



HAL
open science

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

Frank Kühlwein, Wolfgang Beck

► **To cite this version:**

Frank Kühlwein, Wolfgang Beck. Metallkomplexe von Farbstoffen, XII [1] Halbsandwich-Komplexe von Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Iridium mit Iminocarboxylaten aus 4-(4'-Nitrophenylazo)anilin (Disperse Orange 3) oder 4,4'-Diaminoazobenzol und 2-Oxocarboxylaten. *Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2010, 636 (13-14), pp.2323. 10.1002/zaac.201000162 . hal-00592048

HAL Id: hal-00592048

<https://hal.science/hal-00592048>

Submitted on 11 May 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



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

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.201000162.R1
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	10-May-2010
Complete List of Authors:	Kühlwein, Frank; Chromsystems Beck, Wolfgang; Universität München, Chemie und Biochemie
Keywords:	-(4'-Nitrophenylazo)aniline (Disperse Orange 3), 4,4'- Diaminoazobenzene, 2-Iminocarboxylate, p-Cymene, Pentamethylcyclopentadienyl
<p>Note: The following files were submitted by the author for peer review, but cannot be converted to PDF. You must view these files (e.g. movies) online.</p> <p>Schema 1.cdx Schema 2.cdx</p>	



Metallkomplexe von Farbstoffen, XII [1]**Halbsandwich-Komplexe von Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Iridium mit Iminocarboxylaten aus 4-(4'-Nitrophenylazo)anilin (Disperse Orange 3) oder 4,4'-Diaminoazobenzol und 2-Oxocarboxylaten****Metal Complexes of Dyes, XII [1]****Halbsandwich Complexes of Ruthenium, Cobalt, Rhodium, Iridium with Iminocarboxylates from 4-(4'-Nitrophenylazo)aniline (Disperse Orange 3) or 4,4'-Diaminoazobenzene and 2-Oxocarboxylates**Frank Kühlwein ^[a] und Wolfgang Beck ^{[a]*}*Dedicated to the memory of Professor Herbert Schumann*

The condensation of the amino groups of 4-(4'-nitrophenylazo)aniline or of 4,4'-diaminoazobenzene with 2-oxocarboxylates at chlorido bridged halvesandwich complexes $[(C_5Me_5)MCl_2]_2$ (M = Rh, Ir), $[(p\text{-cymene})RuCl_2]_2$ or of $[(C_5Me_5)(Co(CO)I_2)]$ provides a convenient way to attach azodyes to a metal ion via an 2-iminocarboxylate ligand.

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

2-Iminocarboxylat-Komplexe können in einer Eintopf-Reaktion aus Amin, 2-Oxocarboxylaten und einer Metall-Verbindung erhalten werden und solche Komplexe wurden nach dieser Methode mit Cu(II) [2] und Pd(II) [3,4], mit Fe(III) [5], mit Co(III) [6,7], mit Halbsandwich-Komplexen von Mo(II) [8], Ru(II), Co(III), Rh(III), Ir(III) [4,9,10] sowie mit $[(H)(OC)(Ph_3P)_2Ru]^+$ [10] synthetisiert. Als Aminkomponenten finden α -Aminosäuren, Aminosäureester sowie aliphatische und aromatische Amine Verwendung. Mit Diaminen

* Prof. Dr. W. Beck

E-Mail: wbe@cup.uni-muenchen.de

[a] Department Chemie

Ludwig-Maximilians-Universität

Butenandtstr. 5-13, 81377 München

entstehen zweikernige Komplexe [10]. Die Reaktionen von Lanthanoid(III)chlorid mit Tris-(2-aminoethyl)amin und 2-Oxocarboxylat führte zu oligomeren Komplexen mit neuartigen tripodalen Poly(iminocarboxylat)-Liganden [11].

– Formel 1 –

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

In Fortführung unserer Arbeiten über metallorganische Komplexe von Farbstoffen [1,12] lag es nahe, Farbstoffe mit freien Aminogruppen als Aminkomponenten einzusetzen. Hierzu wurden die Azofarbstoffe [13] 4-(4'-Aminophenylazo)amin (Disperse Orange 3, DO 3 [14]) und 4,4'-Diaminoazobenzol (DAAB) [15] sowie als metallorganische Ausgangsverbindungen die von Maitlis [16] und Bennett [17] eingeführten und für vielfältige Umsetzungen [16-18] – auch für die Synthese von metallorganischen Komplexen von Aminosäuren [18a] und verschiedenen Farbstoffen [18b] – überaus nützlichen chloridoverbrückten Halbsandwich-Komplexe ausgewählt. Arylazoverbindungen haben im Hinblick auf die Anwendung in der optischen Datenspeicherung und für die nichtlineare Optik (NLO) Interesse gefunden, auch solche mit Ferrocenyl-Substituenten [19]. Eine Reihe von Halbsandwich-Komplexen von Ruthenium, Rhodium und Iridium mit N-koordinierten Arylazoimidazol-Chelat-Liganden wurde beschrieben [20].

