

41. Planare Pt(II)- und Pd(II)-Komplexe aus dreizähligen Azo- und Azomethinliganden: Ein Beitrag zur Frage der N_α/N_β -Isomerie

von Eginhard Steiner, Carl Mayer und Guido Schetty

Zentrale Forschungslaboratorien der CIBA-GEIGY AG, 4000 Basel

(5. XII. 75)

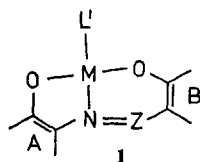
Planar Pt(II)- and Pd(II)-Complexes with Terdentate Azo- and Azomethine Ligands: A Contribution to the Question of N_α/N_β -Isomerism. – *Summary.* The preparation and properties of novel Pt(II)- and Pd(II)-complexes with terdentate azo- and azomethine ligands and with an amine in the fourth coordination position of the metals are described. In certain cases the formation of isomeric complexes is observed, which are interpreted as N_α/N_β -isomers according to their $^1\text{H-NMR}$ -signals.

The postulated isomerism will be proved by $^{15}\text{N-NMR}$ -spectroscopy – in the following publication [5] using ^{15}N -enriched compounds whose syntheses are described in this publication.

Einleitung. – Die Möglichkeit einer Isomerie durch Koordination des N_α - oder N_β -Atoms in Komplexen von unsymmetrischen *o,o'*-Dihydroxydiarylazoverbindungen wurde schon früher postuliert [1]. In der Folge wurden bei planaren 1:1-Cu(II)- bzw.-Ni(II)- sowie oktaedrischen Cr(III)- bzw. Co(III)-Komplexen Isomere nachgewiesen [2] [3]. Für letztere wurde die N_α/N_β -Koordination mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sehr wahrscheinlich gemacht.

Problemstellung. – Da die entsprechenden Cu(II)-Komplexe paramagnetisch sind, und die Ni(II)-Komplexe sich sehr rasch isomerisieren, kommt bei ihnen eine kernresonanzspektroskopische Beweisführung der N_α/N_β -Isomerie nicht in Frage. Wir haben daher versucht, bei den ebenfalls planaren aber diamagnetischen und robusten 1:1-Pt(II)- und -Pd(II)-Komplexen, die gleichfalls Isomere bilden können, die N_α/N_β -Koordination zu beweisen. Da bei den entsprechenden 1:2-Co(III)-Komplexen durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von CH_3 -gruppenhaltigen Azokomplexen mit denen ihrer analogen Azomethinverbindungen eine Zuordnung der Isomeren möglich war [4], wurde diese Methode auch hier verwendet.

Ergebnisse und Diskussion. – Die Pt(II)- und Pd(II)-Komplexe des Typs **1** sind ungeladen¹⁾, diamagnetisch und thermisch ungewöhnlich robust.



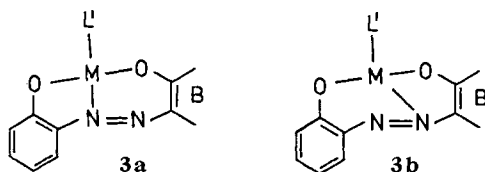
Z = N oder CH
M = Pt(II), Pd(II)
L' = einzähliger Ligand
A = Rest eines 2-Aminophenols bzw. -Naphthols
B = Rest einer Kupplungskomponente
bzw. eines *o*-Hydroxyaldehyds.

¹⁾ Mit Ausnahme des nach einer anderen Methode [7] dargestellten Pd(II)-Komplexes des Azomethins aus Salicylaldehyd und 2-Aminophenol sind Pt(II)- und Pd(II)-Komplexe von dreizähligen Azo- und Azomethinliganden noch nicht bekannt.

Die isolierten N_α - oder N_β -koordinierten Azokomplexe isomerisieren sich selbst bei längerem Erhitzen in einem Lösungsmittel nicht. Verschiedene von ihnen wurden unzersetzt sublimiert. In mehreren Fällen wurden im Massenspektrum die M^+ -Pike als stärkste Signale erhalten.

Im folgenden ging es darum, zunächst bei *o,o'*-Dihydroxyazomethinfarbstoffen, bei welchen das koordinierte N-Atom bestimmt ist, Informationen über die Lage der chemischen Verschiebung der als Sonden dienenden CH_3 -Protonen zu erhalten. Die Änderung der chemischen Verschiebung beim Übergang von den Liganden zu den entsprechenden Pt(II)-Komplexen **1** ($Z = CH$) mit *accolar* bzw. *discolar* angeordneter Sonde (CH_3 -Gruppe in A oder B von **1**) hätte dann mit den bei den 1:2-Co(III)-Komplexen [4] erhaltenen Werten verglichen werden sollen. Da schon erste Untersuchungen ergaben, dass die bei den 1:2-Co(III)-Komplexen für ihre chemischen Verschiebungen beobachteten Regelmässigkeiten bei den Pt(II)-Komplexen nicht auftreten (vgl. Tabelle 1)²⁾, wurde hier auf die Erarbeitung einer eingehenden Systematik, wie sie in [4] durchgeführt wurde, verzichtet.

