(2)	34(2)	22(1)	7(1)	5(1)
C(60)	50(2)	30(2)	33(2)	16(1)	2(1)	8(1)
C(61)	39(2)	30(1)	30(1)	15(1)	4(1)	7(1)
C(62)	82(3)	41(2)	55(2)	27(2)	35(2)	10(2)
C(63)	85(3)	40(2)	48(2)	25(2)	14(2)	22(2)
C(64)	33(2)	25(1)	36(2)	16(1)	8(1)	6(1)
C(65)	38(2)	34(2)	34(2)	15(1)	9(1)	8(1)
C(66)	36(2)	38(2)	47(2)	16(1)	14(1)	9(1)
C(67)	49(2)	39(2)	48(2)	17(2)	26(2)	12(1)
C(68)	56(2)	32(2)	36(2)	16(1)	20(2)	9(1)
C(69)	40(2)	29(1)	37(2)	19(1)	8(1)	6(1)
C(70)	42(2)	63(2)	66(2)	23(2)	21(2)	18(2)
C(71)	67(2)	44(2)	42(2)	21(2)	24(2)	10(2)
Co	33(1)	47(1)	44(1)	32(1)	6(1)	12(1)
F(1)	68(2)	61(1)	60(1)	3(1)	13(1)	12(1)
F(2)	142(2)	33(1)	69(2)	21(1)	-25(2)	-6(1)
F(3)	51(1)	59(1)	52(1)	11(1)	-11(1)	3(1)
F(4)	33(1)	54(1)	81(2)	26(1)	0(1)	14(1)
F(5)	88(2)	105(2)	71(2)	28(2)	24(1)	64(2)
F(6)	48(1)	43(1)	179(3)	50(2)	18(2)	16(1)
F(7)	98(2)	122(2)	149(2)	119(2)	81(2)	66(2)
F(8)	69(1)	38(1)	87(2)	30(1)	13(1)	21(1)
F(9)	62(1)	51(1)	62(1)	38(1)	2(1)	18(1)
F(10)	36(3)	85(3)	54(2)	15(2)	3(2)	19(2)
F(11)	47(2)	125(5)	39(2)	44(2)	10(2)	9(2)
F(12)	80(4)	42(2)	77(3)	19(2)	-28(3)	-15(2)
F(10')	57(16)	71(17)	59(13)	-40(11)	-11(11)	7(13)
F(11')	23(12)	220(60)	41(14)	50(30)	13(9)	-20(20)
F(12')	170(40)	100(20)	100(20)	70(20)	-70(20)	-23(16)
F(13)	124(2)	59(1)	108(2)	34(1)	83(2)	4(1)
F(14)	139(2)	79(2)	44(1)	33(1)	37(1)	33(2)
F(15)	100(2)	58(1)	76(2)	38(1)	59(1)	33(1)
F(16)	123(4)	49(2)	144(7)	64(4)	54(4)	30(3)
F(17)	89(3)	69(3)	91(4)	35(3)	-2(3)	44(2)
F(18)	187(7)	64(3)	57(3)	40(2)	55(3)	80(4)
F(16')	220(40)	110(20)	330(60)	150(30)	200(40)	130(30)
F(17')	170(30)	45(11)	180(40)	11(17)	-10(30)	31(14)
F(18')	520(80)	310(60)	140(30)	210(40)	210(40)	360(60)
F(19)	45(1)	102(2)	61(1)	0(1)	5(1)	17(1)

F (20)	55 (2)	111 (2)	158 (3)	80 (2)	7 (2)	32 (2)
F (21)	42 (1)	115 (2)	81 (2)	22 (2)	26 (1)	5 (1)
F (22)	136 (2)	72 (2)	49 (1)	29 (1)	49 (1)	58 (2)
F (23)	125 (2)	58 (1)	53 (1)	35 (1)	35 (1)	33 (1)
F (24)	87 (2)	123 (2)	38 (1)	26 (1)	7 (1)	-23 (2)
N (1)	36 (1)	53 (2)	47 (2)	34 (1)	14 (1)	17 (1)
N (2)	34 (1)	45 (2)	46 (2)	30 (1)	3 (1)	8 (1)
N (3)	33 (1)	55 (2)	44 (2)	33 (1)	7 (1)	10 (1)
P	48 (1)	54 (1)	56 (1)	32 (1)	27 (1)	21 (1)

125. Versuch zur Darstellung von [Di(*p*-tolyl)methyliden]-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kobalt(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat

Analog zu Versuch 113 erhält man ausgehend von 74.3 mg (0.13 mmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kobalt(II) (**6**), 112 mg (0.13 mmol) NaB(Ar_f)₄ und 28.0 mg (0.13 mmol) Di(*p*-tolyl)diazomethan ein violetteres Pulver, dessen NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Analyse ein komplexes Produktgemisch zeigt.