Ergebnisse und Diskussion

Synthese

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

– Formel 2 –

Für die Herstellung von **7** wurde die Schiff-Base aus Salicylaldehyd und Disperse Orange 3 hergestellt. Die Komplexe **1** – **6** und **9** – **16** sind schwerlöslich in Methanol und können so

1
2
3 einfach isoliert werden. Die Verbindungen **2 - 7, 9 - 16** sind in Dichlormethan bzw.
4 Chloroform löslich und können z.B. durch Umfällen mit *n*-Pentan gereinigt werden.
5
6 Bei den Umsetzungen mit 4,4'-Diaminoazobenzol entstehen die zweikernigen Komplexe **11 –**
7
8 **16**. Wie die C,H,N-Analysen zeigen, entsteht hier stets auch das monometallische Produkt.
9
10 Die Verbindungen **10** und **14** lassen sich auch durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht
11
12 voneinander trennen. Sie sind jedoch im Massenspektrum nachzuweisen (vgl. Experimenteller
13
14 Teil). 4,4'-Bis(benzalimino)azobenzol (aus 4,4'-Diaminoazobenzol und Benzaldehyd) ist
15
16 bekannt [24].

17 Die Schiff-Base **8** entsteht durch Umsetzung von Disperse Orange 3 mit Ferrocenalddehyd und
18
19 kann den ferrocen-haltigen Arylazo-Verbindungen von Boldt und Kersten [19] an die Seite
20
21 gestellt werden.

22 Alle Komplexe enthalten ein „tetraedrisches asymmetrisches“ Metallatom [25]. Bei den
23
24 zweikernigen Komplexen können sich daher Diastereoisomere bilden (vgl. unten). Die
25
26 meisten hier synthetisierten Komplexe enthielten nach der Aufarbeitung noch Wasser
27
28 gebunden. In dieser Form unterscheiden sie sich von den wasserfreien Spezies durch bessere
29
30 Löslichkeit in Chlorkohlenwasserstoffen.

31 32 33 *NMR-Spektren*

34 Die ¹H-NMR-Spektren der „freien“ Farbstoffe DO3 und DAAB sind bekannt [26]. Nach der
35
36 Lage der Signale besitzt das α-Iminocarboxylat-Metallfragment in **1 - 6** und **9** eindeutig
37
38 Akzeptoreigenschaft, da 3-H, 5-H und C-1, -3, -4, -5 entschirmt sind. Die chemische
39
40 Verschiebung der beiden orthoständigen H-Atome liegt bei den Komplexen **1 – 6** sowie **9**
41
42 zwischen δ 7.15 und 7.95 und damit um 1 ppm höher als bei den freien Farbstoff-Liganden.
43
44 Für die zweikernigen Komplexe **11 – 16** sollten zusätzlich 3', 5'-H und C-1', -3', -4', -5'
45
46 entschirmt sein. **11** zeigt diesen Effekt am deutlichsten. Hier ist das Signal der ortho-
47
48 stehenden Protonen um mehr als 1.0 ppm tieffeld verschoben. Die erwarteten
49
50 Diastereoisomere von **11 – 16** sind durch das Auftreten von zwei ¹H-NMR-Signalen für den
51
52 Cp*-Ring zu erkennen. Eine Verdoppelung des ganzen Signalsatzes ist nicht für alle Signale
53
54 zu beobachten. Komplex **7** verfügt über ein erweitertes π-System an delokalisierten
55
56 Elektronen und unterscheidet sich im ¹H-NMR-Spektrum von **1 – 6**. So ist die Entschirmung
57
58 am 3-H und 5-H mit δ 7.00 nicht so groß wie bei den entsprechenden α-Iminocarboxylat-
59
60 Komplexen **1 – 6**. Der Imino-Salicylrest besitzt damit geringere
Elektronenakzeptoreigenschaft.

1
2
3 Die chemische Verschiebung des Imino-H-Atoms von **8** ist bemerkenswert hoch, liegt aber
4 mit $\delta = 8.44$ im Bereich vergleichbarer 4-[4'-(N-Ferrocenylmethin)amino]phenylazo-
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

11 durch die Substitution der Aminogruppe eine
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

