

**Zur Koordinationschemie von  
Selenoharnstoffen, Selenosemicarbazonen  
und ihren Thioanaloga**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der  
Bergischen Universität Wuppertal

von Anja Mechthild Molter  
aus Eschwege

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20111004-163111-5

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20111004-163111-5>]

1. Referent: Professor Dr. Fabian Mohr  
2. Referent: Professor Dr. Wolfgang Weigand  
Eingereicht am: 31.03.2011  
Mündliche Prüfung (Disputation) am: 15.04.2011  
Druckjahr 2011

Dissertation an der Bergischen Universität Wuppertal  
Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften



Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 2008 bis April 2011 am Institut für Anorganische Chemie der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von Professor Dr. Fabian Mohr durchgeführt.



## ***DANKSAGUNG***

Mein besonderer Dank gilt Professor Dr. Fabian Mohr für die Vergabe des Themas und die ausgezeichneten Bedingungen, unter denen ich diese Dissertation anfertigen konnte. Seine Freude an dieser Chemie, seine fachlichen Ideen und Unterstützung hatten eine stark motivierende Wirkung.

Für die Übernahme des Koreferates danke ich Professor Dr. Wolfgang Weigand von der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Meine Kolleginnen Nadine Meyer und Esther Schuh haben mir stets zur Seite gestanden und waren immer bereit, wissenschaftliche Diskussionen zu führen. Ich danke für die angenehme Atmosphäre. Sie und mein ehemaliger Studienkollege Thomas Glöge haben Korrektur gelesen.

Die Studenten Timo Porsch, Daniel Gallenkamp, Henning Weiß, Martina Ostermann, Bernd Mell, Felix Fuge und Michelle Sternberg haben für drei bis sechs Monate Labor und Büro mit mir geteilt. Studierende des Fortgeschrittenenpraktikums der Anorganischen Chemie haben für Nachschub der Thio- und Selenoamidvorstufen gesorgt.

Ohne die produktive Zusammenarbeit mit zahlreichen Kooperationspartnern würden dieser Arbeit interessante Aspekte fehlen. Professor Dr. Peter Chiba von der Medizinischen Universität Wien sorgte für die Durchführung der biologischen *in vitro* Studien ausgewählter Thio- und Selenosemicarbazonatogoldkomplexe bezüglich Malaria. Von Dr. Brigitte Kircher und ihren Mitarbeitern an der Medizinischen Universität Innsbruck flossen *in vitro* Studien gegen Krebs von Seleno- und Thioureatokkomplexe der Metalle Gold, Palladium und Ruthenium in diese Arbeit ein. Die Zinnchalokogenosemicarbazonatokomplexe wurden von Professor Dr. Rainer Pöttgen und Dipl.-Chem. Thorsten Langer von der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster mit Mößbauerspektroskopie untersucht. Ihre biologische Aktivität gegen Tumorzellen wurde von Dr. Reinhard Paschke, Dr. Goran N. Kaluderović und Harish Kommera vom An-Institut der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (BioSolutions Halle GmbH) festgestellt. Dr. Eckhard Bill vom Max-Planck-Institut der Bioanorganischen Chemie in Mülheim an der Ruhr nahmen EPR-Spektren einer Vanadiumselenosemicarbazonatoverbindung auf. Professor Dr. Christian W. Lehmann vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung nahm EDX- und elektronenmikroskopische Messungen der behandelten Indiumbromidspezies vor, vermaß mit Jörg Rust röntgendiffraktometrisch einige besonders kleine Kristalle und half bei der Aufklärung manch komplizierter Molekülstruktur.

Alle Mitarbeiter der Anorganischen Chemie Wuppertal waren stets zu fachlichen Gesprächen bereit. Professor Dr. Reint Eujen stand beim Messen spezieller NMR-Spektren und deren Aufklärung mit Rat und Tat zur Seite. Privatdozent Dr. Eduard Bernhard und Dr. Waldemar Wiebe halfen beim Verständnis russischer Artikel. Friedbert Lücker erklärte mir die Aufnahme der Far-IR-Spektren, Dr. Jane Hübner übernahm DSC- und TGA-Messungen. Andreas

Siebert und Ilka Polanz führten die NMR-spektroskopischen Messungen durch, Ralf Radon bewältigte die zahlreichen Elementaranalysen, von denen vier Proben durch Elementar Applicationlab gemessen wurden. Ihre Kollegen Melanie Dausend und Jürgen Dönecke führten die massenspektrometrischen Analysen durch. Erwin Petrauskas sorgte für die Laborgeschäftschaften. Marion Litz kümmerte sich darum, dass formell alles seinen Gang nahm.

Ich danke allen herzlich, jeder hat mich in anderer Weise unterstützt. Ohne euch alle wäre die Arbeit eine andere.

Nicht zuletzt danke ich der Retorte Aurubis Group für eine Spende elementaren Selens, der GDCh und dem DAAD für Reisestipendien und der Bergischen Universität Wuppertal für ein Promotionsabschlussstipendium.

Mein besonderer Dank gilt meinen Freunden und meiner Familie. Vor allem danke ich meinen Eltern, die mir diesen Ausbildungsweg ermöglichten und mich darin unterstützten, ihn zu gehen.



# *Inhaltsverzeichnis*

DANKSAGUNG .....	VII
ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....	XIII
TABELLENVERZEICHNIS .....	XVII
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....	XIX
VORVERÖFFENTLICHUNGEN VON TEILERGEBNISSEN DIESER ARBEIT .....	XXIII
ZUSAMMENFASSUNG .....	XXV
ABSTRACT .....	XXVII
1 Einleitung.....	1
1.1 Die Bedeutung des Selens .....	1
1.1.1 Kurze Geschichte der Selenchemie .....	1
1.1.2 Einblick in die Schwefelchemie .....	2
1.1.3 Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Elemente Selen und Schwefel.....	3
1.2 Thio- und Selenoamidderivate und ihre Komplexe.....	4
1.2.1 Gemeinsamkeiten der Chalkogenoamidderivate bei Isomerie und Zähigkeit.....	4
1.2.2 Gegenüberstellung von Komplexen mit Schwefel- und Selenliganden .....	5
1.3 Biologische Aspekte.....	9
1.3.1 Methoden zur Ermittlung von Molekülstruktur-Wirksamkeits-Beziehungen.....	9
1.3.2 Krebserkrankungen .....	9
1.3.3 Malaria.....	10
1.3.4 Biologische Aspekte der Thio- und Selenoamidderivate.....	11
1.4 Zielsetzung.....	13
2 Diskussion und Ergebnisse der Seleno- und Thioharnstoffderivate .....	15
2.1 N,N-Diethyl-N'-benzoylharnstoffe des Selen und Schwefels .....	15
2.1.1 Literaturüberblick.....	15
2.1.2 Synthese .....	15
2.1.3 Charakterisierung .....	16
2.1.4 Metallkomplexe der Thio- und Selenoureate .....	18
2.2 Goldkomplexe der Thio- und Selenoureate .....	20
2.2.1 Literaturüberblick.....	20
2.2.2 Synthese .....	21
2.2.3 Charakterisierung .....	22
2.3 Palladium- und Platinkomplexe der Thio- und Selenoureate .....	27

2.3.1	Literaturüberblick .....	27
2.3.2	Synthese .....	28
2.3.3	Charakterisierung .....	28
2.4	Rutheniumkomplexe der Thio- und Selenoureate .....	35
2.4.1	Literaturüberblick .....	35
2.4.2	Synthese .....	35
2.4.3	Charakterisierung .....	36
2.5	Galliumkomplex eines Selenoureats .....	39
2.5.1	Synthese .....	39
2.5.2	Charakterisierung .....	39
2.6	In vivo Studien ausgewählter Gold-, Palladium- und Rutheniumkomplexe gegen Krebs .....	42
3	Diskussion und Ergebnisse der Seleno- und Thiosemicarbazonderivate .....	49
3.1	Pyridylsubstituierte Thio- und Selenosemicarbazone .....	49
3.1.1	Literaturüberblick .....	49
3.1.2	Synthese .....	49
3.1.3	Charakterisierung .....	50
3.1.4	Metallkomplexe der Thio- und Selenosemicarbazone .....	55
3.2	Goldkomplexe der Thio- und Selenosemicarbazone .....	56
3.2.1	Literaturüberblick .....	56
3.2.2	Synthese .....	57
3.2.3	Charakterisierung .....	58
3.3	Palladium- und Platinkomplexe der Selenosemicarbazone .....	63
3.3.1	Literaturüberblick .....	63
3.3.2	Synthese .....	64
3.3.3	Charakterisierung .....	65
3.4	Vanadiumkomplexe der Thio- und Selenosemicarbazone .....	71
3.4.1	Literaturübersicht .....	71
3.4.2	Synthese .....	72
3.4.3	Charakterisierung .....	72
3.5	Indium-, Antimon- und Bismutkomplexe der Thio- und Selenosemicarbazonderivate .....	76
3.5.1	Literaturüberblick .....	76
3.5.2	Synthese .....	76
3.5.3	Charakterisierung .....	77
3.5.4	Thermische Untersuchung der Indiumkomplexe .....	81

3.6	Zinnkomplexe der Thio- und Selenosemicarbazonate .....	82
3.6.1	Literaturüberblick .....	82
3.6.2	Synthese .....	82
3.6.3	Charakterisierung .....	83
3.6.4	<sup>119</sup> Sn-Mößbauerspektroskopie .....	90
3.7	In vitro Studien ausgewählter Substanzen gegen Krebs bzw. Malaria .....	94
3.7.1	Die Wirksamkeit von Goldchalkogenosemicarbazonatokomplexen gegen Malaria.....	94
3.7.2	Die Wirksamkeit von Zinnchalkogenosemicarbazonatokomplexen gegen Krebs.....	95
4	Vergleich aller vorgestellten Seleno- und Thioamidverbindungen .....	97
4.1	Überblick und Synthese .....	97
4.2	Spektroskopische Charakterisierung .....	98
4.3	Strukturelle Merkmale .....	100
4.4	Die biologische Aktivität ausgewählter Chalkogenoamidkomplexe .....	104
5	Experimentelles .....	107
5.1	Arbeitstechniken und Chemikalien .....	107
5.2	Analytik und Spektroskopie .....	107
5.2.1	Kernresonanzspektroskopie (NMR) .....	107
5.2.2	Schwingungsspektroskopie .....	108
5.2.3	Elementaranalyse .....	108
5.2.4	Thermogravimetrische und Differenzialthermoanalysen (TGA und DSC).....	108
5.2.5	<sup>119</sup> Sn-Mößbauerspektroskopie .....	108
5.2.6	Massenspektrometrie (MS).....	109
5.2.7	Röntgenkristallographie .....	109
5.2.8	Messungen der magnetischen Suszeptibilität – SQUID und EPR-Spektroskopie.....	110
5.3	Biologische Studien .....	110
5.3.1	Wirksamkeit von Goldphosphankomplexen gegen Malaria .....	110
5.3.2	Wirksamkeit von Zinnkomplexen gegen Tumore.....	110
5.3.3	Wirksamkeit von Gold-, Palladium- und Rutheniumkomplexen gegen Tumore.....	111
5.4	Synthesvorschriften und charakteristische Daten der Seleno- und Thioharnstoffderivate .....	112
5.4.1	Benennung einiger <sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Signale der Thio- und Selenoharnstoffderivate.....	112
5.4.2	Nitrosubstituierter N,N-Diethyl-N'-benzoylselenoharnstoff.....	112
5.4.3	Goldkomplexe der Thio- und Selenoureate .....	113
5.4.4	Palladium- und Platinkomplexe der Seleno- und Thioureate .....	125

5.4.5	Rutheniumkomplexe der Thio- und Selenoureate .....	129
5.4.6	Galliumkomplex eines Selenoureates .....	130
5.5	Synthesevorschriften und charakteristische Daten der Seleno- und Thiosemicarbazonderivate .....	132
5.5.1	Benennung einiger $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Thio- und Selenosemicarbazonatoderivate .....	132
5.5.2	Pyridylsubstituierte Thio- und Selenosemicarbazone .....	132
5.5.3	Goldkomplexes der Seleno- und Thiosemicarbazonate .....	133
5.5.4	Palladium- und Platinkomplexe der Selenosemicarbazonate .....	147
5.5.5	Vanadiumkomplexe eines Selenosemicarbazonates .....	149
5.5.6	Antimon-, Bismut- und Indiumkomplexe der Seleno- und Thiosemicarbazonate .....	150
5.5.7	Zinnkomplexe der Seleno- und Thiosemicarbazonate .....	152
6	Literaturverzeichnis .....	155
7	Kristallographische Daten .....	165
7.1	Seleno- und Thioharnstoffderivate .....	165
7.2	Seleno- und Thiosemicarbazonderivate .....	170

# ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1.1.1. L-Selenomethionin, L-Selenocystein, Selenaldin und Ethylselenol .....	2
Abbildung 1.2.1. Mögliche Tautomerie im Grundstrukturelement NH-CE bzw. NC-EH (E: S, Se) .....	4
Abbildung 1.2.2. Koordinationsmöglichkeiten des Grundstrukturelementes NCE an ein Metallatom. .	4
Abbildung 1.2.3. Grundstruktur und anionische Grenzstrukturen unterschiedlich substituierter Chalkogenoamide und ihrer potentiellen Zähigkeit nach Deprotonierung. ....	5
Abbildung 1.2.4. In dieser Arbeit vorherrschende Grundstrukturen der Seleno- und Thiosemicarbazonatokomplexe bzw. Seleno- und Thioureatokomplexe .....	7
Abbildung 1.3.1. Das Krebsmedikament Cisplatin und ein Auszug einer Statistik über die weltweiten Neuerkrankungen an und Todesfälle durch Krebs im Jahr 2008 .....	10
Abbildung 1.3.2. Das Malariamedikament Chloroquin und die Anophelesmücke .....	11
Abbildung 1.3.3. Ausgewählte Thiamide, schwefelhaltige Thyreostatika .....	12
Abbildung 1.4.1. Prinzip der Komplexsynthese aus Metallverbindung und deprotonierten Thio- und Selenosemicarbazonen bzw. Thio- und Selenoharnstoffen .....	13
Abbildung 2.1.1. Synthese der Thio- und Selenoharnstoffe HSI, HSII, HSeI und HSeII .....	16
Abbildung 2.1.2. Olex2-Illustration der Molekülstruktur von HSeII .....	17
Abbildung 2.1.3. Die Synthese von Komplexen mit Thio- und Selenoureatoliganden und deren mögliche Bindungsmodi am Metall .....	19
Abbildung 2.2.1. Bildung der Seleno- und Thioureatogoldphosphankomplexe .....	21
Abbildung 2.2.2. Olex2-Illustration der Molekülstruktur von $[\text{Au}_2(\text{SeII})_2(\mu\text{-dppf})]$ .....	24
Abbildung 2.2.3. Goldchloridkomplexe mit camphanyl- bzw. benzoylsubstituierten protonierten Thioharnstoffliganden .....	25
Abbildung 2.2.4. Beispiel eines Triphenylphosphangoldkomplexes mit Thioureatoligand .....	26
Abbildung 2.3.1. Literaturbekannte homoleptische Palladiumselenoureatokomplexe .....	27
Abbildung 2.3.2. Reaktion von HSII und HSeII mit einem Palladium- oder Platinsalz zum Komplex	28
Abbildung 2.3.3. Olex2-Illustration der Molekülstrukturen von den Kationen $[\text{Pd}(\text{SeII})(\text{Bu}_2\text{bipy})]^+$ und $[\text{Pd}(\text{SII})(\text{Bu}_2\text{bipy})]^+$ .....	29
Abbildung 2.3.4. Olex2-Illustration der Molekülstrukturen von den Kationen $[\text{Pd}(\text{SeII})(1,10\text{-phen})]^+$ und $[\text{Pd}(\text{SII})(1,10\text{-phen})]^+$ .....	30
Abbildung 2.3.5. Olex2-Illustration der Molekülstrukturen von den Kationen $[\text{Pd}(\text{SeII})(\text{PPh}_3)_2]^+$ und $[\text{Pd}(\text{SII})(\text{PPh}_3)_2]^+$ .....	31
Abbildung 2.3.6. Olex2-Illustration von der Molekülstruktur des Kations $[\text{Pt}(\text{SII})(\text{PPh}_3)_2]^+$ .....	31
Abbildung 2.3.7. Olex2-Illustration von den Molekülstrukturen der Kationen $[\text{Pt}(\text{SeII})(\text{Bu}_2\text{bipy})]^+$ und $[\text{Pt}(\text{SII})(\text{Bu}_2\text{bipy})]^+$ .....	33
Abbildung 2.4.1. Homoleptischer Rutheniumkomplex mit drei Thioureatoliganden .....	35
Abbildung 2.4.2. Die Synthese der Rutheniumchalkogenoureatokomplexe .....	36
Abbildung 2.4.3. Olex2-Illustration der Molekülstrukturen der Kationen $[\text{Ru}(\text{SeII})(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cym})]^+$ und $[\text{Ru}(\text{SeII})(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cym})]^+$ .....	37
Abbildung 2.5.1. Amidspaltung des Selenoharnstoffs und Esterbildung .....	39
Abbildung 2.5.2. Olex2-Illustration der Molekülstruktur von $[\text{Ga}(\text{SeII})_2\text{Cl}]$ .....	40
Abbildung 2.6.1. Thio- und Selenoharnstoffe sowie ihre Gold-, Ruthenium- und Palladiumderivate, deren Wirkung gegen verschiedene Tumorzelllinien in vitro untersucht wurde. 42	42

Abbildung 2.6.2. Viabilität und Proliferation der Zelllinien MDA-MB231 und MCF-7 des Mammakarzinoms.....	43
Abbildung 2.6.3. Apoptoseinduktion der Zelllinien MDA-MB231 und MCF-7 des Mammakarzinoms.....	44
Abbildung 2.6.4. Viabilität, Proliferation und Apoptose der Zelllinie A2780 eines Ovarialkarzinoms	45
Abbildung 2.6.5. Viabilität und Proliferation der Zelllinien HL60, K562 und SUP-B15.....	46
Abbildung 2.6.6. Apoptose der Zelllinien HL60, K562 und SUP-B15 von Leukämie.....	47
Abbildung 3.1.1. Synthese von Thio- und Selenosemicarbazonen .....	50
Abbildung 3.1.2. Schema der <i>E</i> -, <i>Z</i> - und <i>EZ</i> -Isomere der Thio- und Selenosemicarbazone.....	50
Abbildung 3.1.3. Semi- und Thiosemicarbazone mit vollständig substituierter Aminfunktion.....	52
Abbildung 3.1.4. Olex2-Illustration der Molekülstrukturen von HSe2 und HS2.....	53
Abbildung 3.1.5. Syntheschema von Komplexen mit Thio- und Selenosemicarbazonatoliganden und deren mögliche Bindungsmodi. ....	55
Abbildung 3.2.1. Goldkomplexe mit neutralen, protonierten Thiosemicarbazonen, die einzähnig an das Goldatom koordinieren .....	56
Abbildung 3.2.2. Synthese der Seleno- und Thiosemicarbazonatogoldphosphankomplexe.....	57
Abbildung 3.2.3. Olex2-Illustration der Molekülstrukturen von den Goldkomplexen [Au(S2)(PPh <sub>3</sub> )] und [Au <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (μ-dppf)]. .....	60
Abbildung 3.2.4. Olex2-Illustration von Molekülstrukturen der Goldkomplexe [Au <sub>2</sub> (S <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (μ-dppb)] und [Au <sub>2</sub> (Se1) <sub>2</sub> (μ-dppf)] .....	61
Abbildung 3.3.1. Literaturbekannte Komplexe mit phosphanverbrückten cyclometallierten Palladiumthiosemicarbazonatospezies.....	63
Abbildung 3.3.2. Palladium- und Platinkomplexe mit Selenosemicarbazonatoliganden mit Pyridyl- bzw. Chinolinresten .....	64
Abbildung 3.3.3. Reaktion von [Pd(μ-dppe)(OTf) <sub>2</sub> ] mit einem deprotonierten Selenosemicarbazon..	64
Abbildung 3.3.4. Beobachtete Reaktion zwischen Selenosemicarbazon und Palladiumkomplex sowie der alternative Syntheseweg, um das dppe-verbrückte Produkt herzustellen .....	65
Abbildung 3.3.5. Platinkomplex mit einem <i>N,N,S</i> -tridentaten und einem <i>S</i> -monodentaten Thiosemicarbazonatoligand .....	66
Abbildung 3.3.6. Olex2-Illustration von den Molekülstrukturen der Komplexe [Pd(Se1)Cl] und [Pd(Se2)Cl]. .....	67
Abbildung 3.3.7. Olex2-Illustration von den Molekülstrukturen der Kationen [Pd <sub>2</sub> (Se1) <sub>2</sub> (μ-dppe)] <sup>2+</sup> und [Pd <sub>2</sub> (Se2) <sub>2</sub> (μ-dppe)] <sup>2+</sup> .....	67
Abbildung 3.3.8. Olex2-Illustration von den Molekülstrukturen des Kations [Pt <sub>2</sub> (Se2) <sub>2</sub> (μ-dppe)] <sup>2+</sup> ...	68
Abbildung 3.4.1. Vanadiumkomplexe dianionischer Selenosemicarbazoneate mit Salicylaldehy- bzw. Brenztraubensäurensubstituenten.....	71
Abbildung 3.4.2. Reaktion des [VO(acac) <sub>2</sub> ] mit HSe2 über den Vanadium(IV)komplex [VO(Se2)acac] zum Dioxovanadium(V)komplexes [VO <sub>2</sub> (Se2)] .....	72
Abbildung 3.4.3. EPR-Spektrum von [VO(acac)(Se2)] .....	73
Abbildung 3.4.4. Olex2-Illustration der Molekülstruktur des Oxovanadium(IV)komplexes [VO(acac)(Se2)].....	73
Abbildung 3.4.5. Olex2-Illustration der Molekülstruktur des Dioxovanadium(V)komplexes [VO <sub>2</sub> (Se2)].....	74
Abbildung 3.5.1. Synthese der Antimon-, Bismut- und Indiumkomplexe.....	76

Abbildung 3.5.2. Olex2-Illustration der Molekülstrukturen der Antimonkomplexe [Sb(Se2)Cl] und [Sb(Se2)Cl] .....	77
Abbildung 3.5.3. Olex2-Illustration der Molekülstrukturen der Indiumkomplexe [In(Se2)Br <sub>2</sub> ] in Dimerenform und [In(Se2)Br <sub>2</sub> (MeOH)] .....	77
Abbildung 3.6.1. Reaktion des <i>EZ</i> -Isomers zum sechsbindigen Zinnkomplex unter Abspaltung eines Protons .....	82
Abbildung 3.6.2. Umsetzung von HSe1 mit [SnMe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] und von HSe2 mit [SnPh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ].....	82
Abbildung 3.6.3. Bekannte Zinnbis(semicarbazonato)verbindungen mit [SnMe <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> Gegenion.....	83
Abbildung 3.6.4. Olex2-Illustration von den Molekülstrukturen der Zinnkomplexe [Sn(Se2)Cl <sub>3</sub> ], [Sn(S2)Cl <sub>3</sub> ], [Sn(Se1)Cl <sub>3</sub> ] und [Sn(Se2) <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Cl].....	86
Abbildung 3.6.5. Olex2-Illustration von den Molekülstrukturen der Zinnkomplexe [Sn(Se1)Me <sub>2</sub> ][SnMe <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ] <sub>1/2</sub> und [Sn(Se1)PhCl <sub>2</sub> ].....	87
Abbildung 3.6.6 <sup>119</sup> Sn-Mößbauerspektren der untersuchten Zinnverbindungen [Sn(Se1)Cl <sub>3</sub> ], [Sn(Se2)Cl <sub>3</sub> ], [Sn(S2)Cl <sub>3</sub> ], [Sn(Se2)PhCl <sub>2</sub> ], [Sn(Se1)Me <sub>2</sub> Cl], [Sn(Se2)Me <sub>2</sub> Cl], [Sn(Se1) <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Cl] und [Sn(Se1) <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Cl].....	90
Abbildung 4.3.1. Substitutionsreaktion, welche die Grundlage aller durchgeführten Synthesen dieser Arbeit bildet, und die beobachteten Bindungsmodi.....	97
Abbildung 4.3.2. Übersicht der <sup>13</sup> C-NMR-Signale von HSI, HSII, HSeI, HSeII, der <i>EZ</i> -Isomere von HS1, HSe1, HS2 und HSe2, der Übergangs- und Hauptgruppenmetallverbindungen.....	98
Abbildung 4.3.3. Übersicht der <sup>77</sup> Se-NMR-Signale der Selenoharnstoffe, -semicarbazone und der entsprechenden Übergangs- und Hauptgruppenmetallverbindungen .....	99
Abbildung 4.3.4. Qualitative Darstellung der (E)C-N(N/CO)-Bindungslängen der Chalkogenoharnstoffe HSI, HSeII, der Chalkogenosemicarbazone HS1, HSe1, HS2 und HSe2, sowie der Übergangs- und Hauptgruppenmetallverbindungen	100
Abbildung 4.3.5. Qualitative Darstellung der C-E-Bindungslängen der Chalkogenoharnstoffe HSI, HSeII, der Chalkogenosemicarbazone HS1, HSe1, HS2 und HSe2 sowie der Übergangs- und Hauptgruppenmetallverbindungen .....	101
Abbildung 4.3.6. Qualitative Darstellung der M-E-Bindungslängen der Übergangs- und Hauptgruppenmetallverbindungen.....	102
Abbildung 4.3.7. Qualitative Darstellung der C-E-M-Winkel der Übergangs- und Hauptgruppenmetallverbindungen .....	103
Abbildung 4.3.8. Die Zähigkeit der Liganden und Sterik verschiedener CEM-Winkel exemplarisch dargestellt an einigen Metallverbindungen .....	104
Abbildung 5.4.1. Illustration der Protonen- bzw. Kohlenstoffatombenennung in den Molekülstrukturen der Chalkogenoharnstoffe und ihrer Derivate.....	112
Abbildung 5.5.1. Illustration der Protonen- bzw. Kohlenstoffatombenennung in den Molekülstrukturen der Chalkogenosemicarbazone und ihrer Derivate .....	132





# TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1.1.1. Gegenüberstellung charakteristischer Daten und Eigenschaften der Elemente Schwefel und Selen.....	3
Tabelle 1.2.1. Auflistung der Elemente, zu denen entsprechende Thio- und Selenosemicarbazonato- bzw. Thio- und Selenoureatokomplexe veröffentlicht sind. ....	6
Tabelle 2.1.1. Signifikante NMR-Daten der Seleno- und Thioharnstoffe.....	17
Tabelle 2.1.2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Harnstoffe HSI und HSeII. ....	18
Tabelle 2.2.1. Auflistung der eingesetzten Phosphangoldchloride .....	20
Tabelle 2.2.2. <sup>31</sup> P-NMR-Signale der Phosphangoldchloride sowie der Thio- und Selenoureatogoldphosphankomplexe.....	22
Tabelle 2.2.3. Signifikante <sup>13</sup> C- und <sup>77</sup> Se-NMR-Signale der Thio- und Selenoharnstoffe und ihrer Thio- bzw. Selenoureatogoldphosphankomplexe .....	23
Tabelle 2.2.4. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Komplexes [Au <sub>2</sub> (SeII) <sub>2</sub> (μ-dppf)].....	25
Tabelle 2.3.1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der sechs erhaltenen Palladiumchalkogenoureatokomplexe vom Typ [Pd(E)L <sub>2</sub> ].....	32
Tabelle 2.3.2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Platinchalkogenoureatokomplexe [Pt(SII)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> , [Pt(SeII)(‘Bu <sub>2</sub> bipy)]PF <sub>6</sub> und [Pt(SII)(‘Bu <sub>2</sub> bipy)]PF <sub>6</sub> .....	34
Tabelle 2.4.1. Signifikante NMR-Daten der Rutheniumkomplexe. ....	37
Tabelle 2.4.2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Rutheniumkomplexe.....	38
Tabelle 2.5.1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Galliumkomplexes [Ga(SeII) <sub>2</sub> Cl].....	41
Tabelle 3.1.1. Signifikante NMR-Daten der Thio- und Selenosemicarbazone .....	51
Tabelle 3.1.2. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Thio- und Selenosemicarbazone HS1, HSe1, HS2 und HSe2.....	54
Tabelle 3.2.1. <sup>31</sup> P-NMR-Signale einer Auswahl von Phosphangoldchloriden und der abgeleiteten Goldphosphankomplexen des Typs [Au(P)(L)] bzw. [Au <sub>2</sub> (P-P)(L) <sub>2</sub> ].....	58
Tabelle 3.2.2. Signifikante <sup>13</sup> C- und <sup>77</sup> Se-NMR-Signale der Thio- und Selenosemicarbazone und ihrer Goldphosphankomplexe des Typs [Au(P)(L)] bzw. [Au <sub>2</sub> (P-P)(L) <sub>2</sub> ] mit .....	59
Tabelle 3.2.3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Goldphosphankomplexe [Au(S2)(PPh <sub>3</sub> )], [Au <sub>2</sub> (S2) <sub>2</sub> (μ-dppf)], [Au <sub>2</sub> (S3) <sub>2</sub> (μ-dppb)] und [Au <sub>2</sub> (Se1) <sub>2</sub> (μ-dppf)].....	62
Tabelle 3.3.1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Selenosemicarbazonatokomplexe [Pd(Se1)Cl], [Pd(Se2)Cl], [Pd <sub>2</sub> (Se1) <sub>2</sub> (μ-dppe)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> und [Pd <sub>2</sub> (Se2) <sub>2</sub> (μ-dppe)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> sowie [Pt <sub>2</sub> (Se2) <sub>2</sub> (μ-dppe)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	69
Tabelle 3.4.1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Selenosemicarbazonovanadiumkomplexe [VO <sub>2</sub> (Se2)] und [VO(acac)(Se2)] ..	73
Tabelle 3.5.1. Signifikante <sup>13</sup> C-NMR-Daten der schwefel- bzw. selengebunden Kohlenstoffatome der Indium-, Antimon- und Bismutsemicarbazonatokomplexe. ....	76
Tabelle 3.5.2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Thio- und Selenosemicarbazonatokomplexe [Sb(S2)Cl <sub>2</sub> ], [Sb(Se2)Cl <sub>2</sub> ], [In(S2)Br <sub>2</sub> (MeOH)] und [In(Se2)Br <sub>2</sub> ].....	78
Tabelle 3.6.1. Signifikante NMR- Daten der Zinnkomplexe. ....	85
Tabelle 3.6.2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Thio- und Selenosemicarbazonatozinnkomplexe. ....	88

Tabelle 3.6.3. Fitting Parameter der bei 78 K aufgenommenen $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauermessungen der Verbindungen $[\text{Sn}(\text{Se1})\text{Cl}_3]$ , $[\text{Sn}(\text{Se2})\text{Cl}_3]$ , $[\text{Sn}(\text{S2})\text{Cl}_3]$ , $[\text{Sn}(\text{Se2})\text{PhCl}_2]$ , $[\text{Sn}(\text{Se1})\text{Me}_2\text{Cl}]$ , $[\text{Sn}(\text{Se2})\text{Me}_2\text{Cl}]$ , $[\text{Sn}(\text{Se1})^t\text{Bu}_2\text{Cl}]$ und $[\text{Sn}(\text{Se1})^n\text{Bu}_2\text{Cl}]$ . ....	91
Tabelle 3.7.1. $\text{IC}_{50}$ -Werte ausgewählter Goldkomplexe des Typs $[\text{Au}(\text{L})(\text{PPh}_3)]$ mit L: S1, Se1, S2, Se2, sowie der Vergleichssubstanz Chloroquin bezüglich des 3D7-Stammes. ...	93
Tabelle 3.7.2. Zusammenfassung der $\text{IC}_{50}$ -Werte ausgewählter Zinnkomplexe sowie relevanter Vergleichssubstanzen bezüglich der Zelllinien drei verschiedener Karzinome.....	94

## ***ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS***

AACVD	<i>Aerosol-assisted chemical vapor deposition</i>
acac	Acetylacetonat
BM	Bohrsches Magneteton
<sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> bipy	2, 2'-Di( <i>tertiär</i> -butyl)bipyridin
br.	<i>broad</i>
CCD	<i>charged coupled device</i>
Centroid	künstliches Atom in berechneter Lage, meist in der Mitte eines Ringes
cym	Cymol
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
dppe	Bis(diphenylphosphino)ethan
dppee	Bis(diphenylphosphino)ethylen
dppp	Bis(diphenylphosphino)propan
dppb	Bis(diphenylphosphino)butan
dppf	Bis(diphenylphosphino)ferrocen
δ	Chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie), Isomerieverschiebung (Mößbauerspektroskopie)
ΔE <sub>Q</sub>	elektrische Quadrupolaufspaltung
<i>Γ</i>	experimentelle Linienbreite
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
dd	Dubletts vom Dublett (Pseudoquartett)
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	<i>deoxyribonucleic acid</i>
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
EDX	<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
ELISA	<i>enzyme linked immunosorbent assay</i>
EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i> , vgl. ESR
ESCA	<i>electron spectroscopy for chemical analysis</i>
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
far-IR	fernes Infrarot
η <sup>6</sup>	Haptizität, hier: hapto sechs gebunden
HPLC	<i>high-pressure liquid chromatography</i>
HR-ESI-MS	<i>high resolution electrospray ionisation mass spectrometry</i>

HSAB	<i>hard and soft acids and bases</i> , Konzept nach Pearson
Hz	Hertz
<i>i</i>	ipso
IC <sub>50</sub>	Inhibitorische Konzentration: Substanzmenge, die benötigt wird, um einen bestimmten biologischen Prozess in einer Zellkultur zu verhindern. Aus Definitionsgründen wird dieser Wert durch zwei geteilt, da die Zahl 50 für 50% steht
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
<i>J</i>	Kopplungskonstante
$\lambda$	Wellenlänge
m	Multiplett (NMR-Spektroskopie); middle, mittel (IR-Spektroskopie)
<i>m</i>	meta
M	Metall
<i>m/z</i>	Masse-pro-Ladungsverhältnis
Me	Methyl
MeOH	Methanol
1,10-Me <sub>2</sub> phen	Dimethyl-1,10-phenanthrolin
MHz	Megahertz
$\mu$ L	Mikroliter
$\mu$ M	mikromolar
MS	Massenspektrometrie
<sup>n</sup> Bu	normale Butylgruppe
nM	nanomolar
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
$\mu$	Kennzeichnung eines Brückenliganden
<i>o</i>	ortho
OAc	Acetat
OTf	Trifluormethansulfonyl, CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> -Rest
<i>p</i>	para
PEG-400	Polyethylenglykol mit einer mittleren molaren Masse von 400 g/mol
Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin
ppm	parts per million
PTA	1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan
py	Pyridyl
q	Quartett
quin	Quintett

s	Singulett (NMR-Spektroskopie); <i>strong</i> (IR-Spektroskopie)
sept	Septett
SQUID	<i>superconducting quantum interference device</i>
t	Triplett
<i>t</i>	tertiär
T	Tesla
TGA	Thermogravimetrische Analyse
w	<i>weak</i>



# ***VORVERÖFFENTLICHUNGEN VON TEILERGEBNISSEN DIESER ARBEIT***

## ***Publikationen***

A. Molter, F. Mohr

„Indium(III), antimony(III) and bismuth(III) dihalide complexes with tridentate, anionic thio- and selenosemicarbazonato ligands”,

*Dalton Trans.* **2011**, 40, 3754-3758

A. Molter, J. Rust, C. W. Lehmann, F. Mohr

„Synthesis and structural studies of some selenoureas and their metal complexes“

*ARKIVOC* **2011**, (vi), 10-17

P. Bippus, A. Molter, D. Müller, F. Mohr

„Cyclohexanone selenosemicarbazone: A convenient starting material für the preparation of functionalised selenosemicarbazones and their Pt and Pd complexes“

*J. Organomet. Chem.* **2010**, 695 (12-13), 1657-1662

F. Mohr, A. Molter, E. R. T. Tiekink

„[ $\mu$ -1,3-Bis(diphenylphosphino)propane- $\kappa^2$ P:P']bis[bromidogold(I)]”

*Acta Cryst.* **2010**, E66, m167

D. Gallenkamp, T. Porsch, A. Molter, E. R. Tiekink, F. Mohr

“Synthesis and structures of gold(I) phosphine complexes containing monoanionic seleno-carbamate ester ligands”

*J. Organomet. Chem.* **2009**, 694 (15), 2380-2385

## ***Übersichtsartikel***

A. Molter, F. Mohr

“Gold complexes containing organoselenium and organotellurium ligands”

*Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254 (1-2), 19-45

## *Tagungsbeiträge*

- August 2010 Poster über „Synthesis of transition metal complexes with seleno- and thio-urea ligands showing anti-tumour activity“ auf dem 3. EuCheMS Kongress in Nürnberg, finanziell unterstützt durch die Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh)
- August 2010 Vortrag über „Transition metal complexes with organoselenium ligands“ präsentiert auf der internationalen ICCST-11-Konferenz über Selen- und Tellurchemie in Oulu (Finnland), finanziell unterstützt durch den Deutschen Akademischen Auslandsdienst (DAAD)
- April 2010 Vortrag über „Metallkomplexe mit Selenosemicarbazonen“ präsentiert auf dem JCF-Frühjahrskolloquium in Wuppertal
- Februar 2010 Poster über „Synthesen und Strukturen von Phoshinogold(I)komplexen mit Seleno- und Thiocarbamatderivaten“ präsentiert auf dem Koordinationschemikertreffen in Mainz
- Juli 2009 Poster über „Phosphine gold(I) complexes containing seleno- and thio-carbamate derivatives“ präsentiert auf der internationalen Goldkonferenz GOLD2009 in Heidelberg
- Februar 2008 Vortrag über „Gold-Phosphan-Komplexe mit Selenocarbamatestern“ auf dem Koordinationschemikertreffen in Gießen



## ZUSAMMENFASSUNG

Metallkomplexe mit Thiosemicarbazonen und Thioharnstoffen als Liganden sind heute gut untersucht. Entsprechende Selenverbindungen sind nur wenige bekannt und vergleichende Betrachtungen sehr selten. Für Vergleichsstudien von Komplexen mit Organoschwefel- und Organoselenliganden werden acetylpyridylsubstituierte Thio- und Selenosemicarbazone sowie *para*-nitro- bzw. *para*-methyl-benzoylsubstituierte Thio- und Selenoharnstoffe mit der gemeinsamen Chalkogenoamidgrundeinheit C(E)N(H) (E: S, Se) eingesetzt. Die Thio- und Selenoureatokomplexe von Gold, Palladium, Platin, Ruthenium und Gallium sowie Thio- und Selenosemicarbazonatokomplexe von Gold(I), Palladium(II), Platin(II), Vanadium(IV) und Vanadium(V), Zinn(IV), Indium(III), Antimon(III) und Bismut(III) dieser Arbeit lassen sich durch Substitution der Abgangsgruppe einer Metallverbindung mit einem deprotonierten Chalkogenoamid synthetisieren. Sie zeigen Charakteristika gemäß den Erwartungen bezüglich der Eigenschaften von Schwefel und Selen.