126. Versuch zur Darstellung von PNO-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kobalt(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat

69.0 mg (0.13 mmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrrinato)kobalt(II) (**6**) und 104 mg (0.13 mmol) NaB(Ar_f)₄ werden in 15 ml CH₂Cl₂ 16h gerührt. Die Lösung wird über Celite filtriert und mit 14.5 mg (0.18 mmol) PNO versetzt. Nach 16h wird die Lösung von allen flüchtigen Bestandteilen im Vakuum befreit und der Rückstand aus 1 ml CH₂Cl₂ und 10 ml *n*-Pentan bei -60°C umkristallisiert. Weder die NMR-spektroskopische Analyse noch die Massenspektrometrie konnte Aufschluß über die Zusammensetzung des Produkts geben.

127. Umsetzung von Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyl-tripyrinato)zink(II) (9) mit NaBPh₄

Zu einer Lösung von 130 mg (0.24 mmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) (9) in 20 ml MeOH wird überschüssiges NaBPh₄ gegeben und die Reaktionsmischung 10h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird die Lösung vom Solvens befreit. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstandes zeigt ein stark verunreinigtes nicht näher identifizierbares Hauptprodukt. Reinigungsversuche mittels Umkristallisation aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan führten zur Zersetzung des Produktes.

128. Darstellung von (3,4,8,9,13,14-Hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) als Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (67)

Eine Lösung von 54.4 mg (91.4 µmol) Trifluoracetato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)zink(II) (9) und 81.0 mg (91.4 µmol) NaB(Ar_f)₄ in trockenem CH₂Cl₂ (15 ml) wird 16h gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingeeengt, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aufgrund der schnellen Zersetzung konnte keine CHN-Analyse erhalten werden.

Ausbeute: 114 mg (93%)

Schmelzpunkt: 78°C (Zers.)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 1.11 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 1.19, 1.20 (jeweils t, 12H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, überlagernde Signale, 4×CH₂CH₃), 2.44 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2×CH₂CH₃), 2.54-2.67 (m, 14H, 4×CH₂CH₃, 2×terminal CH₃), 6.94 (s, 2H 2×*meso*-H), 7.59 (s, 4H, 4×*para*-H), 7.75 [s(br), 8H, 8×*ortho*-H].

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): 14.6, 16.9, 17.1, 17.7, 17.9, 18.2, 18.5, 117.8 (m, 4×*para*-C), 12.07, 124.9 (q, ¹J_{CF} = 271.6 Hz, 8×CF₃), 129.1 (q, ²J_{CF} = 31.5 Hz, 8×*meta*-C), 135.1 [s(br), 8×*ortho*-C), 136.2, 141.7, 143.4, 143.5, 152.8, 162.1 (q, ¹J_{BC} = 49.8 Hz, 4×*ipso*-C), 171.6.

¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 295 K): -62.6.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Hrsg.), *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego/ London, **2000**; b) H. Falk, *The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments*, Springer Verlag, Wien, **1989**.
- [2] a) R. Lemberg, *Biochem. J.* **1934**, 28, 978; b) H. Fischer, H. Plieninger, O. Weissbarth, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1941**, 268, 197; c) H. Fischer, H. Orth, *Die Chemie des Pyrrols*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1937**.
- [3] a) K. M. Smith (Hrsg.), *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam, **1975**; b) D. Dolphin (Hrsg.), *The Porphyrins*, Academic Press, New York, **1978/79**.
- [4] a) P. O'Carra in K. M. Smith (Hrsg.), *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam, **1975**, 123; b) R. Schmid, A. F. McDonagh in D. Dolphin (Hrsg.), *The Porphyrins*, Academic Press, New York, **1979**, Bd. 6, 258; c) D. M. Bissel in J. D. Ostrow (Hrsg.), *Liver: Normal Function and Disease*, Marcel Decker, Inc., New York, **1986**, Bd. 4, 133; d) O. Warburg, E. Negelein, *Chem. Ber.* **1930**, 63, 1816; e) R. Lemberg, *Rev. Pure Appl. Chem.* **1956**, 6,1; f) E. Y. Levin, *Biochemistry* **1966**, 5, 2845; g) R. Bonnett, M. J. Dimsdale, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 79, 1393; h) J. C. Lagarias, *Biochim. Biophys. Acta* **1982**, 717, 12; i) H. A. Itano, T. Hirota, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 995; j) S. Saito, H. A. Itano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1986**, 1; k) N. Masuoka, H. A. Itano, *Biochemistry* **1987**, 26, 3672; l) S. Saito, S. Sumita, K. Iwai, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 3539; m) C. Jeandon, B. Krattinger, R. Ruppert, H. J. Callot, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3149.
- [5] a) J.-H. Fuhrhop, P. K. W. Wasser, J. Subramanian, U. Schrader, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1450; b) J.-H. Fuhrhop, A. Salek, J. Subramanian, C. Mengersen, S. Besecke, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1131; c) J.-H. Fuhrhop, P. Krüger, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 360; d) J. Subramanian, J.-H. Fuhrhop in D. Dolphin (Hrsg.), *The Porphyrins*, Academic Press, New York, **1978**, Bd. 2, 255.
- [6] a) J. V. Bonfiglio, R. Bonnett, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 83; b) R. Bonnett, D.G. Buckley, D. Hamzesh, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 322; c) J. V. Bonfiglio, R. Bonnett, D. G. Buckley, D. Hamzesh, M. B. Hursthouse, M. M. Abdul Malik, A. F. McDonagh, J. Trotter, *Tetrahedron* **1983**, 39, 1865.
- [7] a) O. Piloty, W. Krannich, H. Will, *Chem. Ber.* **1914**, 47, 2351-2545; b) H. Fischer, H. Ammann, *Chem. Ber.* **1926**, 59, 2319.

- [8] H. Fischer, H. Reinecke, *Z. physiol. Chem.* **1939**, 259, 83-96.
- [9] H. von Dobeneck, U. Sommer, E. Brunner, E. Lippacher, F. Schnierle, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 11, 1934.
- [10] a) F.-P. Montforts, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 795; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 778; F.-P. Montforts, U. M. Schwartz, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1228.
- [11] A. Jaumà, J.-A. Farrera, J. M. Ribó, *Monatsh. Chem.* **1996**, 127, 935.
- [12] J. L. Sessler, A. Gebauer, V. Král, V. Lynch, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6636.
- [13] Einen aktuellen Überblick bietet: A. Fürstner, J. Grabowski, C. W. Lehmann, T. Kataoka, K. Nagai, *ChemBioChem* **2001**, 2, 60.
- [14] R. G. Khoury, M. O. Senge, J. E. Colchester, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3937.
- [15] a) H. Plieninger, K. Stumpf, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 2562-2570; b) S. A. Khan, H. Plieninger, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 2475-2477; c) S. Munder, E. Pfaff, H. Plieninger, W. Sander, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 2031-2038.
- [16] a) D. Eichinger, H. Falk, *Monatsh. Chem.* **1982**, 113, 355; b) D. Eichinger, H. Falk, *Monatsh. Chem.* **1987**, 118, 91; c) D. Eichinger, H. Falk, *Monatsh. Chem.* **1987**, 118, 261; d) H. Falk, H. Flödl, *Monatsh. Chem.* 1989, 120, 45.
- [17] a) J. M. Ribó, A. Salgado, M. L. Sesé, F. R. Trull, M. A. Vallés, *Tetrahedron* **1987**, 43, 5321; b) C. Acero, J. M. Ribó, R. Solé, F. R. Trull, *Monatsh. Chem.* **1993**, 124, 401-417.
- [18] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, I. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5475-5482; b) W.-C. Chen, C.-H. Hung, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5070-5071; c) D. S. Bohle, W.-C. Chen, C.-H. Hung, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3334-3336; d) C.-H. Hung, W.-C. Chen, G. H. Lee, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **2002**, 1516-1517; e) H. Furuta, T. Ishizuka, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5622-5623; f) J. D. Harvey, C. J. Ziegler, *Chem. Commun.* **2002**, 1942-1943.
- [19] M. Stepień, L. Latos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3838-3839.
- [20] E. Pacholska, L. Latos-Grażyński, Z. Ciunik, *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 5403-5406.
- [21] S. Hannah, V. Lynch, D. M. Guldi, N. Gerasimchuk, C. L. B. MacDonald, D. Magda, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8416-8427.
- [22] L. Latos-Grażyński, pers. Mitteilung.
- [23] Komplexe dipyrrolischer Liganden, die sogenannten Metallodipyrriene, sind seit langem bekannt. Eine aktuelle Übersicht geben: a) C. Brückner, V. Karunaratne, S. J. Rettig, D. Dolphin, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 2182; b) K. M. Smith in K. M. Kadish, K.