IR-Spektren

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

UV-VIS Spektren

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

- 1
2
3 [1] XI. Mitteilung: F. Kühlwein, R. Gompper, W. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem. **1998**,
4 624, 7.
5
6
7 [2] A. Nakahara, H. Yamamoto, H. Matsumoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1964**, 37, 1137;
8 Y. Nakao, K. Sakurai, A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1965**, 38, 687; **1966**, 39,
9 1471;
10
11 [3] H. Yoneda, Y. Morimoto, Y. Nakao, A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1968**,
12 41, 255.
13
14
15 [4] R. Krämer, H. Wanjek, K. Polborn, W. Beck, Chem. Ber. **1993**, 126, 2421.
16
17 [5] P. Krumholz, Inorg. Chim. Acta **1967**, 1, 27.
18
19 [6] J. M. Harrowfield, A. M. Sargeson, J. Am. Chem. Soc. **1974**, 96, 2634; B. T. Golding,
20 J. M. Harrowfield, G. B. Robertson, A. M. Sargeson, P. O. Whimp, J. Am. Chem. Soc.
21 **1974**, 96, 3691; J. M. Harrowfield, A. M. Sargeson, J. Am. Chem. Soc. **1979**, 101,
22 1514; P. J. Lawson, M. G. McCarthy, A. M. Sargeson, J. Am. Chem. Soc. **1982**, 104,
23 6710; J. M. Harrowfield, A. M. Sargeson, P. O. Whimp. Inorg. Chem. **1991**, 30, 1792;
24 K. J. Droh, J. M. Harrowfield, S. J. Mcniven, A. M. Sargeson, B. W. Skelton, A. H.
25 White, Aust. J. Chem. **1993**, 46, 1557.
26
27 [7] E. F. Birse, P. A. Williams, R. S. Vagg, Inorg. Chim. Acta **1988**, 148, 57; E. F. Birse,
28 P. A. Williams, F. S. Stephens, R. S. Vagg, Inorg. Chim. Acta **1988**, 148, 63.
29
30 [8] W. Beck, W. Petri, J. Organomet. Chem. **1977**, 127, C 40; J. Meder, W. Petri, W.
31 Beck, Chem. Ber. **1984**, 117, 827.
32
33 [9] R. Lampeka, R. Bergs, R. Krämer, K. Polborn, W. Beck, Z. Naturforsch. **1994**, 49b,
34 225; R. Bergs, R. Lampeka, Ch. Robl, W. Beck, Z. Naturforsch. **1994**, 49b, 483.
35
36 [10] K. Severin, R. Bergs, M. Maurus, S. Mihan, W. Beck, Z. Naturforsch. **1995**, 50b, 265.
37
38 [11] A. J. Blake, D. M. J. Doble, W.-S. Li, M. Schröder, J. Chem. Soc., Dalton Trans.
39 **1997**, 3655.
40
41 [12] A. Lenz, Ch. Schmidt A. Lehmann, B. Wagner, W. Beck, Z. Naturforsch. **1987**, 52b,
42 474; W. Beck, Ch. Schmidt, R. Wienold, M. Steimann, B. Wagner, Angew. Chem.
43 **1989**, 101, 1532; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1989**, 28, 1529.
44
45 [13] a) Siehe z.B. H. Zollinger, *Color Chemistry*, 3rd. Ed., Helvetica Chimica Acta, Wiley-
46 VCH, Zürich **2003**; b) P. F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*,
47 Springer, Berlin **1983**, S. 127.
48
49 [14] CAS Number 730-40-5. Colour Index Number 11005.
50
51 [15] P. Santurri, F. Robbins, R. Stubbings, Organic Syntheses Collective, Vol. 5, 341,
52 Wiley, New York, **1973**.