Charakterisierungsmethoden umfassen die NMR-Spektroskopie, insbesondere die des Kerns  $^{77}\text{Se}$ , die IR- und  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauerspektroskopie, Massenspektrometrie sowie Einkristallstrukturanalyse. TGA- und DSC-Messungen dienen zur Betrachtung des Potentials von Indiumchalkogenosemicarbazonatokomplexen als Precursor von Nanomaterialien. SQUID- und EPR-Messung ermöglichen die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften eines Vanadium(IV)selenosemicarbazonatokomplexes.

Von einer Substanzbibliothek, basierend auf acht verschiedenen Gold(I)phosphanchloriden, mit 43 Thio- und Selenosemicarbazonatoderivaten und 40 Thio- und Selenoureatoderivaten werden Synthese und Charakterisierung diskutiert. Molekülstrukturen belegen erstmals die monodentate Bindung mehrzähliger Selenliganden an einen Gold(I)komplex.

Selenosemicarbazone reagieren mit Bis(diphenylphosphino)ethylpalladium(II)komplexen unerwartet zu einer dinuklearen Palladiumspezies. Das Phosphan verbrückt zwei Palladiumatome mit tridentat koordiniertem Selenosemicarbazonatoliganden. Dieselbe Verbindung kann über das Selenosemicarbazonatopalladiumchlorid gezielt synthetisiert werden, ebenso vom analogen Platin(II)derivat. Erstmals werden heteroleptische Komplexe mit nitrosubstituierten Chalkogenoharnstoffderivaten der Übergangsmetalle Palladium(II), Platin(II) und Ruthenium(II) vorgestellt.

In vitro Studien ausgewählter Triphenylphosphangoldkomplexe mit Chalkogenosemicarbazonaten zeigen eine chloroquinähnliche Aktivität der Thioderivate gegen den Malariaerreger *Plasmodium falciparum*, während die der Selenverbindungen etwas geringer ausfällt. Zinnkomplexe dieser Liganden wirken ein Vielfaches stärker als Cisplatin gegen Zelllinien von Lungen-, Darm-, Kopf- und Nackenkarzinomen. Thio- und Selenoureatokomplexe von Gold(I), Palladium(II) und Ruthenium(II) sind aktiv gegen Mamma- und Ovarialkarzinom sowie Leukämiezelllinien.

Es zeigt sich, dass auf Grundlage dieser Chalkogenoamidkomplexe tatsächlich Verbindungen mit interessanten *in vitro* Aktivitäten erhalten werden. Die Kenntnisse über die Eigenschaften von Selenverbindungen mit Chalkogenoamideinheit in Komplexen im Vergleich zu ihren Schwefelanaloga, z. B. deren Koordination und biologische Aktivität, sind erweitert worden.

## ***ABSTRACT***

Metal complexes with thiosemicarbazone and thiourea derivatives as ligands are well known. In contrast, their selenium counterparts and comparisons between the two are still rare. For comparison studies of complexes with organosulfur and organoselenium ligands, acetylpyridyl substituted thio- and selenosemicarbazones as well as *para*-nitro or *para*-methyl benzoyl substituted thio- and selenoureas which share the chalcogenoamide pattern C(E)N(H) (E: S, Se) are used. The thio- and selenoureato complexes of gold(I), palladium(II), platinum(II), ruthenium(II) and gallium(III) as well as the thio- and selenosemicarbazonato complexes of gold(I), palladium(II), platinum(II), vanadium(IV) and vanadium(V), tin(IV), indium(III), antimony(III) and bismuth(III) within the scope of this work are synthesized by substitution of the leaving group of a metal compound with a deprotonated chalcogenoamide derivative.

Characterization methods include NMR spectroscopy, particularly  $^{77}\text{Se}$  NMR, IR and  $^{119}\text{Sn}$  Mößbauer spectroscopy, mass spectrometry as well as single-crystal X-ray diffraction. TGA and DSC measurements serve to examine the potential of indium chalcogenosemicarbazonato complexes as precursors for nanomaterials. SQUID and EPR measurements throw light on the electronic properties of a vanadium(IV) selenosemicarbazonato complex.

Synthesis and characterization of a library, based on eight different gold phosphine chlorides, with 43 thio- and selenosemicarbazone as well as 40 thio- and selenourea derivatives are discussed. For the first time, molecular structures show the monodentate binding mode of multidentate selenium ligands to a gold atom in a complex.

Selenosemicarbazones unexpectedly react with bis(diphenylphosphino)ethane palladium(II) complexes to a dinuclear palladium species. The phosphine bridges two palladium atoms with tridentate coordinated selenosemicarbazonato ligands. The same derivative can be rationally synthesized *via* a selenosemicarbazonato palladium chloride complex, just as the platinum(II) analogues. The first heteroleptic complexes with nitro substituted chalcogenoureato ligands were obtained from palladium, platinum and ruthenium precursors.

*In vitro* studies of selected triphenylphosphine gold(I) complexes with chalcogenosemicarbazonates show an activity of the sulfur derivatives similar to that of Chloroquin against the Malaria parasite *Plasmodium falciparum*, the activity of the selenium analogues is slightly weaker. Tin(IV) complexes of these ligands have  $\text{IC}_{50}$  values which are several times lower than that of Cisplatin against cell lines of lung, colon, head and neck carcinoma. Thio- and selenoureato complexes of gold(I), palladium(II) and ruthenium(II) are biologically active against mammalian, ovarian and leukemia cancer cell lines.

In conclusion, metal complexes with chalcogenoamide ligands display various coordination modes and exhibit interesting *in vitro* activities. All complexes show characteristics consistent with the prospect, concerning the properties of sulfur and selenium.



# 1 *Einleitung*

## 1.1 *Die Bedeutung des Selen*

### 1.1.1 *Kurze Geschichte der Selenchemie*

Das Element Selen besitzt eine wechselhafte Geschichte.<sup>[1]</sup> Es galt mal als toxische, teratogene bzw. kanzerogene Substanz, mal als Heilmittel. Der Schwede Berzelius<sup>[2]</sup> entdeckte das Element Selen im Jahr 1818 bei der Gewinnung von Schwefelsäure. Er benannte es in Anlehnung an das verwandte Element Tellur, lateinisch für Erde (tellus), nach dem griechischen Wort für Mond (σελήνη). Aufgrund seiner Ähnlichkeit zum Schwefel findet man es oft als Selenid im Verbund mit Sulfiden in Erzen vor. Heute wird Selen im Maßstab von mehreren Kilotonnen pro Jahr als Nebenprodukt bei der Verhüttung von Kupfererzen gewonnen.<sup>[3]</sup>

Selen wird in vielen Varianten eingesetzt. Graues Selen wird als Halbleiter, dessen Leitfähigkeit durch Licht erhöht wird, bereits 1883 für einen Solarzellenvorläufer<sup>[4]</sup> genutzt. Selen bildet eine lichtempfindliche Schicht in Xerox-Photokopierern<sup>[3]</sup> und Laserdruckern, es dient als Gleichrichter und Selenphotoelement. Weitere Einsatzgebiete umfassen die Farbindustrie mit Selenverbindungen als Entfärbe- und Färbemittel, Metallurgie und Katalyse.<sup>[3]</sup>

Mit seinem zunehmenden Gebrauch in technischen Anwendungen wie der Glasmanufaktur und Chemie wurden vermehrt Krankheiten beobachtet, die zur Einstufung dieses Elementes als giftig, fruchtschädigend und krebserregend führten.<sup>[5]</sup> Der Gestank und das seltenere Vorkommen im Vergleich zu Schwefel trugen ergänzend dazu bei, dass die Selenchemie sich zu Anfang ihrer Geschichte nur langsam entwickelte.

Organoselenverbindungen kommen in der Natur als Aromastoffe vor, darunter in Lauchgewächsen und in den Absonderungen des Stinktieres.<sup>[6]</sup> Erst 1957 wurde Selen als lebenswichtiges Spurenelement<sup>[7]</sup> erkannt. Schritt für Schritt wurde die biologische Bedeutung dieses Elementes entdeckt. Eine geschichtliche Zusammenfassung der Selenoproteinentdeckung, ihrer Synthese und Bedeutung inklusive einer kritischen Betrachtung des heutigen Kenntnisstandes bietet ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel von Flohé.<sup>[5]</sup> Ein Zweiter<sup>[8]</sup> beschäftigt sich mit Selen als Nährstoff, insbesondere in Form der lebenswichtigen Aminosäure Selenomethionin (Abb. 1.1.1), und den Folgen von Selenmangelerkrankungen. In Form des Selenocysteins (Sec) ist Selen Teil von mindestens 25 Proteinen des menschlichen Körpers.

Von etwa der Hälfte all dieser Proteine sind die Funktionen heute aufgeklärt.<sup>[9]</sup> Während man anfangs davon ausging, dass biologisch aktive Selenspezies den Körper vor Oxidation durch freie Radikale schützen, weiß man heute, dass ihre Funktionen um einiges vielfältiger und noch lange nicht vollständig verstanden sind.<sup>[5]</sup>

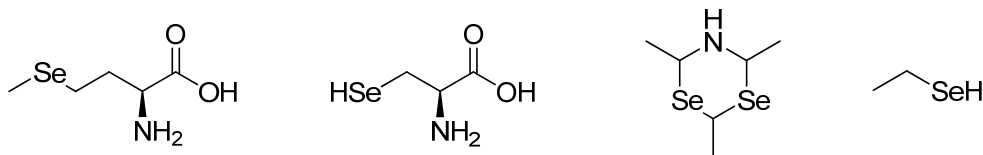


Abbildung 1.1.1. Von links nach rechts werden L-Selenomethionin, L-Selenocystein, Selenaldin und Ethylselenol gezeigt.

Seit Wöhler mit Liebig 1845<sup>[10]</sup> die Synthese von Selenaldin und mit Siemens 1847<sup>[11]</sup> die von Ethylselenol bzw. Selenmercaptan publizierte (Abb. 1.1.1), hat sich besonders die Organoselenchemie stark weiterentwickelt. Sie befasst sich heute auch mit den höheren Oxidationsstufen IV und VI, Seleniden, Selenolatanionen sowie potenziellen katalytischen Anwendungen von Selenspezies.<sup>[12]</sup> Zur Zeit wird die Substanz Ebselen als Mimetikum der Glutathion Peroxidase<sup>[13]</sup> und mögliches Medikament zur Behandlung von Entzündungen, Hirninfarkten und, aufgrund ihrer antioxidativen Eigenschaften, eventuell tumorhemmenden Effekte untersucht.<sup>[14,15]</sup>

### 1.1.2 Einblick in die Schwefelchemie

Im Vergleich zu Selen ist Schwefel aufgrund seines häufigen, zum Teil gediegenen Vorkommens schon seit vorchristlicher Zeit bekannt. Eine der ersten schriftlichen Aufzeichnungen findet sich in der Bibel, Genesis 19, 24: „Da ließ der HERR Schwefel und Feuer regnen vom Himmel herab auf Sodom und Gomorra“. Neben den Erzen, aus denen das Element gewonnen wird, sind zahlreiche Schwefel enthaltende Naturstoffe aus Mikroorganismen und Pflanzen bekannt.<sup>[16]</sup> In vielen biologischen Systemen kommt Schwefel in Form der Aminosäuren Cystein und Methionin vor. Zusätzlich sind Organothioverbindungen Bestandteil vieler Aroma- und Geschmacksstoffe in Pflanzen, so zum Beispiel Zwiebeln, Lauch oder Knoblauch.<sup>[6]</sup> Unser menschlicher Körper enthält ca. 2,5 g Schwefel pro kg Gewebe.<sup>[17]</sup>

Während dieses Element einerseits für bakterienfeindliche Bedingungen sorgt, gibt es andererseits eine große Zahl schwefeloxidierender Bakterien,<sup>[18,19]</sup> die durch Oxidation von Schwefelverbindungen Energie gewinnen. Heutzutage wird begonnen, ihre Eigenschaften in mikrobiellen Brennstoffzellen<sup>[20]</sup> und zum Recycling von Metallen aus industriellen Abwässern<sup>[21]</sup> zu erforschen. Schwefel und seine Verbindungen finden desweiteren in Explosivstoffen, bei der Vulkanisation von Kautschuk sowie als Desinfektions- und Bleichmittel Anwendung.<sup>[17]</sup>

### 1.1.3 Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Elemente Selen und Schwefel

Trotz der Gemeinsamkeiten von Schwefel und Selen (Tab. 1.1.1) können die Eigenschaften ihrer Verbindungen sehr unterschiedlich sein. Obwohl sich ihre Atom- und Ionenradien ähneln, sind Molekulargewicht und Elektronenzahl unterschiedlich und damit auch ihr Masse-Ladungs-Verhältnis. Selen ist nach Pearsons HSAB-Konzept<sup>[22]</sup> eine weichere Säure als Schwefel und lässt sich leichter Elektronen entziehen. Die Elektronegativitäten sind nach Pauling fast gleich.