- M. Smith, R. Guilard (Hrsg.), *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego/London, **2000**, Bd. 1, 1-44.
- [24] H. Fischer, H. Plieninger, O. Weissbarth, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1941**, 268, 197.
- [25] H. von Dobeneck, U. Sommer, E. Brunner, E. Lippacher, F. Schnierle, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 11, 1934.
- [26] A. Jaumà, J.-A. Farrera, J. M. Ribó, *Monatsh. Chem.* **1996**, 127, 935.
- [27] M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3750.
- [28] a) J. A. Elvidge, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1952**, 5000; b) M. A. Robinson, S. I. Trotz, T. J. Hurley, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 392; c) W. O. Siegl, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1974**, 10, 825; d) W. O. Siegl, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1872; e) W. O. Siegl, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 25, L65; f) W. O. Siegl, *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, 18, 1613; g) A. W. Addison, P. J. Burke, *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, 18, 803; h) D. V. Bautista, G. Bullock, F. W. Hartstock, L. K. Thompson, *J. Heterocycl. Chem.* **1983**, 20, 345; i) S. K. Mandal, L. K. Thompson, S. Ray, *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, 29, 1671; j) R. R. Gagne, W. A. Marritt, D. N. Marks, W. O. Siegl, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3260; k) S. D. Ittel, W. G. Peet, *EP 48024 A1*, **1982**; l) D. V. Bautista, J. C. Dewan, L. K. Laurence, *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 2583; m) D. M. Baird, W. P. Maehlmann, R. D. Bereman, P. Singh, *J. Coord. Chem.* **1997**, 42, 107; n) Y. Zhang, L. K. Thompson, J. N. Bridson, M. Bubenik, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5870; o) R. J. Letcher, W. Zhang, C. Bensimon, R. J. Crutchley, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 210, 183; p) W. O. Siegl, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 107, C27.
- [29] a) J. Hermolin, *US 4499305 A*, **1985**; b) C. A. Tolman, J. D. Druliner, P. J. Krusic, M. J. Nappa, W. C. Seidel, I. D. Williams, S. D. Ittel, *J. Mol. Catal.* **1988**, 48, 129; c) F. Igersheim, M. Costantini, *EP 270468 A2*, **1988**.
- [30] a) D. N. Marks, W. O. Siegl, R. R. Gagne, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3140; b) R. R. Gagne, D. N. Marks, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 65.
- [31] E. Balogh-Hergovich, J. Kaizer, G. Speier, G. Huttner, A. Jacobi, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4224.
- [32] D. M. Baird, K. Y. Shih, J. H. Welch, R. D. Bereman, *Polyhedron* **1989**, 8, 2359.
- [33] a) F.-P. Montforts, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 778; b) F.-P. Montforts, U. M. Schwartz, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1228.
- [34] J. L. Sessler, A. Gebauer, V. Král, V. Lynch, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6636.