- 1
2
3
4
5 [16] P. M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 301; R. P. Hughes, G. L. Leigh, R. L.
6 Richards in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds. G. Wilkinson, F. G. A.
7 Stone, E. W. Abel), Vol. 5, p. 367 and 603, Pergamon, Oxford **1982**; P. R. Sharp, J. D.
8 Atwood in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Eds. E. W. Abel, F. G. A.
9 Stone, G. Wilkinson), Vol. 8, p. 175 and 385, Elsevier, Oxford **1995**; E. Peris, P.
10 Lahuerta, M. Peruzzini, C. Bianchini, L. Gonsalvi in *Comprehensive Organometallic*
11 *Chemistry III* (Eds. D. M. Mingos, R. H. Crabtree), Vol. 7, p. 145 and 362, Elsevier,
12 Amsterdam **2007**.
- 13
14 [17] M. A. Bennett, M. I. Bruce, T. W. Matheson in *Comprehensive Organometallic*
15 *Chemistry* (Eds. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Vol. 4, p. 796, Pergamon,
16 Oxford **1982**; M. A. Bennett in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Eds. E.
17 W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Vol. 7, p. 549, Pergamon, Oxford **1995**; J. G.
18 Gimeno, V. Cadierno, P. Crochet in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*
19 (Eds. D. M. P. Mingos, R. H. Crabtree), Vol. 8, p. 516, Elsevier, Amsterdam **2007**.
- 20
21 [18] a) K. Severin, R. Bergs, W. Beck, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1722; *Angew. Chem. Int.*
22 *Ed.* **1998**, *37*, 1634; Th. Hauck, K. Sünkel, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**,
23 *632*, 2305, dort zitierte Literatur; b) F. Kühlwein, K. Polborn, W. Beck, *Z. Anorg.*
24 *Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1211; F. Kühlwein, K. Polborn, W. Beck, *Z. Anorg. Allg.*
25 *Chem.* **1997**, *623*, 1931; c) K. Severin, *Chem. Commun.* **2006**, 3859; G.-L. Wang,
26 Y.-J. Lin, H. Berke, G.-X. Jin, *Inorg. Chem. ASAP Jan.* **2010** und dort zitierte
27 Literatur.
- 28
29 [19] H. Kersten, P. Boldt, *J. Chem. Res., Synopses* **1994**, 366; H. Kersten, P. Boldt, *J.*
30 *prakt. Chem.* **1996**, *338*, 129.
- 31
32 [20] P. Govindaswamy, Y. A. Mozharivskyj, M. R. Kollipara, *Polyhedron* **2007**, *26*, 5039;
33 P. Govindaswamy, P. J. Carroll, C. Sinha, M. R. Kollipara, *J. Coord. Chem.* **2007**, *60*,
34 *97*; P. Govindaswamy, C. Sinha, M. R. Kollipara, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*,
35 *3465*.
- 36
37 [21] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 228.
- 38
39 [22] M. A. Bennett, T. N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74.
- 40
41 [23] S. A. Frith, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **1985**, *23*, 15; **1990**, *28*, 273.
- 42
43 [24] J. Gopal, M. Srinivasan, *J. Polym. Science, Part A: Polymer Chemistry* **1986**, *24*,
44 *2789*.
- 45
46 [25] H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 151; H. Brunner, *Angew. Chem.* **1999**,
- 47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
- 111, 1249; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1194; H. Brunner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 905.
- [26] L. Skulski, J. Klepe, *Bull. Acad. Pol Sciences*, **1973**, 21, 859; L. Skulski, W. Waclawek, A. Szurowska, *Bull. Akad. Pol Sciences*, **1970**, 20, 463.
- [27] L. Havlik, C. Csunderlik, A. Toth, R. Bacaloglu, *Rev. Roumaine Chim.* **1983**, 28, 903.
- [28] W. R. Brode, I. L. Seldin, P. E. Spoerri, G. M. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2762.
- [29] K. Ueno, S. Akiyoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3667.

Experimenteller Teil

Die chloridoverbrückten Komplexe [(p-cymene)RuCl₂]₂ [22], [(C₅Me)MCl₂]₂ [21] sowie (C₅Me₅)Co(CO)I₂ [23] und 4,4'-Diaminoazobenzol [15] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Disperse Orange 3 wurde im Handel besorgt.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Verbindungen 1 – 6

0.2 mmol chloridoverbrückter Metallkomplex, 0.4 mmol α-Oxocarbonsäure-Natriumsalz und 0.4 mmol (96.8 mg) 4-(4'-Nitroazophenyl)anilin werden in 10 ml trockenem Methanol 16-18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene, gefärbte Niederschlag wird abgetrennt und mehrmals mit MeOH und schließlich mit Diethylether gewaschen. Die Verbindungen trocknet man 1 d bei 40-50 °C im Ölpumpenvakuum.

1: Beigebraunes Pulver; in Aceton, Chloroform wenig löslich. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.51 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.17 (s, 3H, N=CCH₃), 7.65 (m, 2H, 3,5-H), 8.10 (m, J=9.0 Hz, 4H, 2,2', 6,6'-H), 8.42 (d, J=9.3 Hz, 2H, 3',5'-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.7 (s, C₅(CH₃)₅), 19.7 (s, N=CCH₃), 94.0 und 94.1 (2s, C₅(CH₃)₅), 122.8 (s, C-3,5), 123.6 (s, C-2,6), 124.5 (s, C-3',5'), 124.7 (s, C-2', 6'), 149.0 (s, C-1), 150.1 (s, C-4), 151.1 (s, C-4'), 155.3 (s, C-1'), 169.8 (s, N=CCH₃), 176.1 (s, COO). – C₂₅H₂₆ClN₄O₄Rh (584.9): ber. C 51.34, H 4.48, N 9.58; gef. C 51.07, H 4.55, N 9.42 %.