Naturgemäss kann die N_α/N_β -Koordinationsisomerie nur bei unsymmetrischen Azoliganden auftreten. Sie führt, wie in [4] bewiesen, bei den 1:2-Co(III)-Komplexen zu 3 Isomeren. Bei den 1:1-Pt(II)- und -Pd(II)-Komplexen sind allenfalls nur 2 Isomere der allgemeinen Formel **3a** und **3b** zu erwarten.



In Komplexen mit symmetrischen Azoliganden ergeben die Sonden verschiedene 1H -NMR.-Signale für *accolare* als auch *discolare* Anordnung, was einen ersten Vergleich mit den Azomethinen ermöglicht. Dabei geht aus Tabelle 2 hervor, dass für die Komplexe **5** zwar die Differenz der CH_3 -Protonensignale bei «*accolarer*» und «*discolarer*» Koordination ($\Delta(ac-dc)$) einigermaßen, ihre absoluten Werte aber gar nicht mit jenen der Azomethine (Tabelle 1) vergleichbar sind.

Um weitere Informationen zu erhalten, haben wir die Pt(II)-Komplexe von *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffen mit stark polarisierten Azogruppen untersucht. Von letzteren ist bekannt, dass sie isomerenfreie, sehr wahrscheinlich N_α -Koordinierte 1:2-Cr(III)- und -Co(III)-Komplexe [3] ergeben. Entsprechend konnten auch bei den Liganden **6–10** keine isomeren Pt(II)LPy-Komplexe gefunden werden.

²⁾ Die beobachteten chemischen Verschiebungen unterscheiden sich grundsätzlich von den bei den 1:2-Co(III)-Komplexen [4] gefundenen. Während bei letzteren für die Protonen einer zu einem koordinierten O-Atom *ortho*-ständigen, *accolaren* CH_3 -Gruppe zwischen Ligand und Komplex im Mittel eine Differenz der chemischen Verschiebung von 43 Hz und für eine *discolare* CH_3 -Gruppe von 67 Hz festgestellt wurde, sind bei den Pt-Komplexen die Unterschiede wesentlich kleiner und unregelmässiger. Zudem erscheinen hier die Signale der *accolaren* CH_3 -Protonen bei höherem Feld als jene der *discolaren* CH_3 -Protonen.

Tabelle 1. Differenzen $[\Delta\nu(L-K)]$ der chemischen Verschiebungen (Hz) der accolaren (ac) und der discolaren (dc) CH_3 -Protonen-Signale zwischen den Liganden H_2L **2** und ihren Komplexen $Pt(II)LPy^3$

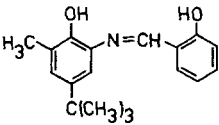
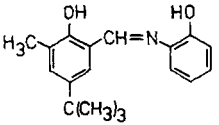
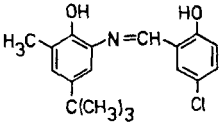
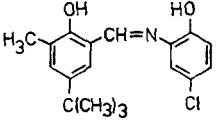
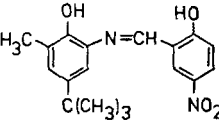
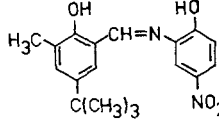
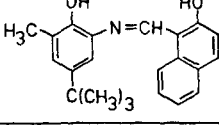
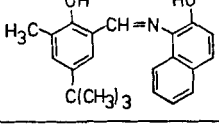
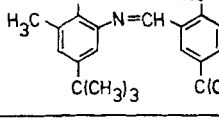
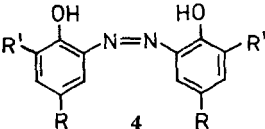
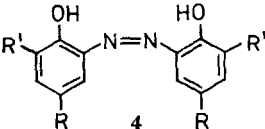
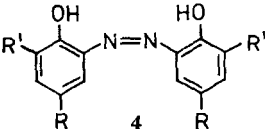
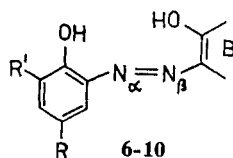
2	H_2L	$[\Delta\nu(L-K)]$ ac	2	H_2L	$[\Delta\nu(L-K)]$ dc	Δ (ac-dc)
a		-2	b		-7	5
c		-3	d		-9	6
e		6	f		-6	12
g		4	h		-10	14
i		-15			-22	7

Tabelle 2. Differenzen $[\Delta\nu(L-K)]$ der chemischen Verschiebungen (Hz) der accolaren (ac) und der discolaren (dc) CH_3 -Protonensignale zwischen den Liganden **4** und den $Pt(II)Py$ -Komplexen **5** ($L' = Pyridin$)

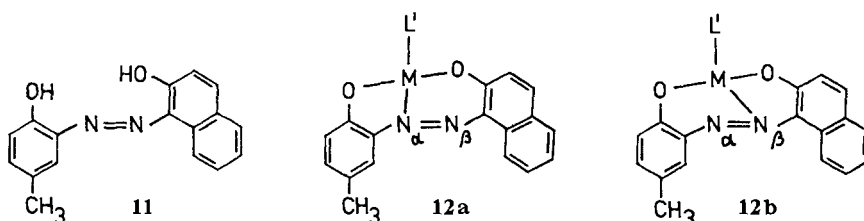
5	R	R'	$[\Delta\nu(L-K)]$		Δ (ac-dc)
			ac	dc	
a		H	-23	-27	4
b		CH_3	-28	-34	6
c		CH_3	-15	-21	6

³⁾ Der vierte Ligand L' beeinflusst die chemische Verschiebung der Signale stark (siehe exper. Teil). Aus diesem Grunde wurden Vergleiche jeweils nur mit $L' = Pyridin$ (Py) durchgeführt.