- [35] R. G. Khoury, M. O. Senge, J. E. Colchester, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3937.
- [36] a) M. Bröring, C. D. Brandt, *Chem. Commun.* **2001**, 499; b) M. Bröring, C. D. Brandt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1391.
- [37] C. Tardieux, F. Bolze, C. P. Gros, R. Guillard, *Synthesis* **1998**, 267.
- [38] A. Treibs, D. Dinelli, *Liebigs Ann. Chem.* **1935**, 517, 152.
- [39] Kryptopyrrol: H. Fischer, H. Orth, *Die Chemie des Pyrrols*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1937**.
- [40] J. Tang, J. S. Verkade, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 7793.
- [41] S. Cadamuro, I. Degani, R. Fochi, A. Gatti, L. Piscopo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 2939.
- [42] S. Prikhodovski, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2001**.
- [43] M. Bröring, C. D. Brandt, S. Prikhodovski, *J. Porph. Phthal.*, im Druck.
- [44] a) M. Bröring, C. D. Brandt, *Chem. Commun.* **2001**, 499; b) M. Bröring, C. D. Brandt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1391.
- [45] a) F. A. Walker in K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard (Hrsg.), *The Porphyrin Handbook*, Vol. 5, Academic Press, San Diego **2000**, S. 81-183.; b) G. N. La Mar, F. A. Walker in D. Dolphin, *The Porphyrins*, Vol. IV B, Academic Press, New York, **1979**, S. 57-161; c) G. N. La Mar, F. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1782-1790; d) N. Hebandanz, F. H. Köhler, F. Scherbaum, B. Schlesinger, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, 27, 798-802; e) I. Bertini, C. Luchinat, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 150, 1-296; f) C. Belle, C. Bougault, M.-T. Averbuch, A. Durif, J.-L. Pierre, J.-M. Latour, L. Le Pape, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8053-8066.
- [46] S. Prikhodovski, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2001**.
- [47] M. Bröring, S. Prikhodovski, C. D. Brandt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4213-4218.
- [48] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [49] a) É. Balogh-Hergovich, J. Kaizer, G. Speier, G. Huttner, A. Jacobi, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4224; b) R. J. Letcher, W. Zhang, C. Bensimon, R. J. Crutchley, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 210, 183; c) D. M. Baird, K. Y. Shih, J. H. Welch, R. D. Bereman, *Polyhedron* **1989**, 8, 2359; d) R. D. Bereman, G. D. Shields, J. R. Dorfman, J. Bordner, *J. Inorg. Biochem.* **1983**, 19, 75; e) D. M. Baird, W. P. Maehlmann, R. D. Bereman, P. Singh, *J. Coord. Chem.* **1997**, 42, 107; f) R. R. Gagné, R. S. Gall, G. C.

- Lisensky, R. E. Marsh, L. M. Speltz, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 771; g) A. W. Addison, P. J. Burke, K. Henrick, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 60.
- [50] a) W. R. Scheidt, Y.-L. Lee, *Struct. Bonding* **1987**, *64*, 1; b) M. O. Senge in K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Hrsg.), *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, CA, **2000**, Bd. 1, Kap. 6, 239.
- [51] a) J.W. Buchler, C. Dreher, F.M. Künzel, *Struct. Bonding* **1995**, *84*, 1; b) R. A. Sheldon, *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, Marcel Decker, New York **1994**; B. Meunier in F. Montanari, L. Casella (Hrsg.) *Metalloporphyrin Catalyzed Oxidations*, Kluwer, Dordrecht **1994**, 1; c) J. T. Groves, K. Shalyaev, J. Lee in K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Hrsg.) *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, **2000**, Bd. 4, Kap. 27, 17; d) M. Tsutsui, M. Ichakawa, F. Vohwinkel, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 854; f) B. C. Chow, I. A. Cohen, *Bioinorg. Chem.* **1971**, *1*, 57; e) M. Tsutsui, D. Ostfeld, J. N. Francis, L. M. Hoffman, *J. Coord. Chem.* **1971**, *1*, 115; f) M. Barley, J. Y. Becker, G. Domazetis, D. Dolphin, B. R. James, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 2389; g) T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 56; h) K. K. Dailey, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1985; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1833; i) K. Funatsu, A. Kimura, T. Imamura, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* **1995**, 765; j) K. Funatsu, T. Imamura, A. Ichimura, Y. Sasaki, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4986.
- [52] a) E. P. Cónsul Tejero, *Tesina*, Universidad de Zaragoza, **2002**; b) M. Bröring, E. Cónsul Tejero, A. Pfister, C. D. Brandt, J. J. Pérez Torrente, *Chem. Commun.* **2002**, 3058-3059.
- [53] M. Bröring, C. D. Brandt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1391-1395.
- [54] S. Prikhodovski, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2001**.
- [55] Die Bindung des NCS-Liganden durch das Stickstoff-Zentrum wurde durch Vergleich der IR-Daten mit der Literatur ermittelt: N. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5th Edition, Part B*, Wiley-Interscience, New York, **1997**, 116.
- [56] S. Prikhodovski, *Dissertation*, in Vorbereitung.
- [57] M. Bröring, S. Prikhodovski, C. D. Brandt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, *22*, 4213-4218.
- [58] M. B. Meder, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2001**.
- [59] R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 209.