2: Beigebraunes Pulver; löslich in Chloroform, Dichlormethan und Aceton. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.45 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.18 (s, 3H, N=CCH₃), 7.20 (d, J = 8.7 Hz, 2H, 3,5-H), 7.95 (m, J = 8.9 und 4.1 Hz, 2H, 2,6-H), 8.12 (m, J = 8.9 und 4.1 Hz, 2H, 2', 6'-H), 8.42 (m, J = 9.0 Hz, 2H, 3', 5'-H). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 8.0 (s, C₅(CH₃)₅), 19.1 (s, N=CCH₃), 85.5 (s, C₅(CH₃)₅), 122.7 (s, C-3,5), 123.2 (s, C-2,6), 124.0 (s, C-3', 5'), 124.4 (s, C-2', 6'), 148.7 (s, C-1), 150.0 (s, C-4), 151.2 (s, C-4'), 155.1 (s, C-1'), 172.8 (s, N=CCH₃), 174.2 (s, COO). – C₂₅H₂₆ClIrN₄O₄ · H₂O (692.2): ber. C 43.38, H 4.08, N 8.09; gef. C 43.38, H 3.95, N 7.96 %.

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

Hellbraunes Pulver; wenig löslich in Chloroform, gut in Dichlormethan. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (d, J = 6.8 Hz, 3H, ArCH(CH₃)₂), 1.24 (d, J = 6.8, 3H, ArCH(CH₃)₂), 2.10 (s, 3H, ArCH₃), 2.16 (s, 3H, N=CCH₃), 2.63 (sept. 1H, ArCH(CH₃)₂), 4.99-5.37 (m, 4H, Ar-H),

7.63 (m, 2H, 3,5-H), 8.13 (m, J = 9.0 Hz, 4H, 2,2', 6,6'-H), 8.43 (d, J = 9.2 Hz, 2H, 3', 5'-H).
 – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.3 (s, ArCH₃), 19.1 (s, N=CCH₃), 22.0 und 22.3 (2s,
 ArCH(CH₃)₂), 30.7 (s, ArCH(CH₃)₂), 81.5/82.8/97.2/103.4 (4s, CH₃C₆H₄CH(CH₃)₂), 123.6-
 124.8 (4s, C-3,5,2,6,3',5',2',6'), 148.9-155.3 (4s, C-1,4,1',4'), 169.9 (s, N=CCH₃), 174.1 (s,
 COO). – C₂₅H₂₅ClN₄O₄Ru · 1 1/2 H₂O (609.0): ber. C 49.31, H 4.63, N 9.20; gef. C 49.02, H
 4.47, N 9.14 %.

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

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

Beigebraunes Pulver; löslich in Chloroform, Dichlormethan. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.04 (t, J
 = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.46 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.48 (m, J = 7.7 und 7.3 Hz, 1H,
 N=CCH₂CH₃), 2.63 (m, J = 7.7 und 7.3 Hz, 1H, N=CCH₂CH₃), 7.17 (d, J = 8.7 Hz, 2H, 3,5-
 H), 7.95 (d, J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 8.01 (d, J = 9.2 Hz, 1H, Ar-H), 8.11 (m, 2H, Ar-H), 8.37
 (d, J = 9.0 Hz, 1H, Ar-H), 8.42 (d, J = 9.0 Hz, 1H, Ar-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.7 (s,
 C₅(CH₃)₅), 8.9 (s, N=CCH₂CH₃), 25.5 und 25.8 (2s, N=CCH₂CH₃), 85.9 (s, C₅(CH₃)₅), 123.6
 und 124.8 (2s, C-3,5,2,6,3',5',2',6'), 150.2 und 151.3 (2s, C-1,4,4',1'), 172.8 (s, C=N), COO
 wird nicht beobachtet. – C₂₆H₂₈ClIrN₄O₄ · ½ CHCl₃ (747.9): ber. C 42.55, H 3.84, N 7.49;
 gef. C 42.28, H 3.97, N 8.03 %.

6: Goldorangefarbene Nadeln aus Dichlormethan. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.20$ (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{ArCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.10 (s, 3H, ArCH_3), 2.66 (sept, $J = 6.8$ Hz, 1H, $\text{ArCH}(\text{CH}_3)_2$), 5.20 - 5.80 (m, 4H, Ar-H), 7.78 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.95 (m, 2H, 3,5-H), 8.13 (m, $J = 8.8$ Hz, 4H, 2,2',6,6'-H), 8.45 (m, 2H, 3',5'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.6$ (s, ArCH_3), 22.1 und 22.3 (2s, $\text{ArCH}(\text{CH}_3)_2$), 31.0 (s, $\text{ArCH}(\text{CH}_3)_2$), 81.2/81.6/82.1/83.1/98.7/104.0 (6s, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 123.0 (s, C-3,5), 123.7/124.6/124.8 (3s, C-2,2',3',5',6,6'), 149.2 (s, C-1), 152.0 (s, C-4), 153.0 (s, C-4'), 155.2 (s, C-1'), 164.9 (s, $\text{C}=\text{N}$), 170.8 (s, COO). – $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{Ru}$ (568.0): ber. C 50.75, H 4.08, N 9.86; gef. C 50.17, H 3.94, N 9.36 %.