Schwefel gehört zu den Nichtmetallen, während Selen den Halbmetallen zugeordnet wird, da es Modifikationen mit Halbleitereigenschaften<sup>[23]</sup> besitzt. Der typischen Entwicklung im Periodensystem folgend ist der metallische Charakter des Selens ausgeprägter, umgekehrt wird die Affinität zu elektropositiven Elementen vom Schwefel zum Selen geringer.

Tabelle 1.1.1. Gegenüberstellung charakteristischer Daten und Eigenschaften von Schwefel und Selen.<sup>[23-25]</sup>

Charakteristische Daten und Eigenschaften	Schwefel S	Selen Se
Elektronenkonfiguration	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>
Molekulargewicht [g/mol]	32.07	78.96
Kovalenzradius [Å]	1.03	1.17
Ionenradius E <sup>2-</sup> [Å]	1.84	1.98
1. Ionisierungsenergie [eV]	10.4	9.8
Elektronegativität nach Pauling	2.4	2.5

Innerhalb einer Gruppe des Periodensystems nimmt die Fähigkeit zur Hybridisierung eines Elements von oben nach unten ab. Schwefel kann entsprechend leichter aus s- und p-Atom-orbitalen Hybridorbitale bilden als Selen, d. h. Selenverbindungen besitzen den stärkeren p-Orbitalcharakter. Dies kann zu strukturellen Unterschieden zwischen sonst analogen Schwefel- und Selenderivaten führen.

Für die Selenderivate bietet sich die relativ junge <sup>77</sup>Se-NMR-Spektroskopie<sup>[97]</sup> an. Der Kern <sup>77</sup>Se ist mit einem Spin von ½ NMR-aktiv und mit einer Häufigkeit von 7.58% ebenso gut detektierbar wie der Kern <sup>13</sup>C. Zu Beginn der ersten Messungen hatte man sich nicht auf eine Referenzsubstanz zur Aufnahme der Spektren geeinigt. Aufgrund dessen müssen heute Tabellenwerke<sup>[98]</sup> mit den chemischen Verschiebungen der Vergleichssubstanzen herangezogen werden, mit denen damals die Spektren aufgenommen wurden, um die Werte entsprechend umzurechnen. Als Referenz in dieser Arbeit wird die als internationaler Standard akzeptierte Substanz Me<sub>2</sub>Se eingesetzt. Die mit KSeCN vermessenen Proben sind so referenziert, dass die Werte nicht umgerechnet werden müssen.

## 1.2 Thio- und Selenoamidderivate und ihre Komplexe

### 1.2.1 Gemeinsamkeiten der Chalkogenoamidderivate bei Isomerie und Zähnigkeit

Chalkogenoamidderivate, wie Harnstoffe und Semicarbazone mit dem Grundgerüst NH-CE (E: S, Se), können im isomeren Gleichgewicht vorliegen (Abb. 1.2.1).

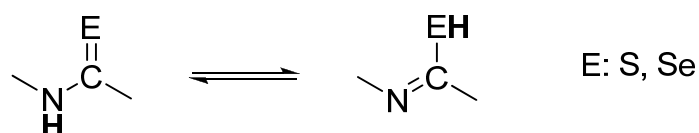


Abbildung 1.2.1. Mögliche Tautomerie im Grundstrukturelement NH-CE bzw. NC-EH (E: S, Se) durch Protonenwanderung zwischen Stickstoff- und Chalkogenatom.

Eine Metallbindung ist grundsätzlich sowohl über das Stickstoff- als auch das Chalkogenatom als Elektronenpaardonor möglich, Chelatbildung erfolgt eventuell über beide Atome (Abb. 1.2.2). Bei einer Monokoordination an ein weiches Metallatom wäre nach Pearsons HSAB-Konzept<sup>[22]</sup> mit einer Präferenz des Chalkogenatoms zu rechnen. Dem Konzept zufolge wechselwirkt ein großes weiches Metallatom als Elektronenpaarakzeptor oder Säure bevorzugt mit der weichen Base in Form eines Schwefel- oder Selenatoms. Der Stickstoff ist im Vergleich zu den Chalkogenatomen härter. Weiche Base bedeutet in diesem Fall, dass das Teilchen über eine geringe Elektronegativität und hohe Polarisierbarkeit verfügt, weiche Säuren besitzen hingegen eine hohe Elektronegativität bei niedriger Polarisierbarkeit.

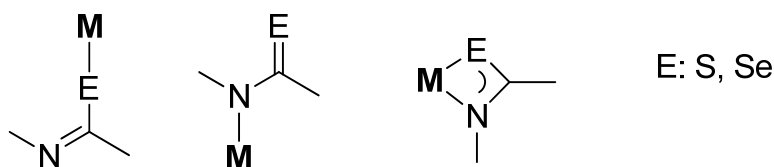


Abbildung 1.2.2. Schematische Darstellung der Koordinationsmöglichkeiten des Grundstrukturelementes NCE an ein Metallatom M durch die Elektronendonatoratome Chalkogen- bzw. Stickstoffatom.

Um zwei- bzw. dreizählige Liganden zu erhalten, werden Chalkogenoamide mit verschiedenen Resten funktionalisiert, welche über weitere Stickstoff- bzw. Sauerstoffatome als Elektronenpaardonatoren verfügen. Auf diese Weise kann man zu einer ganzen Reihe unterschiedlicher Chalkogenoamidderivate gelangen, darunter Carbamide, Harnstoffe und Semicarbazone (Abb. 1.2.3) bzw. ihre Thio- und Selenoderivate. Deprotonierung dieser Verbindungen kann anionische und, bei entsprechender Funktionalisierung, sogar multianionische Liganden hervorbringen. Diese sind größtenteils in der Lage, Metallkationen über verschiedene Bindungsmodi zu chelatisieren.



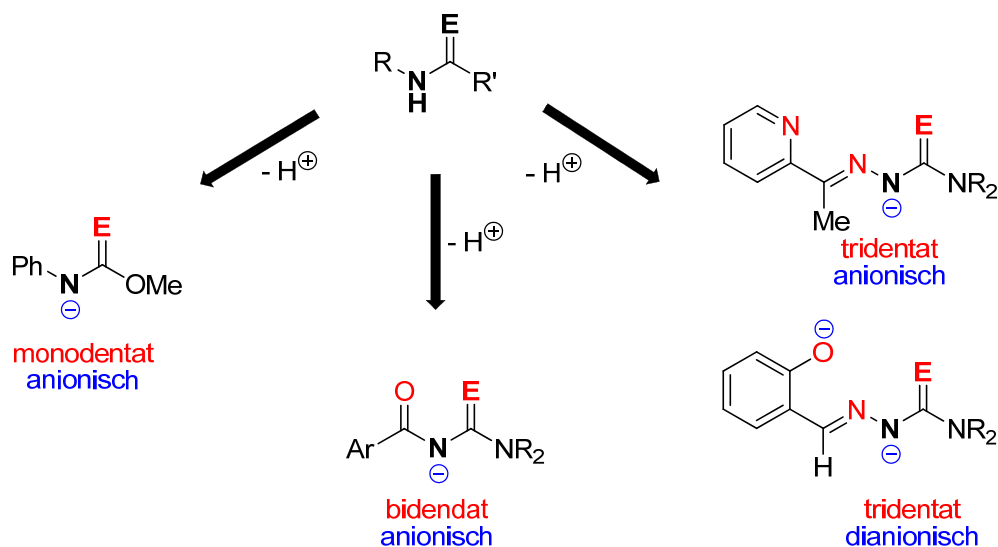


Abbildung 1.2.3. Grundstruktur und anionische Grenzstrukturen unterschiedlich substituierter Chalkogenoamide und ihrer potentiellen Zähigkeit nach Deprotonierung.

### 1.2.2 Gegenüberstellung von Komplexen mit Schwefel- und Selenliganden

Thioligandsubstituierte Komplexe sind seit langem bekannt und genau untersucht. Im Gegensatz dazu sind Metallverbindungen mit selenhaltigen Liganden noch immer selten. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der geringeren Zahl käuflicher bzw. leicht zugänglicher Organoselenverbindungen, darunter Selenoether, Diselenid, Selenoharnstoff und Selenocystein, begründet.

Zu einer ganzen Reihe von Harnstoffen und Semicarbazonen sind Komplexe bekannt, wobei die Schwefelderivate überwiegen. Die Komplexe pyridylsubstituierter Thiosemicarbazonderivate bzw. benzoylsubstituierter Thioharnstoffderivate decken einen großen Teil der Elemente des Periodensystems ab (Tab. 1.2.1). Bei beiden Thioderivaten ist die Anzahl an Literaturstellen zu Verbindungen mit Hauptgruppenelementen deutlich geringer als zu Komplexen mit Übergangsmetallen.

Über Thiosemicarbazone und bekannte Metallkomplexe gibt es zahlreiche Übersichtsartikel, z. T. inklusive ihrer biologischen Aktivität und analytischen Anwendung.<sup>[26-28]</sup> Die Liganden sind teilweise deprotoniert, teilweise auch protoniert an die Metalle gebunden. Zu pharmakologischen Anwendungen gibt es Übersichtsartikel.<sup>[29,30]</sup> Die biologische Aktivität mit Schwerpunkt auf der tumorhemmenden Wirkung von Metallkomplexen mit Thiosemicarbazonen mit Pyridylsubstituent, mit heterocyclischen bzw. hydroxysubstituierten aromatischen Resten wurde jüngst zusammengefasst.<sup>[31]</sup>

Von 4-Benzoylthio- bzw. 4-Benzoylselenoharnstoffen und ihren Chelatkomplexen sind u. a. Molekülstrukturen und thermodynamische Daten 1983 zusammengetragen worden.<sup>[32]</sup> Protonierte und deprotonierte Alkyl- und Benzoylthioharnstoffe wurden zur Komplexierung

## 1 Einleitung

von Schwer- und Edelmetallen im Hinblick auf industrielle und analytische Anwendungen herangezogen, die Produkte wurden jedoch selten genauer untersucht.<sup>[33]</sup> Auf Metallkomplexe der Platingruppe mit Thioharnstoffliganden wurde noch einmal gesondert eingegangen.<sup>[34]</sup>

Tabelle 1.2.1. Auflistung der Elemente, zu denen entsprechende Thio- und Selenosemicarbazonato- bzw. Thio- und Selenoureatokomplexe veröffentlicht sind.

Metalltyp	Thiosemicarbazone	Selenosemicarbazone
Hauptgruppenmetalle	Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi	Ga
Übergangsmetalle	V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Pd, Cd, Re, Pt, Au, Hg	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rh, Cd, Pd, Pt
Actinoide	U	
	Thioharnstoffe	Selenoharnstoffe <sup>a</sup>
Hauptgruppenmetalle	In, Tl, Ge, Sn, Pb	In, Tl, Pb
Übergangsmetalle	V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg	Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pd
Lanthanide	U	
Actinoide	Pr, Nd, Sm, Gd	

(a) Bei den Selenoharnstoffkomplexen wurden die chromatographischen Untersuchungen von Schuster 1988<sup>[35]</sup> nicht berücksichtigt.

Der folgende Literaturüberblick ist auf Semicarbazonatokomplexe des Typs  $\text{pyR}^a\text{C}=\text{NNC}(\text{EM})\text{NR}_2$  ( $\text{R}^a$ : H, Alkyl- oder Arylrest,  $\text{NR}_2$ :  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NRH}$ ,  $\text{NR}_2$ , R: Alkyl-, Aryl- oder cyclischer Substituent) und auf Ureatokomplexe mit dem Grundgerüst  $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{R}^b\text{C}(\text{O})\text{NC}(\text{EM})\text{NR}_2$  ( $\text{R}^b$ : beliebiger Rest,  $\text{NR}_2$ :  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NRH}$ ,  $\text{NR}_2$ , R: Alkyl-, Aryl oder cyclischer Substituent) begrenzt, wobei Komplexe mit protonierten Liganden mit einbezogen werden (Abb. 1.2.4).

Hauptgruppenmetallverbindungen mit pyridylsubstituierten Selenosemicarbazonliganden gab es bis heute nur von Gallium.<sup>[36,37]</sup> Sie wurden auf ihre antikanzerogene Wirkung getestet. Unter den Übergangsmetallen wurden neun Elemente in Komplexen mit Selenosemicarbazonliganden eingebunden, angefangen 1972 mit Eisen-, Cobalt-, Nickel- und Kupferkomplexen,<sup>[38]</sup> deren Ionisationskonstanten, Stabilitäten und Absorptionsspektren untersucht wurden. In den 80er Jahren folgten zahlreiche Kupferkomplexe,<sup>[39]</sup> deren Wirkung gegen Malaria<sup>[40]</sup> und Leukämie<sup>[41,42]</sup> erforscht wurde. Im gleichen Zeitraum erschienen Artikel von Eisenkomplexen,<sup>[43,44]</sup> einem Nickel-<sup>[45]</sup> und einem Mangankomplex<sup>[46]</sup>. Jüngst wurde die antibakterielle Aktivität<sup>[47]</sup> von Selenosemicarbazonderivaten mit Palladium, Platin, Cobalt und

Nickel und die Antitumoraktivität<sup>[48]</sup> dieser sowie von Cadmium- und Zinkkomplexen veröffentlicht.