6	R = Cl;	R' = H	B = Rest von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon
7	R = Cl;	R' = SO ₃ H	B = Rest von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon
8	R = SO ₂ CH ₃ ;	R' = H	B = Rest von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon
9	R = SO ₂ CH ₃ ;	R' = H	B = Rest von Acetessigsäureanilid
10	R = Cl;	R' = H	B = Rest von 3-Methyl-2-naphthol

Überraschenderweise bildet jedoch der Ligand **11**, der ausschliesslich N_α-koordinierte Co(III)- und Cr(III)-Komplexe liefert [4]



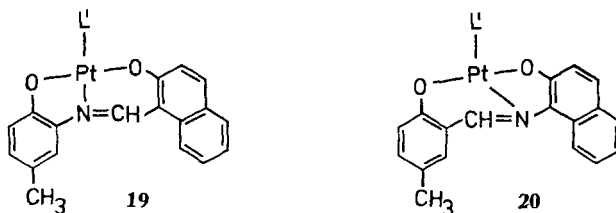
Komplexe aus Ligand **11**:

12a, **12b** (getrennte Isomere), M = Pt, L' = Py⁴)

13 (Isomerengemisch), M = Pd, L' = Py

14–18 (Isomerengemische), M = Pt, L' = siehe Tabelle 8.

je zwei Pt(II)- und Pd(II)-Komplexe. Aufgrund des Vergleichs der Sondensignale der in Substanz getrennten Komplexe (**12**, M = Pt(II)) mit den isosteren Azomethinkomplexen **19**⁵) und **20**⁶) haben wir dem Komplex **a** die Struktur **12a**⁷),



dem Komplex **b** die Struktur **12b** zugeordnet. Der Pd(II)-Komplex erscheint im ¹H-NMR.-Spektrum mit einem einzigen CH₃-Protonensignal, [Δν(L-K)] = -4 Hz,

⁴) Komplex **12a** [Δν(L-K)] = -12 Hz,
Komplex **12b** [Δν(L-K)] = -15 Hz.

⁵) [Δν(L-K)] = -2 Hz.

⁶) [Δν(L-K)] = -6 Hz.

⁷) Röntgenstrukturanalyse im Gange.

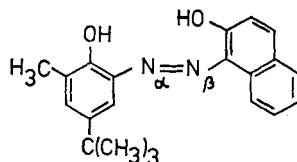
Tabelle 3. Differenzen $[\Delta\nu(L-K)]$ der chemischen Verschiebungen (Hz) der accolaren (ac) und der discolaren (dc) CH_3 -Protonensignale zwischen den Liganden H_2L und ihren beiden isomeren $Pt(II)LPy$ -Komplexen

No.	M=	H_2L	$[\Delta\nu(L-K)]$			Mengenverhältnis ⁸⁾ ac:dc	
			ac	dc	$\Delta(ac-dc)$	Pt- bzw. Pd-Komplexe	Co-Komplexe
22	Pt		-1	-7	6	1:1	1:1,5
23	Pt		-18	-26	8	1:1,5	1:2,5
24	Pt		-2	-8	6	1:1	1:2
25	Pd		15	10	5	1:1	1:2
26	Pt		-11	-18	7	1:1,5	1:1,5
27	Pt		-17	-19	2	1:2	1:1
28	Pt		-18	-22	4	1:2	1:6
29	Pt		-25	-26	1	1:1	1:2
30	Pt		-1	-10	9	1:1	1:1

⁸⁾ Bestimmt aufgrund der Intensität im NMR.-Spektrum (auf- bzw. abgerundete Zahlen).

einheitlich. Im DC. sind jedoch zwei Komplexe im ungefähren Mengenverhältnis von 9:1 erkennbar.

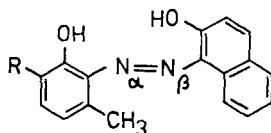
Wegen der strukturellen Analogie zu **11** war beim Liganden **21** ebenfalls die Bildung isomerer Pt(II)-Komplexe zu erwarten, die aber weder chromatographisch noch kernresonanzspektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Offenbar liegt ausschliesslich N_α -Koordination vor.

**21**

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass ausser dem Zentralatom auch der Ligand in noch nicht überblickbarer Weise die Wahl des koordinierenden Azostickstoffatoms beeinflusst. Daher interessieren besonders die Verhältnisse bei den Pt(II)- und Pd(II)-Komplexen aus den Liganden **22–30** (Tabelle 3), bei denen die Bildung N_α/N_β -isomerer 1:2-Co(III)-Komplexe wahrscheinlich gemacht worden ist. Wie erwartet, wurden hier je 2 isomere Komplexe nachgewiesen (Auftreten zweier Sondersignale, chromatographische Trennung, Elementaranalysen).