- [60] a) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogenous Catalysis, The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, Wiley-Interscience, New York, **1992**; b) *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg. W. A. Herrmann, B. Cornils), VCH, Weinheim, **1996**.
- [61] a) J. Hermolin, *US 4499305 A*, **1985**; b) C. A. Tolman, J. D. Druliner, P. J. Krusic, M. J. Nappa, W. C. Seidel, I. D. Williams, S. D. Ittel, *J. Mol. Catal.* **1988**, *48*, 129; c) F. Igersheim, M. Costantini, *EP 270468 A2*, **1988**; d) A. Yashima, *EP 0164463 B1*, **1988**; e) J. D. Druliner, S. D. Ittel, P. J. Krusic, C. A. Tolmann, *US 4326084*, **1982**; f) L. Saussine, A. Robine, H. Mimoun, *FR 2559154*, **1985**.
- [62] L. Saussine, E. Brazi, A. Robine, H. Mimoun, J. Fischer, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3534.
- [63] Zur Dreifachkoordination in nicht d^{10} -Metallkomplexen siehe: S. Alvarez, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 13-41.
- [64] a) H. Urtel, C. Meier, F. Eisenträger, F. Rominger, J. P. Joschek, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 803-806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 781-784; b) P. H. M. Budzelaar, N. N. P. Moonen, R. de Gleder, J. M. M. Smith, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 753-769; c) R. S. Hay-Motherwell, G. Wilkinson, T. K. N. Sweet, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3163-3166; d) Y. W. Yared, S. L. Miles, R. Bau, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7076-7078.
- [65] Typische Beispiele sind: a) P. Hofmann, C. Meier, W. Hiller, M. Heckel, J. Riede, M. U. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490*, 51; b) G. P. Rosini, F. Liu, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, C. Li, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9256.
- [66] a) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. J. Wilkinson, *Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* **1966**, 1711; b) J. Halpern, T. Okamoto, A. Zakhariev, *J. Mol. Catal.* **1998**, *120*, 9256.
- [67] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, *280*, 560.
- [68] a) L. Johansson, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 739; b) H. A. Zhong, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1378.
- [69] J. Kua, X. Xu, R. A. Periana, W. A. Goddard III, *Organometallics* **2002**, *21*, 511.
- [70] a) M. I. Bruce, M. G. Humphrey, M. J. Liddell, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *321*, 91; b) I. T. Chizhevskii, N. V. Rastova, N. E. Kolobova, P. V. Petrovskii, E. I. Fedin, L. E. Vinogradova, L. A. Leites, A. I. Yanovskii, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *339*, 165; c) G. Douglas, M. C. Jennings, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, R. J.

- Puddephatt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 159; d) M. I. Bruce, G. A. Koutsantonis, *Aust. J. Chem.* **1991**, *44*, 207; e) H. Werner, J. Bank, B. Windmüller, O. Gevert, W. Wolfsberger, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 3162.
- [71] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.
- [72] M. Bröring, C. D. Brandt, zur Publikation eingereicht.
- [73] R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *99*, 89.
- [74] a) T. D. Newbound, M. R. Colsman, M. M. Miller, G. P. Wulfsberg, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3762; b) M. Brown, J. M. Waters, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2442; c) A. L. Seligson, W. C. Trogler, *Organometallics* **1993**, *12*, 728; d) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, *Science* **1995**, *270*, 1970; e) M. D. Butts, G. J. Kubas, B. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11831; f) D. Huang, J. C. Huffman, J. C. Bollinger, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7398; g) J. Huhmann-Vincent, B. L. Scott, G. J. Kubas, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6808; h) J. Huhmann-Vincent, B. L. Scott, G. J. Kubas, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 115; j) X. Fang, J. Huhmann-Vincent, B. L. Scott, G. J. Kubas, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *609*, 95.
- [75] zum Vergleich: A. L. Seligson, W. C. Trogler, *Organometallics* **1993**, *12*, 738-743.
- [76] M. Brookhart, M. L. H. Green, L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1-124.
- [77] R. Baltzly, N. B. Mehta, P. B. Russel, R. E. Brooks, E. M. Grivsky, A. M. Steinberg, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 3669-3676.
- [78] M. M. Olmstead, C.-L. Lee, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2712; b) Y. Yamamoto, Y. Fukui, K. Matsubara, H. Takeshima, F. Miyauchi, T. Tanase, G. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1773; c) Jinfeng Ni, P. E. Fenwick, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2017; d) S. Z. Goldberg, R. Eisenberg, J. S. Miller, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5173; e) J. G. Crossley, A. G. Orpen, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1995**, *51*, 1102.
- [79] a) L. H. Gade, *Koordinationschemie*, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**; b) R. Demuth, F. Kober, *Grundlagen der Komplexchemie*, 2. Aufl., Salle und Sauerländer, Frankfurt-Aarau, **1992**; c) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, **1988**, Kap. 3.6a; d) S. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**, Kap. 23; e) A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin - New York, **1995**, Kap. XIV; f) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic*