$\text{o}-(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$]:

6 mmol (1.45 g) 4-(4'-Nitroazophenyl)anilin und 5 mmol (0.53 ml) Salicylaldehyd werden zusammen mit 3g Magnesiumsulfat in 50 ml trockenem Chloroform unter Rückfluß erhitzt. Nach 2 d filtriert man den Ansatz und entfernt das Lösungsmittel im Vak. Dabei fällt die freie Schiffbase aus. Die Fällung wird abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen und anschließend getrocknet. – Hellorangefarbenes Pulver, das nicht weiter gereinigt und für die Komplexbildung eingesetzt wurde. – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 1616$ ($\text{C}=\text{N}$), 1590, 1565 (νNO_2), 1521, 1488, 1342 (νNO_2), 861. – UV (CHCl_3): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 405 nm (4.30). – $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$ (346.3): ber. C 65.89, H 4.08, N 16.17; ber. C 62.62, H 4.17, N 15.0 %.

7: 0.6 mmol (207 mg) $\text{o}-(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$] werden in 20 ml Dichlormethan aufgenommen. Bei Zugabe von 0.65 mmol Natriummethanolat in Methanol verfärbt sich der Ansatz nach dunkelrot. Diese Farbe bleibt erhalten, nachdem 0.3 mmol (183 mg) $[\eta^6\text{-p-CymolRuCl}_2]_2$ zugefügt werden. Die Reaktion ist nach 3 h beendet. Man entfernt das Lösungsmittel im Vak. und chromatographiert an einer kurzen Säule mit Kieselgel als stationäre Phase (Laufmittel: THF). Das rote Eluat wird im Vak. vom Lösungsmittel befreit und getrocknet. – Rotes Pulver. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.14$ (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, $\text{ArCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, $\text{ArCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.17 (s, 3H, ArCH_3), 2.68 (sept, $J = 6.8$ Hz, 1H, $\text{ArCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.31 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H, Ar-H), 5.03 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H, Ar-H), 6.43 (m, $J = 7.6$ Hz, 2H, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}=\text{N}$), 7.00 (m, $J = 8.3$ Hz, 2H, 3,5-H), 7.18 (m, 2H, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}=\text{N}$), 7.80 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.91-8.13 (m, 4H, 2,2',6,6'-H), 8.42 (m, $J = 9.0$ Hz, 2H, 3',5'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.6$ (s, ArCH_3), 21.7 und 22.7 (2s, $\text{ArCH}(\text{CH}_3)_2$), 30.4 (s, $\text{ArCH}(\text{CH}_3)_2$), 80.2/83.3/86.6/98.3/101.6 (5s, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 114.4 (s, C-c(ortho)), 118.0 (s, C-e(para)), 122.8-124.9 (5s, C-3,5,2,2',3',5',6,6'), 128.2 (s, C-a), 135.4 (s, C-f), 135.9 (s, C-d),

1
2
3 148.8 (s, C-1), 150.6 (s, C-4), 155.5 (s, C-4'), 161.2 (s, C-1'), 164.1 (s, C-O), 165.6 (s, C=N).
4
5 – C₂₉H₂₇ClN₄O₃Ru (616.1): ber. C 56.53, H 4.42, N 9.09; ber. C 56.48, H 4.54, N 8.97 %.

6
7
8
9 **8**: 1.0 mmol (242 mg) 4-(4'-Nitroazophenyl)anilin, 1.0 mmol (214 mg) Ferrocenaldehyd,
10 3-4 g Magnesiumsulfat und 1 Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure werden in 10 ml trockenem
11 Chloroform unter Rückfluß erhitzt. Nach 3 h wird der Ansatz abgekühlt und filtriert, das rote
12 Filtrat eingeeengt und anschließend mit *n*-Pentan versetzt. Man trennt die Fällung ab und
13 trocknet im Vak. – Grauviolettes Pulver, in Chloroform zersetzlich. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ =
14 4.28 (s, 5H, C₅H₅Fe), 4.56 (m, 2H, C₅H₄Fe), 4.84 (m, 2H, C₅H₄Fe), 8.02 (d, J = 9.3 Hz, 4H,
15 Ar-H), 8.39 (d, J = 9.0 Hz, 4H, Ar-H), 8.44 (s, 1H, CH=N). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 69.7 (s,
16 C₅H₅Fe), 73.1 (s, C-C=N), 162.7 (s, CH=N). – C₂₃H₁₈FeN₄O₂ (438.2): ber. C 63.03, H 4.14,
17 N 12.78; gef. C 62.30, H 4.44, N 12.43 %.