Bei der Mengenverteilung der isomeren Pt-Komplexe fällt die Tendenz auf, die bei den 1:2-Co(III)-Komplexen bestehende Bevorzugung eines bestimmten N-Atoms für die Koordination herabzusetzen. Bei **11** führt dies sogar zur unerwarteten Bildung der isomeren Pt-Komplexe **12a** und **12b**.

Kürzlich konnte gezeigt werden [6], dass *o,o'*-Dihydroxyazoverbindungen vom Typus **31** mit Co(III)-Ionen – entgegen allen bisherigen mit *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffen vom Typus 1-Phenylazo-2-naphthol gemachten Erfahrungen – auch « N_β -Komplexe» ergeben. Entsprechend bilden **31a** und **31b** je zwei isomere Pt(Py)- und Pd(Py)-Komplexe. Ihre Sondersignale⁹⁾ ordnen wir aufgrund ihrer chemischen

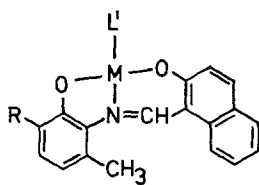


- 31** R = H } a Komplex mit Pt(II)
32 R = CH₃ } b Komplex mit Pd(II)

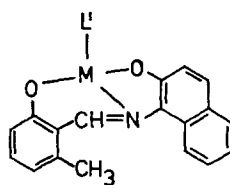
Verschiebung durch Vergleich mit jenen der entsprechenden Azomethine **33**, **34** und **35** (bzw. ihrer Pt(II)Py-Komplexe) den accolaren bzw. discolaren Methylprotonen zu¹⁰⁾.

⁹⁾ Siehe exper. Teil.

¹⁰⁾ Auffallend ist, dass hier die accolaren CH₃-Protonensignale wieder wie bei den Co(III)-Komplexen aus den Azomethinen **33** und **34** bei tieferem Feld erscheinen als die discolaren (vgl. 2)).



33 R = H, M = Pt

34 R = CH₃ { a M = Pt
b M = Pd

35 M = Pt

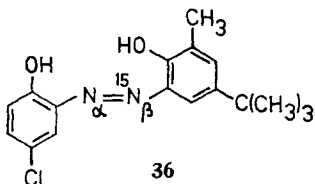
Die Mengenverhältnisse der isomeren Pt(II)-Komplexe lassen aber bei dieser Stellung der CH₃-Gruppe gegenüber den Co(III)-Komplexen keine eindeutige Tendenz zur vermehrten Koordination am N_β-Atom erkennen. Es fallen im Gegenteil die verhältnismässig geringen Mengen N_β-Koordination (dc) in **32** auf.

Tabelle 4. Mengenverteilung an *accolarer* (N_α)- und *discolarer* (N_β)-Koordination in den Pt(II)LPy- bzw. Pd(II)LPy-Komplexen aus den Liganden H₂L **31** und **32** im Vergleich zu Co(III)L₂

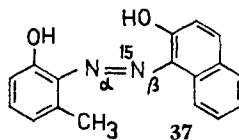
H ₂ L	Metallion	Mengenverhältnisse ac:dc
31	Pt	1:0,3
	Pd	1:0,5
	Co	1:0,3
32	Pt	1:0,0 ¹¹⁾
	Pd	1:0,1
	Co	1:0,6

Wenngleich mit den vorliegenden Untersuchungen die Bildung N_α/N_β-isomerer Pt(II)- und Pd(II)-Komplexe aus bestimmten Azoliganden gezeigt worden ist, konnten keine allgemeinen Regeln für die Zuordnung der ¹H-NMR.-Signale zu den einzelnen Isomeren aufgestellt werden. Meist war eine Aussage, ob ein gefundenes Signal der N_α- oder N_β-Koordination angehört, erst nach dem Vergleich mit den isosteren Azomethinen möglich. Die Zuordnung erfolgte dann aufgrund der relativen Verschiebungen der Sondersignale. Lediglich bei den Liganden mit 3-ständiger CH₃-Gruppe trat ein signifikanter Unterschied der chemischen Verschiebung der CH₃-Protonensignale zwischen den Liganden und ihren entsprechenden isomeren Komplexen auf, der mit den bei den Co(III)-Komplexen in [6] erhaltenen Werten sowohl der Grössenordnung als auch der Verschiebungsrichtung nach vergleichbar ist.

Um völlige Sicherheit zu bekommen, haben wir das (*accolare*) N_β-Atom von **24** bzw. das (*discolare*) N_β-Atom von **31** durch ¹⁵N ersetzt (**36**, **37**), die daraus dargestell-



36



37

¹¹⁾ Spuren eines Isomeren im DC.

ten Pt(II)-Pyridino-Komplexe chromatographisch in die Isomeren **a** und **b** getrennt und ihnen aufgrund ihrer CH₃-Protonensignale¹²⁾ N_β- (für **a**) bzw. N_α-Koordination (für **b**) zugeschrieben. Diese Strukturen sind in der Folge von *Pregosin* [5] mit Hilfe von ¹⁵N-NMR.-bewiesen worden, womit sich die oben gemachten Annahmen als richtig erwiesen haben.