- Chemistry*, 6. Aufl., Wiley, New York, **1999**, Kap. 16.4; g) E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin - New York, **1999**, Kap. 4.3.
- [80] W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Syn. React. Met.-Org. Chem.* **1974**, *4*, 149.
- [81] a) J. W. Collier, F. G. Mann, D. G. Watson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1804; b) K. M. Chui, H. M. Powell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2117; c) W. J. Louw, D. J. A. de Waal, G. J. Kruger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2364; d) S. Okeya, T. Miyamoto, S. Ooi, Y. Nakamura, S. Kawaguchi, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *45*, L135; e) R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, H. Peters, O. Stelzer, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3624; f) Z. Taira, S. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 649; g) K. Wieghardt, E. Schöffmann, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4877; h) D. J. Brauer, F. Gol, S. Hietkamp, H. Peters, H. Sommer, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 349; i) B. de Groot, G. S. Hanan, S. J. Loeb, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4644; j) J. Granell, R. Moragas, J. Sales, M. Font-Bardía, X. Solans, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *431*, 359; k) K. Wasielewski, R. Mattes, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, *619*, 158; l) H. Nikol, H.-B. Bürgi, K. I. Hardcastle, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6319; m) A. J. Blake, Y. V. Roberts, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1885; n) A. J. Blake, V. Lippolis, S. Parsons, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1996**, 2207; o) R. Garrone, A. M. Romano, R. Santi, R. Millini, *Organometallics* **1998**, *17*, 4519; p) B. Milani, G. Corso, E. Zangrando, L. Randaccio, G. Mestroni, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2085; q) M. Lousame, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, J. M. Vila, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2055; r) J.-F. Ma, Y. Kojima, Y. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *616*, 149.
- [82] a) K. M. Chui, H. M. Powell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1879; b) S.-I. Aizawa, T. Iida, S. Funahashi, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5163; c) J. M. Vila, T. Pereira, J. M. Ortiguera, J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres, H. Adams, *Organometallics* **1999**, *18*, 5484.
- [83] a) C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314; b) A. Ricci, F. Angelucci, M. Bassetti, C. Lo Sterzo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1060.
- [84] a) Deutsche Advance Production GmbH, Neth. Appl. 6,614,945; [*Chem. Abs.* **1967**, *67*, 108757z]; b) A. Höhn, Dissertation, Universität Würzburg, **1986**.
- [85] a) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953-2956; b) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.

- [86] a) K. Tani, E. Tanigawa, Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, 87-101; b) D. Barth, Dissertation, Universität Würzburg, **1999**.
- [87] B. J. Deppmeier, A. J. Griessen, W. J. Hehre, J. A. Johnson, P. E. Klunzinger, M. Watanabe, J. Yu, *PC SpartanPro 1.05*, Wavefunction Inc., Irvine, USA, **2000**.
- [88] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **1989**, 10, 209-220.
- [89] a) W. P. Fehlhammer, R. Metzwer, P. Luger, Z. Dauter, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1061; b) A. L. Seligson, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2520.
- [90] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 580.
- [91] a) M. D. Doyle in *Comprehensive Organomet. Chem. II. Vol. 12* (Hrsg. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1995**, S. 387-420; b) W. D. Wulff in *Comprehensive Organomet. Chem. II. Vol. 12* (Hrsg. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1995**, S. 465-547; c) L. S. Hegedus in *Comprehensive Organomet. Chem. II. Vol. 12* (Hrsg. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1995**, S. 387-420; d) J. R. Stille in *Comprehensive Organomet. Chem. II. Vol. 12* (Hrsg. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1995**, S. 577-599.
- [92] a) E. Bleuel, B. Weberndörfer, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 502-510; b) H. Werner, P. Schwab, E. Bleuel, N. Mahr, P. Steinert, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1375-1384; c) P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1498-1500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1480-1482.
- [93] a) M. Gandelman, B. Rybtchinski, N. Ashkenazi, R. M. Gauvin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5372-5373; b) D. A. Ortmann, B. Weberndörfer, J. Schöneboom, H. Werner, *Organometallics* **1999**, 18, 952-954; c) H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 331-336; d) I. Kovacic, O. Gevert, H. Werner, M. Schmittel, R. Sollner, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 275-276, 435-439.
- [94] R. R. Wilson, Y. Kamitori, H. Ogoshi, Z.-I. Yoshida, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 173, 199-209.
- [95] a) M. D. Doyle, D. C. Forbes, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 911-935; b) A. J. Anciaux, A. J. Jubert, A. F. Noels, N. Petinot, P. Teyssié, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 695-702; c) S. E. Denmark, R. A. Stavenger, A. M. Faucher, J. P. Edwards, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3375-3389; d) Y. V. Tomilov, V. A. Dokichev, U. M. Dzhemilev, O. M. Nefedov, *Russ. Chem. Rev.* **1993**, 62, 799-841.