18
19
20
21
22
23
24
25
26 *Allgemeine Synthesevorschrift für 9 – 16*

27
28 0.4 mmol (85 mg) 4,4'-Diaminoazobenzol, 0.8 mmol α-Ketocarbonsäure-Natriumsalz und
29 0.4 mmol chloridoverbrückter Metallkomplex (bzw. 0.8 mmol [η⁵-C₅(CH₃)₅]Co(CO)₂)
30 werden 16-18 h in 10 ml trockenem Methanol bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene
31 Schiffbasekomplex wird – wenn nicht anders angegeben – abgetrennt und mit Methanol und
32 schließlich Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet.

33
34
35
36
37
38
39 **9**: Man erhält **9** in Form grüner Nadeln durch Eindiffundieren von Petrolether in die
40 Chloroform-Lösung. – ¹H-NMR (CDCl₃ / [D₆] DMSO): δ = 1.44 (s, 15 H, C₅(CH₃)₅), 6.73 (d,
41 J = 8.7 Hz, 2H, 3',5'-H), 7.05-7.25 (m, 4H, 2,3,5,6-H), 7.72 (d, J = 8.8 Hz, 2H, 2',6'-H). –
42 C₃₀H₃₀CoIN₄O₂ (664.4): ber. C 54.23, H 4.55, N 8.43; gef. C 53.97, H 4.29, N 7.91 %.

43
44
45
46
47
48 **10** und **14**: Durch mehrmaliges Umfällen mit Petrolether aus Chloroform wird ein grünes,
49 kristallines Pulver erhalten. – IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3412 s, 3326 (s, N-H), 1657 (vs, br, C=N),
50 1599 s, 1572 (N=N), 1507 (s, C=C), 1398 m, 1374 (s, C-O), 1278 sh, 1239 m, 1221 (m, C-N),
51 844 (m, C-H). – FAB-MS, m/z: 1077.0 [M (**14**)], 949.1 [M-I], 645.2 [M (**10**)], 517.2 [M (**10**)-
52 I], 321.0 [C₅(CH₃)₅Co]. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.57 (t, J = 6.1 Hz, 6H, CH₂CH(CH₃)₂),
53 0.73 (t, J = 6.1 Hz, 6H, CH₂CH(CH₃)₂), 1.40 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 1.43
54 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 1.87 (m, J = 6.9 Hz, 2H, CH₂CH(CH₃)₂), 2.37 (m, 2H, CH₂CH(CH₃)₂),
55 2.63 (m, J = 6.1 Hz, 2H, CH₂CH(CH₃)₂), 6.80 (d, J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.88 (d, J = 8.6 Hz,
56 2H, Ar-H), 8.04 (d, J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.22 (d, J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H). – ¹³C-NMR

(CDCl₃): δ = 10.20/10.25 (2s, C₅(CH₃)₅), 22.5/23.1 (2s, CH₂CH(CH₃)₂), 27.4/27.5 (2s, CH₂CH(CH₃)₂), 40.6/40.7 (2s, CH₂CH(CH₃)₂), 114.7/125.5/150.5/151.7 (Ar-C).

10: C₂₈H₃₄CoIN₄O₂ (644.4): ber. C 52.19, H 5.32, N 8.69, Co 9.14 %;

14: C₄₄H₅₆Co₂I₂N₄O₄ (1076.6): ber. C 49.09, H 5.24, N 5.20, Co 10.94;
gef. C 49.78, H 5.26, N 7.15, Co 8.30 %.

11: Der mit Methanol gewaschene Festkörper wird mit viel Dichlormethan aufgenommen, Ungelöstes abgetrennt und anschließend die Lösung eingeengt. Beim Überschichten mit Diethylether fällt **11** als feines orangefarbenes Pulver aus. **11** löst sich als Hydrat im Gegensatz zur wasserfreien Form gut in den üblichen, chlorierten Kohlenwasserstoffen. – Stabil bis 280 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.54 (s, 30H, C₅(CH₃)₅), 7.77 (d, J = 8.6 Hz, 4H, 3,5,3',5'-H), 8.09 (d, 8.4 Hz, 4H, 2,6,2',6'-H), 8.25 (s, 2H, CH=N). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.7 (s, C₅(CH₃)₅), 86.3 (s, C₅(CH₃)₅). – C₃₆H₄₀Cl₂Ir₂N₄O₄ · H₂O (1066.1): ber. C 40.56, H 3.97, N 5.25; gef. C 40.07, H 4.27, N 5.21 %.

12: Der mit Methanol gewaschene Festkörper wird mit Dichlormethan aufgenommen, Ungelöstes abgetrennt und anschließend die Lösung eingeengt. Beim Überschichten mit Diethylether fällt **12** bei -20 °C als feines orangefarbenes Pulver aus. – ¹H-NMR ([D₆] DMSO/CDCl₃): δ = 0.85 (m, 6H, CH₂CH₃), 1.38 und 1.40 (2s, 30H, C₅(CH₃)₅). – C₄₀H₄₈Cl₂N₄O₄Rh₂ (925.5): ber. C 51.91, H 5.22, N 6.05; gef. C 51.65, H 4.60, N 6.57 %.