Experimenteller Teil

Azomethin-Liganden. Die Azomethine sind in [4] bzw. [6] beschrieben. Die noch nicht bekannten Azomethine werden in Tabelle 5 durch ihre Schmelzpunkte, nach Umkristallisation aus Äthanol, (nicht korrigiert) und ihre Analysenergebnisse charakterisiert.

Tabelle 5. *Schmelzpunkte und Elementaranalysen der Azomethinliganden*

Azo-methin	Smp.	Summenformel	Analysenergebnisse in %			
2c	149°	C ₁₈ H ₂₀ ClNO ₂	Ber.: C 68,02	H 6,34	Cl 11,15	N 4,41
			Gef.: „ 68,01	„ 6,34	„ 11,17	„ 4,31
2d	196°	C ₁₈ H ₂₀ ClNO ₂	Ber.: C 68,02	H 6,34	Cl 11,15	N 4,41
			Gef.: „ 68,10	„ 6,40	„ 11,00	„ 4,51
2f	260°	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₄	Ber.: C 65,84	H 6,14	N 8,53	
			Gef.: „ 65,80	„ 6,30	„ 8,50	
2h	161°	C ₂₁ H ₂₃ NO ₂	Ber.: C 78,47	H 7,21	N 4,36	
			Gef.: „ 79,10	„ 6,90	„ 4,30	
2i ¹³⁾	> 300°	C ₂₃ H ₃₀ NNaO ₂	Ber.: C 73,57	H 8,05	N 3,73	
			Gef.: „ 73,60	„ 8,30	„ 3,90	

Azo-Liganden. Die Azo-Liganden sind mit Ausnahme von **10**, **21**, **36** und **37** (Tabelle 6) in [3] [4] und [6] beschrieben.

Die beiden ¹⁵N-markierten Verbindungen **36** und **37** wurden durch Diazotieren von 2-Amino-4-chlorphenol bzw. 2-Amino-3-methylphenol mit K¹⁵NO₂ (95% ¹⁵N) und Kuppeln mit 2-Amino-4-*t*-butyl-6-methylphenol bzw. 2-Hydroxynaphthalin dargestellt und aus Äthanol umkristallisiert.

Tabelle 6. *Schmelzpunkte und Elementaranalysen der Azoliganden*

Ligand	Smp.	Summenformel	Analysenergebnisse in %			
10	> 290°	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₂ O ₂	Ber.: C 65,29	H 4,19	Cl 11,33	N 8,96
			Gef.: „ 65,30	„ 4,20	„ 10,90	„ 8,80
21	201°	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₂	Ber.: C 75,42	H 6,63	N 8,38	
			Gef.: „ 75,40	„ 6,80	„ 8,50	
36	135°	C ₁₇ H ₁₉ ClN ¹⁵ NO ₂	Ber.: C 63,86	H 5,99	Cl 11,09	N 9,06
			Gef.: „ 63,71	„ 6,04	„ 10,81	„ 8,64
37	184°	C ₁₇ H ₁₄ N ¹⁵ NO ₂	Ber.: C 73,12	H 5,05	N 10,37	
			Gef.: „ 72,80	„ 5,30	„ 10,20	

Pt(II)- bzw. Pd(II)-Komplexe. Allgemeine Darstellungsmethode: 0,005 mol Ligand werden bei 100° in 50 ml Dimethylsulfoxid gelöst und mit der heissen Lösung von 0,006 mol K₂PtCl₄ bzw. K₂PdCl₄ in 50 ml Dimethylsulfoxid versetzt. Nach Zugabe von 2,0 g Na₂CO₃ wird auf 150° erwärmt. Die Komplexbildung ist nach ca. 10 Min. beendet. Danach wird auf 100° abgekühlt und

¹²⁾ Die chemischen Verschiebungen sind mit jenen der unmarkierten Verbindungen identisch.

¹³⁾ Dieser Ligand liegt als Mono-Natriumsalz vor.

mit 0,05 mol des Amins (L') versetzt. Beim Erkalten scheidet sich meistens der Komplex kristallin aus. Wenn dies nicht der Fall ist, wird er durch Zugabe einiger ml H₂O gefällt. Nach dem Filtrieren wird der Niederschlag mit H₂O und Äthanol gewaschen, i. V. bei 90° getrocknet und aus Essigester umkristallisiert. Die Prüfung auf Reinheit bzw. auf das Vorhandensein von Isomeren erfolgt durch DC. an Kieselgel 60 (*Merck*, Fertigplatten) mit Chloroform als Laufmittel.

Die präparative Trennung der Isomeren wird an DC-Platten (Kieselgel *Merck* PF 254, Schichtdicke 1 mm) mit Chloroform als Laufmittel durchgeführt. Die Zonen werden abgekratzt, mit Chloroform eluiert, die Extrakte filtriert, i. V. eingedampft, der Rückstand aus Essigester umkristallisiert und bei 90° i. V. getrocknet.