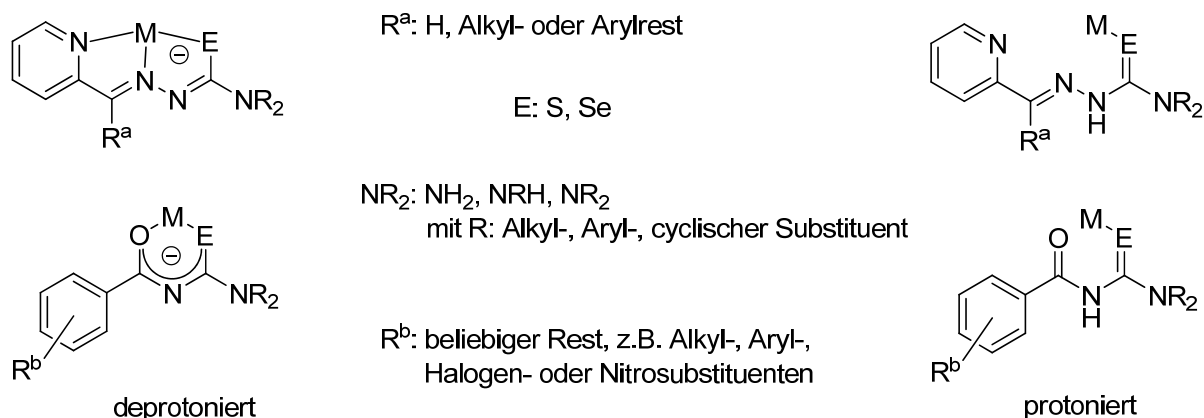


Abbildung 1.2.4 In dieser Arbeit vorherrschende Grundstrukturen der Seleno- und Thiosemicarbazonatkomplexe bzw. Seleno- und Thioureatokomplexe. Sie wurden für Literaturrecherchen zugrunde gelegt und sind hier mit den Liganden in protonierter (rechts) und deprotonierter Form (links) dargestellt.

Über 4-benzoylsubstituierte Thio- und Selenoharnstoffe und ihre Chelatkomplexe erschien einzig 1983 ein Reviewartikel,<sup>[32]</sup> in dem jedoch kaum auf die Selenderivate eingegangen wird. Bis heute sind 58 Komplexe mit Selenoharnstoffderivaten untersucht, fast alle stammen von Übergangsmetallen, mit Metallen aus Hauptgruppen sind nur Thallium-, Indium- und Bleiverbindungen bekannt (Tab. 1.2.1).

Pionierarbeit zu Komplexen von benzoylsubstituierten Thio und Selenoharnstoffen leistete die Gruppe um Beyer et al., die mit Nickel,<sup>[49-58]</sup> Cobalt,<sup>[49,50,53,59]</sup> Palladium,<sup>[49,50]</sup> Zink,<sup>[49,53,54,58]</sup> Thallium,<sup>[49,54]</sup> Kupfer,<sup>[55,56,60]</sup> Cadmium,<sup>[58]</sup> Blei<sup>[58]</sup>, Rhodium<sup>[70]</sup> und Gold<sup>[71,72]</sup> gearbeitet hat. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wurde die eingeschränkte Rotation um das NC(E)-Fragment (E: S, Se) genauer beleuchtet.<sup>[49,54]</sup> Für Nickel<sup>[51]</sup> sowie Zink, Cadmium und Blei<sup>[58]</sup> wurden kalorimetrische Untersuchungen durchgeführt. Die bei massenspektrometrischen Messungen beobachteten Fragmentierungen belegten theoretische Überlegungen zu den Tendenzen von Chalkogen-Metall-Bindungsstärken<sup>[55]</sup> und der damit verbundenen Komplexstabilität<sup>[57]</sup>. Abgesehen von Beiträgen in Form eines Bis(selenoharnstoff)nickelkomplexes<sup>[61]</sup> und eines japanischen Patents über den Einsatz von Selenverbindungen als Zusatz in Silberhalogenidemulsionen für die Photographie<sup>[62]</sup> führten Schuster und Bensch dieses Fachgebiet ab den 90er Jahren weiter. In einer umfassenden Arbeit über die chromatographischen Eigenschaften von *N,N*-Alkyl-*N'*-benzoylharnstoffchelatkomplexen<sup>[35]</sup> haben sie einen großen Anteil der Elemente des Periodensystems abgedeckt. Allerdings wird selten mehr als der pH-Bereich für die Chelatfällung und die Farbe des Komplexes angegeben. Somit kann man von Hinweisen auf die Existenz der Selenkomplexe der 3d-Übergangsmetalle mit Ausnahme von Chrom und Mangan, der 4d- und 5d-Übergangsmetalle ab Technetium bzw. Rhenium, der Hauptgruppenelemente Indium, Thallium, Blei, Antimon,

Bismut, Tellur sowie des Actinoids Uran sprechen. Es folgten eine Reihe von Molekülstrukturen homoleptischer *N,N*-Diethyl-*N'*-selenoharnstoffkomplexe, angeführt von Cadmium<sup>[63]</sup> über Zink,<sup>[64]</sup> Thallium,<sup>[65]</sup> Nickel,<sup>[66]</sup> Cobalt<sup>[67]</sup> und Indium<sup>[68]</sup> bis zum Blei<sup>[69]</sup>. In den letzten Jahren beschäftigten sich mehrere Gruppen mit Selenoureatokomplexen und ihren Eigenschaften. Zuerst wurden Studien zu den Eigenschaften von Nickel-,<sup>[73,74]</sup> Palladium-,<sup>[73,74]</sup> Kupfer-<sup>[73]</sup> und Zinkkomplexen<sup>[73]</sup> durchgeführt. Aus den entsprechenden Selenoureatokomplexen wurden durch Thermolyse CdSe Nanopartikel<sup>[75]</sup> und mit Hilfe von AACVD ein dünner PbSe-Film<sup>[76]</sup> gewonnen. Weiterhin wurde die Molekülstruktur eines Palladiumkomplexes<sup>[77]</sup> berichtet, die katalytische Aktivität eines solchen wurde von unserer Gruppe<sup>[78]</sup> untersucht.

## 1.3 *Biologische Aspekte*

### 1.3.1 *Methoden zur Ermittlung von Molekülstruktur-Wirksamkeits-Beziehungen*

Seit vielen Jahren besteht der Wunsch, Medikamente gegen Krankheiten maßschneidern zu können. So wird im Allgemeinen ein Molekül mit bekannter biologischer Aktivität ausgewählt. Von diesem werden Verbindungen in vielen Varianten synthetisiert und untersucht, z. B. organische Substanzen mit ähnlichen Resten oder Komplexe mit unterschiedlichen Metallen bzw. Liganden, wie beim Cisplatin<sup>[79]</sup> geschehen. Diese Substanzbibliotheken werden auf ihre Wirksamkeit und z. T. auf ihren Wirkmechanismus untersucht. Weiß man um potentielle Wirkorte, so wird die Molecular Modelling Technik eingesetzt, um ein Molekül mit dazu passenden Eigenschaften zu berechnen. Aus diesem Grund werden Modelle biologischer Systeme synthetisiert und berechnet, es wird erkundet, wo und wie Verbindungen auf diese Einfluss nehmen sollte. Oft ist an mehreren Stellen ein Eingriff in den Krankheitsprozess möglich, gleichzeitig können Medikamente verschiedene Angriffspunkte angehen, so dass sich die Wirkmechanismen selbst eines Medikaments eventuell stark unterscheiden. Die Forschung auf diesem komplexen Gebiet steckt jedoch noch immer in den Kinderschuhen, vom Design neuer Arzneimittel kann bisher keine Rede sein.

### 1.3.2 *Krebserkrankungen*

Von den ca. 6,7 Milliarden Menschen auf der ganzen Welt starben 2008 etwa 7,5 Millionen Personen an Krebs, 12,6 Millionen erkrankten im gleichen Jahr neu (Abb. 1.3.1). Damit sind Krebserkrankungen eine der Haupttodesursachen auf der Welt<sup>[80]</sup> und Todesursache Nummer zwei in Deutschland (Statistisches Bundesamt Deutschland) nach den Herz-Kreislauf-Erkrankungen. Eine heilende Arznei wurde trotz großer Bemühungen bisher nicht gefunden. Gegen viele Substanzen bildet Krebs über kurz oder lang Resistenz aus. Alternative Behandlungsmethoden nutzen deshalb oft Kombinationspräparate gegen den Tumor, trotzdem ändern sich manchmal nur die Nebenwirkungen, der Krebs bleibt oder kehrt zurück. Die Forschung wird intensiv vorangetrieben, auch mit Selenverbindungen.<sup>[81-83]</sup> Von größter Bedeutung ist noch immer das Krebsmedikament Cisplatin (Abb. 1.3.1), an diesem müssen sich bis heute alle Substanzen messen.

## Weltweite Tumor-Neuerkrankungen und Todesfälle 2008

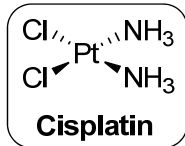
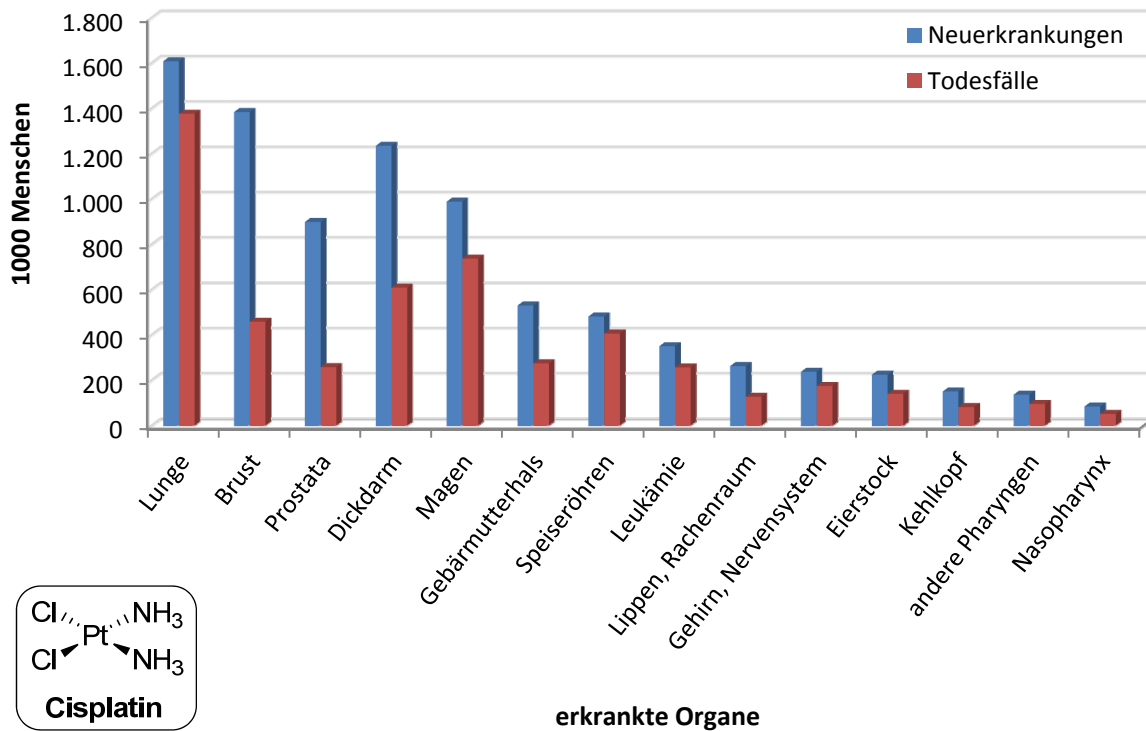


Abbildung 1.3.1 Das Krebsmedikament Cisplatin und ein Auszug einer Statistik über die weltweiten Neuerkrankungen an und Todesfälle durch Krebs im Jahr 2008.<sup>[84]</sup> Kopf- und Nackenkrebs fasst eine Gruppe biologisch ähnlicher Tumore an Lippen, Mund, Nase, Rachen, Schlund und Kehlkopf zusammen.