13: Der mit Methanol gewaschene Festkörper wird mit Dichlormethan extrahiert und die erhaltene Lösung im Vak. eingeengt. Dabei fällt **13** als feines orangefarbenes Pulver aus. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.81 (m, J = 7.2 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.04 (m, J = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.40 und 1.41 (2s, 30H, C₅(CH₃)₅), 2.42 (m, J = 7.5 Hz, 2H, N=CCH₂CH₃), 2.55 (m, J = 7.6 Hz, 2H, N=CCH₂CH₃). – ¹H-NMR ([D₆] DMSO): δ = 1.63 (s, 30H, C₅(CH₃)₅), 6.62 (d, J = 8.7 Hz, 4H, 3,5,3',5'-H), 7.52 (d, J = 8.7 Hz, 4H, 2,6,2',6'-H). – C₄₀H₄₈Cl₂Ir₂N₄O₄ (1104.2): ber. C 43.51, H 4.38, N 5.07; gef. C 40.85, H 4.38, N 5.06 %.

15. Der mit Methanol gewaschene Festkörper wird mit Dichlormethan aufgenommen und die erhaltene Lösung filtriert und eingeengt. Mit *n*-Pentan kann **15** als feines orangegelbes Pulver ausgefällt werden. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.47 und 1.48 (2s, 30H, C₅(CH₃)₅), 2.22 und 2.24 (2s, 6H, N=CCH₃). – C₃₈H₄₄Cl₂Ir₂N₄O₄ · 2H₂O (1112.2): ber. C 41.04, H 4.35, N 5.04; gef. C 40.28, H 4.30, N 5.08 %.

1
2
3 **16:** Der mit Methanol gewaschene Festkörper wird mit Chloroform aufgenommen, filtriert
4 und die erhaltene Lösung mit *n*-Hexan versetzt. Durch mehrmaliges Umfällen mit
5 Chloroform/*n*-Hexan bzw. *n*-Pentan kann **16** als feines, grünes Pulver ausgefällt werden.
6

7
8 Durch Waschen mit THF konnte die Analyse verbessert werden. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.86$
9 (t, $J = 7.6$ Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.42 und 1.44 (2s, 30H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.43 (m, $J = 7.5$ Hz, 2H,
10 $\text{N}=\text{CCH}_2\text{CH}_3$), 2.55 (m, $J = 7.5$ Hz, 2H, $\text{N}=\text{CCH}_2\text{CH}_3$), 6.78 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.87
11 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.04 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H). –
12 $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_4$ (1021.5): ber. C 47.03, H 4.74, N 5.48, Co 11.54; gef. C 47.35, H 4.78, N
13 6.24, Co 8.6 %.
14
15
16
17
18
19

20
21 Zum Vergleich sind im folgenden die NMR-Daten der freien Farbstoffe angegeben:

22 Disperse Orange 3(4-(4'-Nitrophenylazo)anilin). - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 6.53$ (s, 2H,
23 ArNH_2), 6.72 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, 3,5-H), 7.76 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, 2,6-H), 7.91 (d, $J = 8.6$ Hz,
24 2H, 2',6'-H), 8.36 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, 3',5'-H). - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO/ CDCl_3) [27]: $\delta = 5.24$
25 (s, 2H, ArNH_2), 6.77 (d, $J = 8.75$ Hz, 2H, 3,5-H), 7.82 (d, $J = 8.75$ Hz, 2H, 2,6-H), 7.91 (d, $J =$
26 9.0 Hz, 2H, 2',6'-H), 8.33 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 3',5'-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 113.6$ (C-
27 3,5), 122.4 (C-2,6), 125.0 und 126.6 (2s, C-2',3',5',6'), 143.2 (C-1), 146.8 (C-NH₂), 154.6
28 (C-NO₂), 156.4 (C-1'). – 4,4'-Diaminoazobenzol: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 5.73$ (s, 4H,
29 ArNH_2), 6.65 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, 3,5,3',5'-H), 7.56 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, 2,6,2',6'-H). – $^{13}\text{C-}$
30 NMR (CDCl_3): $\delta = 113.6$ (C-3,3',5,5'), 123.9 (C-2,2',6,6'), 143.3 (C-1,1'), 151.1 (C-NH₂).
31
32
33
34
35
36
37
38
39

40 *Dank*

41
42 Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Tab. 2. UV-VIS Spektroskopische Daten von **1 – 9, 11, 13,15, 16** sowie den freien Farbstoffliganden

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

Tab. 1. IR-Spektroskopische Daten [cm⁻¹] von **1-13**, **15**, **16** sowie den freien Farbstoff-Liganden (charakteristische Banden in KBr)

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

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

^{b)} In Polyethylen