Tabelle 7. *Summenformel und Analysenresultate der Pt(II)LPy-Komplexe*

Ligand L	Summenformel	Analysenresultate in %					
2a	C ₂₃ H ₂₄ N ₂ O ₂ Pt	Ber.: C 49,73	H 4,35	N 5,04	Pt 35,12		
		Gef.: „ 49,99	„ 4,41	„ 5,05	„ 35,20		
2b	C ₂₃ H ₂₄ N ₂ O ₂ Pt	Ber.: C 49,73	H 4,35	N 5,04	Pt 35,12		
		Gef.: „ 49,51	„ 4,43	„ 4,91	„ 35,15		
2c	C ₂₃ H ₂₃ ClN ₂ O ₂ Pt	Ber.: C 46,82	H 3,93	Cl 6,01	N 4,75	Pt 33,07	
		Gef.: „ 46,90	„ 3,90	„ 6,00	„ 4,71	„ 33,12	
2d	C ₂₃ H ₂₃ ClN ₂ O ₂ Pt	Ber.: C 46,82	H 3,93	Cl 6,01	N 4,75	Pt 33,07	
		Gef.: „ 46,91	„ 3,92	„ 6,00	„ 4,70	„ 33,15	
2e	C ₂₃ H ₂₃ N ₃ O ₄ Pt	Ber.: C 45,55	H 3,82	N 6,93	Pt 32,12		
		Gef.: „ 45,80	„ 3,90	„ 6,89	„ 32,10		
2f	C ₂₃ H ₂₃ N ₃ O ₄ Pt	Ber.: C 45,55	H 3,82	N 6,93	Pt 32,12		
		Gef.: „ 46,11	„ 3,88	„ 7,05	„ 32,40		
2g	C ₂₇ H ₂₆ N ₂ O ₂ Pt	Ber.: C 53,55	H 4,33	N 4,63	Pt 32,21		
		Gef.: „ 53,51	„ 4,40	„ 4,62	„ 32,30		
2h	C ₂₇ H ₂₆ N ₂ O ₂ Pt	Ber.: C 53,55	H 4,33	N 4,63	Pt 32,21		
		Gef.: „ 53,61	„ 4,28	„ 4,60	„ 32,67		
2i	C ₂₈ H ₃₄ N ₂ O ₂ Pt	Ber.: C 53,75	H 5,48	N 4,48	Pt 31,18		
		Gef.: „ 53,70	„ 5,50	„ 4,44	„ 31,25		
5a	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₂ Pt	Ber.: C 44,36	H 3,33	N 8,17	Pt 37,92		
		Gef.: „ 44,25	„ 3,35	„ 8,08	„ 38,00		
5b	C ₂₇ H ₃₃ N ₃ O ₂ Pt	Ber.: C 51,75	H 5,31	N 6,71	Pt 31,13		
		Gef.: „ 51,90	„ 5,40	„ 6,90	„ 31,80		
5c	C ₁₉ H ₁₅ N ₅ O ₆ Pt	Ber.: C 37,75	H 2,50	N 11,59	Pt 32,28		
		Gef.: „ 37,70	„ 2,50	„ 11,70	„ 32,20		
6	C ₂₁ H ₁₆ ClN ₅ O ₂ Pt	Ber.: C 41,97	H 2,68	Cl 5,90	N 11,66	Pt 32,46	
		Gef.: „ 42,00	„ 2,65	„ 5,94	„ 11,63	„ 32,45	
7	C ₂₆ H ₂₁ ClN ₆ O ₅ PtS ¹⁴⁾	Ber.: C 41,09	H 2,79	Cl 4,66	N 11,07	Pt 25,67	
		Gef.: „ 41,02	„ 2,81	„ 4,59	„ 10,99	„ 25,63	
8	C ₂₂ H ₁₉ N ₅ O ₄ PtS	Ber.: C 40,99	H 2,97	N 10,87	Pt 30,27	S 4,97	
		Gef.: „ 41,09	„ 2,90	„ 10,79	„ 30,25	„ 5,02	
9	C ₂₂ H ₂₀ N ₄ O ₅ PtS	Ber.: C 40,80	H 3,11	N 8,65	Pt 30,13	S 4,95	
		Gef.: „ 40,30	„ 3,00	„ 8,60	„ 29,80	„ 5,05	
10	C ₂₂ H ₁₆ ClN ₃ O ₂ Pt	Ber.: C 45,17	H 2,76	N 7,18	Pt 33,35		
		Gef.: „ 45,10	„ 2,70	„ 7,20	„ 32,90		

¹⁴⁾ Der Komplex wurde als Pyridiniumsalz isoliert.