Eine ausreichende Selenversorgung soll zum Schutz von Mensch und Tier vor zahlreichen Krankheiten beitragen, u. a. Prostata-, Lungen- und Darmkrebs.<sup>[85]</sup> Allerdings tauchten in jüngster Zeit seriöse Studien auf, darunter der großangelegte ‚Selenium and Vitamin E Cancer Prevention Trial (SELECT)‘ des National Cancer Institute mit 35000 Teilnehmern, die diese Wirkung in Frage stellen. Die Ergebnisse der SELECT-Studie zeigen, dass die Einnahme von Selen in Verbindung mit oder ohne Vitamin E bei 5 ½ jähriger Einnahme keinen Schutz vor Prostatakrebs bietet. Seitdem muss neu diskutiert und erforscht werden, welche Selenverbindungen inwiefern Schutz vor Tumoren bieten könnten.<sup>[5]</sup> Eine Vermutung lautet, dass neben Selen die Aufnahme bestimmter Vitamine und Nährstoffe von entscheidender Bedeutung ist.<sup>[82]</sup> Aus diesem Grund ist es von großem Interesse, die Wirkmechanismen von Selenverbindungen zu kennen.

### 1.3.3 Malaria

Malaria ist besonders in tropischen Regionen weit verbreitet und fordert nach Schätzungen der Weltgesundheitsorganisation (WHO, [www.who.int/](http://www.who.int/))<sup>[86]</sup> jährlich über 200 Millionen Todesfälle, in erster Linie unter afrikanischen Kindern. Neben den Einzelschicksalen sind die

wirtschaftlichen Folgen immens, sowohl in den direkt betroffenen Regionen als auch weltweit.<sup>[87-89]</sup> Trotzdem geht die Forschung auf diesem Gebiet nur schleppend voran, da die Krankheit besonders in der finanzschwachen dritten Welt grassiert. Gewinnbringender Medikamentenverkauf ist dort nicht zu erwarten, so dass pharmazeutisch ausgerichtete Konzerne davor zurückscheuen, auf diesem Gebiet zu investieren.

Übertragen durch den Stich der weiblichen Anopheles-Mücke (Abb. 1.3.2) können sich die vier humanpathogenen Malaria Parasitenstämme, *Plasmodium falciparum*, *vivax*, *malariae* und *ovale*, rasch ausbreiten.<sup>[90]</sup> Bei ersten Therapien Anfang des achtzehnten Jahrhunderts wurde die Rinde des Cinchona-Baums eingesetzt. Der bis heute effektivste Wirkstoff<sup>[91]</sup> gegen den Malaria Parasiten ist jedoch das Anfang des neunzehnten Jahrhunderts synthetisierte Chloroquin (Abb. 1.3.2). Die Krankheit ist inzwischen präventiv bekämpfbar und heilbar, doch durch ihre Verbreitungsart und die Entwicklung von Resistenzen ist sie schwer auszurotten.

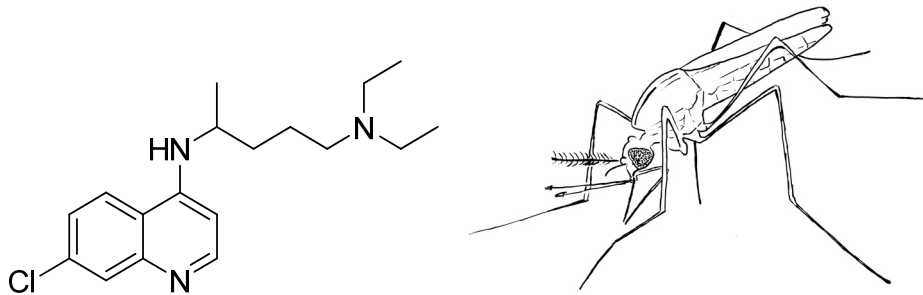


Abbildung 1.3.2 Das Malariamedikament Chloroquin und die Anophelesmücke.

Die Wirkung von Selen bzw. Selenverbindungen zur Behandlung von Malariapatienten ist umstritten.<sup>[92]</sup> Eine Zeit lang wurde angenommen, ein Mangel an Selen würde Malaria Vorschub leisten, inzwischen wird vorsichtiger formuliert, dass Selenmangel möglicherweise ein Zeichen der Krankheit bzw. des geschwächten Immunsystems des Körpers sei.<sup>[92]</sup> Generell sind Selenverbindungen als biologisch aktive Substanzen weiterhin wichtig,<sup>[93]</sup> werden jedoch in geringerem Maße erforscht als ihre Schwefelanaloga.

#### 1.3.4 Biologische Aspekte der Thio- und Selenoamidderivate

Von Semicarbazonen ist lange bekannt, dass sie biologische Aktivität aufweisen. Um Struktur-Wirkungsbeziehungen zu erkunden, wurden die Reste am Amin- und Azomethin-stickstoff ausgetauscht, Sauerstoff wurde durch Schwefel und in Ausnahmen durch Selen ersetzt. Die neuen Liganden wurden an Metalle koordiniert und die entstandenen Komplexe auf ihre biologische Wirksamkeit untersucht.<sup>[31]</sup> Selten wurden theoretische Überlegungen und Berechnungen zur Voraussage biologischer Eigenschaften durchgeführt.<sup>[94]</sup>

Ähnlich wäre das Vorgehen bei den Harnstoffen, welche schon aufgrund ihrer natürlich vorkommenden Derivate im Urin interessant sind. Die Austauschbarkeit von Sauerstoff durch Schwefel und Selen ist bekannt, ebenso die Substitution von Benzoylring und Aminogruppe sowie die Komplexierung verschiedener Metalle.

Aufgrund ihrer Mehrzähnigkeit eignen sich Semicarbazone und Harnstoffe sehr gut als Chelatbildner. Metalle können zu einer besseren biologischen Aktivität der Verbindungen beitragen, möglicherweise gepaart mit einem effektiveren Transport der Substanz zum Wirkort und geringen Nebenwirkungen für den Organismus. Beide Substanzgruppen besitzen als Abkömmlinge des Harnstoffes die Grundstruktur körpereigener Abbauprodukte, welche über den Urin ausgeschieden werden. Ihre Metabolite könnten deshalb möglicherweise gut vom Körper abgesondert werden. Die Akkumulation der Stoffe im Organismus ist unerwünscht, da sie zu neuen Krankheitsfolgeerscheinungen führen könnte.

Thioharnstoffderivate dienen heute als Basis von Arzneimitteln, genannt Thyreostatika (Abb. 1.3.3), die in den Schilddrüsenhaushalt eingreifen.<sup>[95]</sup> Der Einsatz von Selenverbindungen ist hingegen selten, obwohl Selen<sup>[85]</sup> als Spurenelement entscheidenden Einfluss auf das Immunsystem, die Entwicklung und Reproduktion von Säugetieren hat.

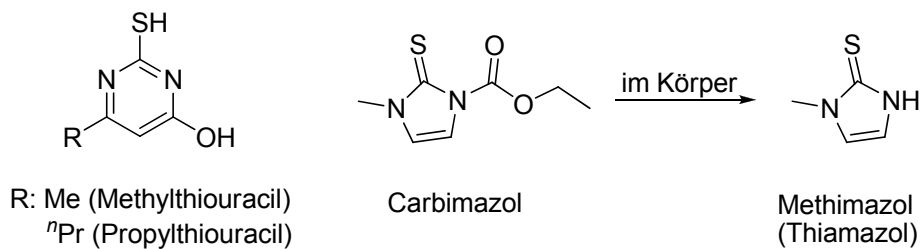


Abbildung 1.3.3. Ausgewählte Thiamide, schwefelhaltige Thyreostatika, die durch Hemmung der Hormonbildung in der Schilddrüse wirken (nach Lüllmann et al.<sup>[95]</sup>).

Speziell für acetylpyridylsubstituierte Thio- und Selenosemicarbazone und ihre Komplexe wurde schon früh versucht, erste Substanz-Wirksamkeits-Beziehungen in Abhängigkeit vom Chalkogenatom für die Krankheiten Krebs und Malaria aufzustellen. Laut der Ergebnisse dieser Studien scheint es, als wären die Schwefelverbindungen gegen Malaria zwar aktiver, die Selenverbindungen sind jedoch aufgrund ihrer geringeren Nebenwirkungen ebenso interessant.<sup>[31]</sup> Gegen Tumore schneiden die Aktivitäten der Selenosemicarbazone 13- bis 22-mal so gut ab wie die der Thioanaloge.<sup>[31]</sup> Chelatisierung von Gallium führt zu einer weiteren Aktivitätserhöhung, wobei das Selenderivat die stärkste Wirkung zeigt.<sup>[96]</sup>



## 1.4 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es zu durchleuchten, inwiefern Metallkomplexe mit Selenosemi-carbazon- oder Selenoharnstoffderivaten als Liganden ihren Thioanaloga gleichen. Synthese, Strukturen und Substanzeigenschaften auf molekularer und makromolekularer Ebene sollen betrachtet werden, darunter biologische und materialwissenschaftliche Aspekte. Unterschiede und Gemeinsamkeiten unter Komplexen eines Metalls mit verschiedenen Selen- und Schwefelliganden und zwischen denen verschiedener Metalle werden verglichen.

Als Ausgangsmaterialien werden einerseits acetylpyridylsubstituierte Thio- und Selenosemi-carbazone mit je einem Dimethylamin- und einem Methylpiperidylrest ausgewählt, andererseits Thio- und Selenoharnstoffe mit einem Diethylaminrest und einer Methyl- oder Nitrogruppe in *para*-Position des Benzoylringes (Abb. 1.4.1). Für die Synthese der Komplexe muss das Chalkogenoamidderivat deprotoniert werden, um eine Abgangsgruppe oder ein Halogenid des Metallsalzes zu ersetzen (Abb. 2.2.1).

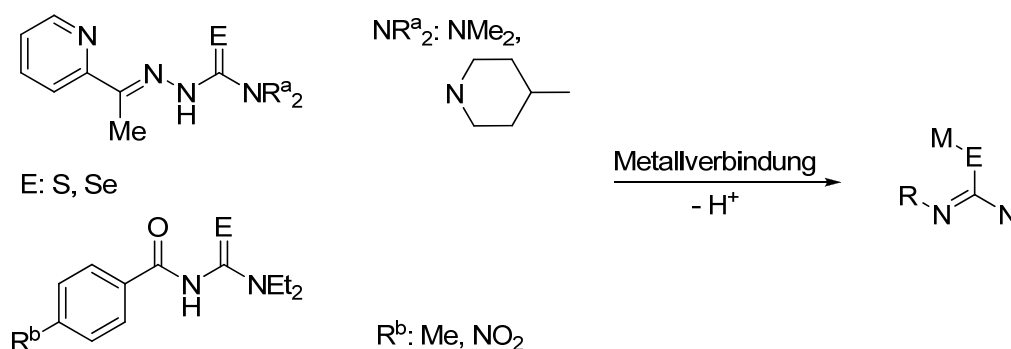


Abbildung 1.4.1. Prinzip der Komplexsynthese aus Metallverbindung und deprotonierten Thio- und Selenosemi-carbazonen bzw. Thio- und Selenoharnstoffen, die für die Untersuchungen in dieser Arbeit gewählt wurden. Die Metallverbindung mit gemeinsamer Chalkogenoamidgrundstruktur ist nur angedeutet.



## 2 *Diskussion und Ergebnisse der Seleno- und*

### *Thioharnstoffderivate*

#### 2.1 *N,N-Diethyl-N'-benzoylharnstoffe des Selen und Schwefels*

##### 2.1.1 *Literaturüberblick*

Zu acylsubstituierten Thioharnstoffen gibt es viel Literatur, aber kaum Übersichtsartikel. Oft dienen Verbindungen dieses Typs ausschließlich als Ausgangsstoffe für andere organische oder anorganische Substanzen, ebenso wie die entsprechenden Selenoharnstoffe. Dementsprechend wird zumeist nur über Synthese<sup>[74,99,100]</sup> und einige Charakteristika von Molekülstrukturen<sup>[77]</sup> oder thermodynamischen Daten<sup>[32]</sup> berichtet.

Die wahrscheinlich älteste Synthese von Thioharnstoffen stammt aus dem Jahr 1873.<sup>[101]</sup> Später folgt eine stark vereinfachte Eintopfreaktion (Abb. 2.1.1) zur Synthese von Thiobenzoylharnstoffen.<sup>[102]</sup> König et al.<sup>[103]</sup> haben viele Jahre später die Aufarbeitung optimiert, indem verdünnte Salzsäure zur Fällung der Produkte genutzt wird.

Haupteinsatzgebiet der Thioharnstoffe ist die Solventextraktion von Metallen, sowohl zum Recycling von Lösungen industrieller Prozesse als auch für analytische Anwendungen.<sup>[33,104]</sup> Von Thioharnstoffen wurde die Auswirkung auf das Wachstum von Pflanzenwurzeln untersucht.<sup>[105,106]</sup> In jüngster Zeit wurde eine Wirkung gegen Bakterien und Pilze<sup>[107]</sup> und eine Funktion als Inhibitor des Hedgehog-Proteins<sup>[108,109]</sup> festgestellt. Letzteres könnte zur Behandlung von Krebs, neurodegenerativen Krankheiten und Diabetes beitragen. Chelatkomplexe wurden ebenfalls biologischen Tests unterzogen, so sind z. B. Nickel-, Kupfer- und Palladiumkomplexe gegen Pilze und Bakterien getestet,<sup>[110]</sup> Kupferkomplexe zeigen Aktivität gegen Brustkrebs<sup>[111]</sup>.