- [96] B. F. Straub, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1328-1330; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1288-1290.
- [97] a) C. Rodríguez-García, A. Oliva, R. M. Ortuño, V. Branchadell, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6157-6163; b) C. Rodríguez-García, Ò. González-Blanco, A. Oliva, R. M. Ortuño, V. Branchadell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1073-1078.
- [98] Für eine eingehende Diskussion siehe: P. Comba, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 343-371.
- [99] z. B. a) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, VCH, Weinheim **1983**; b) W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, John Wiley & Sons, New York **1988**.
- [100] a) O. Nürnberg, Dissertation, Universität Würzburg, **1993**; b) E. Bleuel, Dissertation, Universität Würzburg, **2000**.
- [101] R. Baltzly, N. B. Mehta, P. B. Russel, R. E. Brooks, E. M. Grivsky, A. M. Steinberg, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 3669-3676.
- [102] D. G. Farnum, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 870-872.
- [103] L. I. Smith, K. L. Howard, *Org. Synth., Coll. Vol.* **1955**, *3*, 351-352.
- [104] M. Bröring, C. D. Brandt, S. Stellwag, zur Publikation eingereicht.
- [105] a) H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5239; b) M. P. Doyle, M. A. McKervey, T. Ye, *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1998**; c) M. P. Doyle, D. C. Forbes, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 911.
- [106] a) R. E. Lowenthal, A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6005; b) D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726.
- [107] H. Nishiyama, Y. Itoh, H. Matsumoto, S.-B. Park, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2223.
- [108] a) T. Ikeno, M. Sato, H. Sekino, A. Nishizuka, T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 2139; b) T. Ikeno, I. Iwakura, S. Yabushita, T. Yamada, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 517; c) T. Fudua, T. Katsuki, *Synlett.* **1995**, 825.
- [109] a) J. M. Fraile, J. I. García, V. Martínez-Merino, J. A. Mayoral, L. Salvatella, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7616; b) M. Bühl, F. Terstegen, K. Löffler, B. Meynhardt, S. Kierse, M. Müller, C. Näther, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2151; c) T. Rasmussen, J. F. Jensen, N. Østergaard, D. Tanner, T. Ziegler, P.-O. Norrby, *Chem.*

- Eur. J.* **2002**, 8, 177; d) S. B. Park, N. Sakata, H. Nishiyama, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 303; e) T. Ikeno, I. Iwakura, T. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, ASAP-Publikation.
- [110] z. B. Y. Yamamoto, T. Tanase, K. Sugano, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 486, 21.
- [111] T. Dubé, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2001**, 41, 5561-5565.
- [112] a) D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Macromolecules* **1995**, 28, 7577; b) D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, G. E. Struck, M. S. Zimmer, S. A. Niezgod, P. Rainey, J. B. Robertson, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 107; c) D. J. Darensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12487.
- [113] M. Super, E. Berlucke, C. Costello, E. Beckman, *Macromolecules* **1997**, 30, 368; b) D. J. Darensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, *Organometallics* **2001**, 20, 4413.
- [114] a) M. Chen, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11018; b) M. Chen, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11583.
- [115] M. H. Chisholm, N. W. Eilerts, J. C. Huffman, S. S. Iyer, M. Pacold, K. Phomphrai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11845.
- [116] M. H. Chisholm, J. C. Galucci, H. Zhen, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5051.
- [117] M. D. Hannant, M. Schormann, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4071.
- [118] W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York, **1970**.
- [119] a) G. M. Sheldrick, „SHELXS-86, Program for Structure Determination”, Universität Göttingen, 1986; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, 46, 467-473.
- [120] G. M. Sheldrick, „SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement“, Universität Göttingen, **1997**.