Tabelle 8. Summenformeln und Analysenergebnisse der Pt(II)LL'- bzw. Pd(II)LL'-Komplexe

Komplex entsprechend	M =	L' =	Summenformel	Analysenergebnisse in %							
				Gef.	Ber.	Gef.	Ber.				
12a	Pt	Py	} C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₂ Pt	C	48,10	H	3,20	N	7,80	Pt	36,00
12b	Pt	Py		Ber.	48,00	3,11	7,63	35,44			
				Gef.	48,10	3,30	7,70	35,60			
13	Pd	Py	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₂ Pd	Ber.	C 57,22	H 3,71	N 9,10	Pd	23,04		
				Gef.	57,60	3,90	9,10	23,10			
14	Pt	NH ₃	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O ₂ Pt	Ber.	C 41,81	H 3,10	N 8,60	Pt	39,94		
				Gef.	42,00	3,30	8,60	39,40			
15	Pt	NH ₂ -CH ₃	C ₁₈ H ₁₆ N ₃ O ₂ Pt	Ber.	C 43,12	H 3,22	N 8,38	Pt	38,91		
				Gef.	43,40	3,70	8,30	38,50			
16	Pt	NH-(CH ₃) ₂	C ₁₉ H ₁₈ N ₃ O ₂ Pt	Ber.	C 44,27	H 3,52	N 8,15	Pt	37,85		
				Gef.	44,70	3,50	8,10	37,20			
17	Pt	N(CH ₃) ₃	C ₂₀ H ₂₁ N ₃ O ₂ Pt	Ber.	C 45,28	H 3,99	N 7,82	Pt	36,77		
				Gef.	45,29	3,90	7,92	36,40			
18	Pt	H ₂ N-(CH ₂) ₂ -OH	C ₁₉ H ₁₈ N ₃ O ₃ Pt	Ber.	C 42,94	H 3,41	N 7,91	Pt	36,71		
				Gef.	43,21	3,90	7,83	36,30			
19	Pt	Py	C ₂₃ H ₁₈ N ₂ O ₂ Pt	Ber.	C 50,27	H 3,30	N 5,10	Pt	35,50		
				Gef.	50,20	3,20	5,10	35,90			
20	Pt	Py	C ₂₃ H ₁₈ N ₂ O ₂ Pt	Ber.	C 50,27	H 3,30	N 5,10	Pt	35,50		
				Gef.	50,50	3,30	5,10	36,00			
21	Pt	Py	C ₂₆ H ₂₅ N ₃ O ₂ Pt	Ber.	C 51,48	H 4,15	N 6,93	Pt	32,16		
				Gef.	51,50	4,16	6,91	32,21			
22	Pt	Py	C ₁₈ H ₁₄ BrN ₃ O ₂ Pt	Ber.	C 37,32	H 2,43	N 7,25	Br	13,79		
				Gef.	38,01	2,64	7,20	13,14			
23	Pt	Py	C ₂₂ H ₂₃ N ₃ O ₂ Pt	Ber.	C 47,48	H 4,17	N 7,55	Pt	35,05		
				Gef.	47,35	4,22	7,60	35,20			
24	Pt	Py	C ₂₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₂ Pt ¹⁵⁾	Ber.	C 44,71	H 3,75	Cl 6,00	N 7,11	Pt	33,01	
				Gef.	44,88	3,90	5,96	7,11	Pt	33,00	
25	Pd	Py	C ₂₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₂ Pd	Ber.	C 52,61	H 4,42	Cl 7,06	N 8,37	Pd	21,18	
				Gef.	52,70	4,60	7,00	8,60	Pd	21,40	
26	Pt	Py	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₄ Pt	Ber.	C 43,93	H 3,69	N 9,31	Pt	32,43		
				Gef.	44,10	3,74	9,36	32,40			
27	Pt	Py	C ₂₂ H ₂₁ ClN ₄ O ₄ Pt ¹⁵⁾	Ber.	C 41,45	H 3,33	Cl 5,57	N 8,81	Pt	30,68	
				Gef.	41,70	3,30	5,50	9,10	Pt	30,70	
28	Pt	Py	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₄ Pt	Ber.	C 43,93	H 3,69	N 9,31	Pt	32,43		
				Gef.	43,90	3,70	9,50	32,10			

¹⁵⁾ Die Isomeren wurden getrennt und ergaben ebenfalls stimmende Analysen.

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Komplex entsprechend	M =	L' =	Summenformel	Analysenresultate in %					
29	Pt	Py	C ₂₂ H ₁₆ ClN ₃ O ₂ Pt	Ber.	C 45,17	H 2,76	N 7,18	Pt 33,35	
				Gef.	„ 44,80	„ 2,70	„ 7,10	„ 32,70	
30	Pt	Py	C ₂₆ H ₂₃ Cl ₂ N ₃ O ₂ Pt	Ber.	C 46,23	H 3,43	Cl 10,50	N 6,22	Pt 28
				Gef.	„ 46,03	„ 3,47	„ 10,65	„ 6,37	Pt 29
31a	Pt	Py	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₂ Pt	Ber.	C 48,00	H 3,11	N 7,63	Pt 35,44	
				Gef.	„ 48,10	„ 3,10	„ 7,64	„ 35,40	
31b	Pd	Py	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₂ Pd ¹⁵⁾	Ber.	C 57,22	H 3,71	N 9,10		
				Gef.	„ 57,20	„ 4,00	„ 9,00		
32a	Pt	Py	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O ₂ Pt	Ber.	C 48,94	H 3,39	N 7,44	Pt 34,56	
				Gef.	„ 49,00	„ 3,50	„ 7,54	„ 34,60	
32b	Pd	Py	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O ₂ Pd	Ber.	C 58,06	H 4,02	N 8,83	Pd 22,36	
				Gef.	„ 58,30	„ 4,10	„ 8,80	„ 22,05	
33	Pt	Py	C ₂₃ H ₁₈ N ₂ O ₂ Pt	Ber.	C 50,27	H 3,30	N 5,10	Pt 35,50	
				Gef.	„ 50,20	„ 3,40	„ 5,30	„ 35,88	
34a	Pt	Py	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ Pt	Ber.	C 51,15	H 3,58	N 4,97	Pt 34,62	
				Gef.	„ 51,00	„ 3,70	„ 5,00	„ 33,40	
34b	Pd	Py	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ Pd	Ber.	C 60,71	H 4,25	N 5,90	Pd 22,41	
				Gef.	„ 60,80	„ 4,20	„ 5,99	„ 22,29	
35	Pt	Py	C ₂₃ H ₁₈ N ₂ O ₂ Pt	Ber.	C 50,27	H 3,30	N 5,10	Pt 35,50	
				Gef.	„ 50,11	„ 3,40	„ 5,10	„ 35,15	

Tabelle 9. Summenformeln und Analysenresultate der ¹⁵N-markierten, getrennten Isomeren Pt(II)Py-Komplexe von **36** und **37**

Komplex ent- sprechend	Summenformel	Analysenresultate in %				
36a	C ₂₂ H ₂₂ Cl ¹⁴ N ₂ ¹⁵ NO ₂ Pt	Gef.	C 45,19	H 3,82	Cl 5,83	N 7,14
		Ber.	„ 44,64	„ 3,75	„ 5,99	„ 7,26
36b		Gef.	„ 44,86	„ 3,81	„ 5,91	„ 7,36
37a	C ₂₂ H ₁₇ ¹⁴ N ₂ ¹⁵ NO ₂ Pt	Gef.	C 47,86	H 3,19	N 7,67	
		Ber.	„ 47,92	„ 3,11	„ 7,79	
37b		Gef.	„ 47,78	„ 3,19	„ 7,80	

Tabelle 10. NMR.-Signale der Methylprotonen in den Liganden (L) und ihren Komplexen (K). Die ^1H -NMR.-Spektren wurden auf einem 100-MHz-Gerät (Varian XL 100) in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (a) oder in CDCl_3 (b) mit Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen. In einigen Fällen war wegen der schlechten Löslichkeit eine Puls-Fourier-Aufnahme (PF.) notwendig

Nr.	δ (ppm)	Lösungs- mittel	Nr.	δ (ppm)	Lösungs- mittel
2a	L 2,24	a	21	L 2,32	a
	K 2,26	a		K 2,41	a
2b	L 2,27	a	22	L 2,33	a
	K 2,34	a		K 2,34; 2,40	a
2c	L 2,20	a	23	L 2,21	a
	K 2,23	a		K 2,39; 2,47	a PF.
2d	L 2,18	a	24	L 2,27	b
	K 2,27	a		K 2,29; 2,35	b
2e	L 2,21	a	25	L 2,27	b
	K 2,15	a		K 2,15; 2,20	b
2f	L 2,20	a	26	L 2,27	a
	K 2,26	a		K 2,38; 2,45	a PF.
2g	L 2,26	a	27	L 2,30	b
	K 2,22	a		K 2,47; 2,49	b PF.
2h	L 2,30	a	28	L 2,29	b
	K 2,40	a		K 2,47; 2,51	b
2i	L 2,16	a	29	L 2,43	b PF.
	K 2,31; 2,38	a		K 2,68; 2,69	b
5a	L 2,18	a	30	L 2,29	a
	K 2,41; 2,45	a		K 2,30; 2,39	a PF.
5b	L 2,21	a	31a	L 2,49	b
	K 2,49; 2,55	a PF.		K 2,82; 3,12	b
5c	L 2,31	a	31b	L 2,49	b
	K 2,46; 2,52	a PF.		K 2,82; 2,99	b
12a	L 2,36	b	32a	L 2,27; 2,47	b
	K 2,48	b PF.		K 2,46; 3,11	b
12b	L 2,36	b	32b	L 2,27; 2,47	b
	K 2,51	b PF.		K 2,28; 2,88	b
13	L 2,36	b	33	L 2,32	a
	K 2,39	b		K 2,93	a
14	L 2,36	b	34a	L 2,30; 2,32	b PF.
	K 2,42; 2,46	b PF.		K 2,38; 2,88	b
15	L 2,36	b	34b	L 2,30; 2,32	b PF.
	K 2,45; 2,49	b PF.		K 2,28; 2,74	b
16	L 2,36	b	35	L 2,50	a
	K 2,44; 2,49	b PF.		K 2,61	a
17	L 2,36	b	36a	L 2,27	b
	K 2,45; 2,48	b PF.		K 2,29	b
18	L 2,36	b	36b	L 2,27	b
	K 2,45; 2,48	b PF.		K 2,35	b
19	L 2,32	a	37a	L 2,49	b
	K 2,38	a		K 2,82	b
20	L 2,32	a	37b	L 2,49	b
	K 2,34	a		K 3,12	b