##### 2.1.2 *Synthese*

Der *N,N*-Diethyl-*N'*-methylbenzoylthioharnstoff, in dieser Arbeit als „HSI“ bezeichnet, wird durch Umsetzung unter Rückfluss von einem Äquivalent des KSCN und des 4-Tolylchlorids 4-MePh-C(O)Cl mit einem geringen Überschuss Diethylamin erhalten.<sup>[103]</sup> Auf die gleiche Weise wurde der *N,N*-Diethyl-*N'*-nitrobenzoylthioharnstoff mit Nitrogruppe in *para*-Stellung des Benzoylringes synthetisiert, der im Rahmen dieser Arbeit mit „HSII“ (Abb. 2.1.1) bezeichnet wird.

Analog der Thioharnstoffe, HSI und HSII, werden die entsprechend substituierten Selenoharnstoffe, im Rahmen dieser Arbeit mit „HSeI“,<sup>[100]</sup> *N,N*-Diethyl-*N'*-methylbenzoylselenoharnstoff, und „HSeII“, *N,N*-Diethyl-*N'*-nitrobenzoylselenoharnstoff, bezeichnet, synthetisiert

(Abb. 2.1.1). Dazu wird KSeCN anstatt KSCN bei Raumtemperatur umgesetzt, das Produkt wird in guten Ausbeuten (80-90%) erhalten.

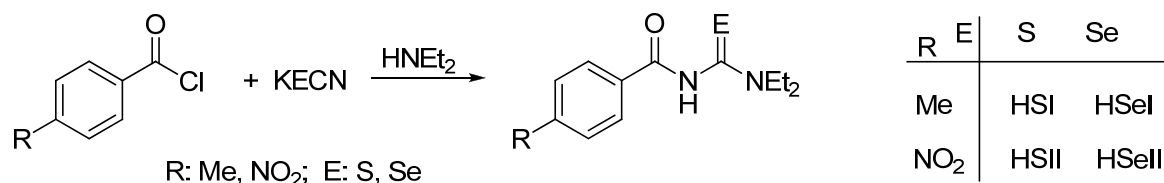


Abbildung 2.1.1. Synthese der Thio- und Selenoharnstoffe HSI, HSII, HSeI und HSeII durch Umsetzung eines Benzoylchlorids mit KECN und HNEt<sub>2</sub>.

Im ersten Syntheseschritt addiert das KECN an das Benzoylchloridderivat, das Thio- oder Selenocyanat (Acyl-N=C=E) entsteht als Intermediat.<sup>[112-115,120]</sup> Dieses reagiert, wie in Abbildung 2.1.1 dargestellt, mit dem sekundären Amin zum Chalkogenoharnstoff. Das Aminwasserstoffatom des NHEt<sub>2</sub> bindet im Produkt an das Stickstoffatom aus dem Thio- bzw. Selenocarbamid.

Die Syntheseroute nach Wei et al.<sup>[116]</sup> erwies sich aufgrund geringer Ausbeute (35%) als weniger geeignet. Bei diesem Verfahren wird eine KSeCN-Lösung mit dem Phasentransferkatalysator PEG-400, 4-Nitrobenzoylchlorid sowie Diethylamin in Dichlormethan umgesetzt. Trotz offenbar erfolgreicher Umsetzung wird aufgrund der schwierigen Separation des Phasentransferkatalysators wenig Produkt erhalten. Die gleiche Methode ist mit NH<sub>4</sub>SCN<sup>[105]</sup> bzw. KSCN<sup>[106]</sup> auch für Thioderivate veröffentlicht.

Abgesehen vom *N,N*-Diethyl-*N'*-nitrobenzoylselenoharnstoff HSeII sind die Harnstoffe HSI,<sup>[117-119]</sup> HSII<sup>[121]</sup> und HSeI,<sup>[100]</sup> bereits bekannt.

### 2.1.3 Charakterisierung

In den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sind nur die Signale der Tautomere mit dem Proton am Stickstoffatom zu sehen (Tabelle 2.1.1). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum finden sich die Signale der Protonen der NH-Gruppe aller hier besprochenen Harnstoffe bei 8 bis 9 ppm, im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum liegen die Verschiebungen der quartären Kohlenstoffe am Sauerstoff bei 160 bis 164 ppm, am Schwefel oder Selen bei 179 bis 181 ppm. Während sich die Signale der schwefelgebundenen Kohlenstoffe im höheren Feld befinden als die der Selenderivate, ist es bei den Signalen der sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatomen genau umgekehrt. Wahrscheinlich wirkt sich die Gruppe in *para*-Position des aromatischen Rings über einen Mesomerieeffekt auf die Elektronendichte am C(O) aus, dieser Effekt ist jedoch schwierig abzuschätzen.<sup>[122]</sup>

Die <sup>13</sup>C-NMR-Signalverschiebung der selen- bzw. schwefelgebundenen Kohlenstoffatome erklärt sich durch elektronische Effekte. Geht man in der Chalkogengruppe des Periodensystems vom Schwefel zum Selen, so erhöht sich die Elektronendichte merklich. Die

Elektronegativitäten beider Elemente sind zwar fast gleich (vgl. Abschnitt 1.1.3), die Elektronenaffinität des Schwefels ist jedoch stärker verglichen mit der des Selen. Natürlich kann man dieses Modell der Elektronenaufnahme freier Atome in der Gasphase nicht direkt auf diese Moleküle übertragen, aber Tendenzen werden sichtbar. Es ist davon auszugehen, dass das Selenatom einen stärker induktiven Effekt auf das benachbarte Kohlenstoffatom ausübt, dieses dadurch entschirmt und damit eine Tieffeldverschiebung induziert. Offenbar hat dieser elektronische Effekt auch Einfluss auf das Signal des Protons am Stickstoff, welches deutlich weiter tieffeldverschoben ist als das des entsprechenden Selenliganden.

Tabelle 2.1.1. Signifikante NMR-Daten (ppm, CDCl<sub>3</sub>) der Seleno- und Thioharnstoffe.

Harnstoff	<sup>1</sup> H-NMR-Daten	<sup>13</sup> C-NMR-Daten	<sup>77</sup> Se-NMR-Daten
	N-H	C=E (E: S, Se)	Se
HSI	8.30	179.3	-
HSII	8.37	178.2	-
HSeI	8.50	180.5	476
HSeII	8.65	179.8	502

Die Signale von HSeI und HSeII im <sup>77</sup>Se-NMR-Spektrum sind bei 476 und 502 ppm zu beobachten. Aufgrund des Einflusses der unterschiedlichen *para*-Phenylreste liegt eine Differenz von 34 ppm zwischen den Signalen.

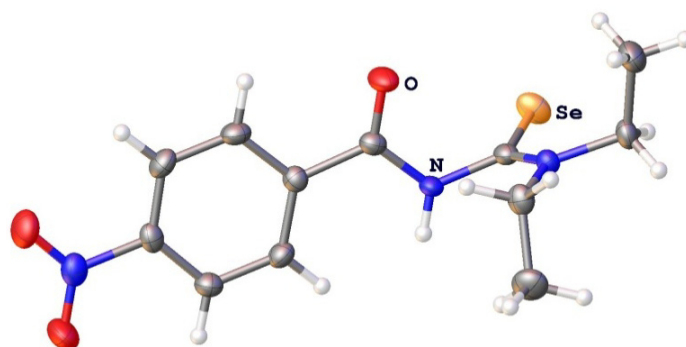


Abbildung 2.1.2. Olex2-Illustration der Molekülstruktur von HSeII. Die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

Die Molekülstruktur von HSeII (Abb. 2.1.2, Tab. 2.1.2) entspricht der von HSI und ähnlicher Selenoharnstoffderivate.<sup>[123]</sup> Das Proton befindet sich am Stickstoff, nicht am Selen- oder Schwefelatom. Aufgrund der  $\pi$ -Konjugation vom aromatischen Ring bis zum C(O) weist das System *p*-R(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-C(O)-N(H)-C Coplanarität auf, wie an den Torsionswinkeln ablesbar ist.

Legt man durch das Selenatom und die beiden ihm nächststehenden Stickstoffatome eine Ebene und eine zweite durch die Kohlenstoffatome des aromatischen Ringes, so stehen diese Ebenen im Winkel von etwa  $88^\circ$  fast senkrecht aufeinander. Dieses Strukturmerkmal der etwa senkrecht zueinander stehenden CE und CO-Bindungen findet man in anderen Thio- und Selenoharnstoffderivaten wieder, z. B. in der des Moleküls HSI.<sup>[117,118]</sup>

Aufgrund der unterschiedlichen Atomradien wächst die C-E-Bindungslänge von der C=O über die C=S zur C=Se-Bindung wie erwartet an. Die Werte von HSeII zeigen gute Übereinstimmung mit ähnlichen Selenoharnstoffderivaten.<sup>[123]</sup> Die C-N-Bindungslängen sind innerhalb der erwarteten Werte für C-N-Einfachbindungen.<sup>[124]</sup>

Tabelle 2.1.2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^\circ$ ) der Harnstoffe HSI<sup>[117,118]</sup> und HSeII.

Bindung	Bindungslängen		Winkel	Torsionswinkel	
	HSI <sup>[117,118]</sup>	HSeII		HSI <sup>[117,118]</sup>	HSeII
C=E	1.656(3)	1.820(3)	E-C-N(H)-C	95.8(3)	90.6(2)
C=O	1.223(3)	1.225(3)	O-C-N(H)-C	5.4(4)	5.4(4)
(E)C-N(H)	1.432(3)	1.431(3)	O-C-C( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )-	8.7(4)	4.1(4)
(O)C-N(H)	1.349(4)	1.351(3)	C( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )		

In der Packung werden die HSeII-Moleküle durch intermolekulare N-H...O Wasserstoffbrücken (O...H 2.091 Å, O...(H)N 2.905 Å, O...H-N  $153.4^\circ$ ) zu einer unendlichen Kette verknüpft. Zusätzlich existieren van-der-Waals-Kräfte zwischen Protonen der NCH<sub>2</sub>-Einheit und des Sauerstoffatoms der NO<sub>2</sub>-Gruppe (2.705 und 2.716 Å) bzw. des Selenatoms (2.966 Å).

#### 2.1.4 Metallkomplexe der Thio- und Selenoureate

Harnstoffe können in Komplexverbindungen als ein- und zweizählige Liganden fungieren (Abb. 2.1.3). In der Regel binden die deprotonierten Harnstoffe als Chelatliganden über beide Chalkogenatome an das Metallatom.<sup>[32,34]</sup> Gegen eine *N,E*-Chelatisierung sprechen Pearsons HSAB-Konzept und die hohe Ringspannung des engen 4-Ringes, der entstehen müsste. Trotzdem wurde diese Koordination in einem Cadmiumkomplex<sup>[125]</sup> mit Thioureatoligand beobachtet. Einzähligkeit dieser Liganden tritt vergleichsweise selten auf, denn durch die Chelatisierung mit Bildung eines stabilen 6-Rings über die *O,E*-Chelatisierung und guter Ladungsdelokalisation ist Zweizähligkeit energetisch bevorzugt.

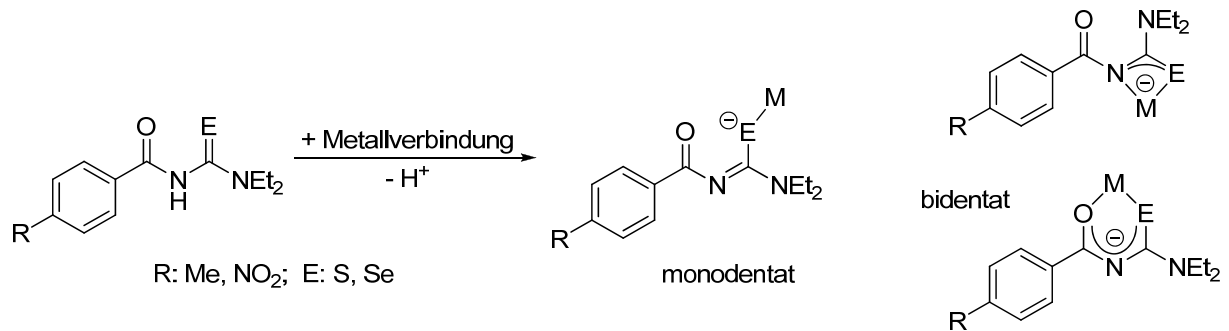


Abbildung 2.1.3. Die Synthese von Komplexen mit Thio- und Selenoureatoliganden und deren mögliche Bindungsmodi am Metall. Die Umsetzung der Metallverbindung mit dem deprotonierten Chalkogenoharnstoff kann zu mono- und bidentater Bindung an das Metallatom führen.

Aufgrund der Delokalisation des Elektronensystems unter Einbezug des aromatischen Benzoylrings entsteht aus dem protonierten, gewinkelten Chalkogenoharnstoffderivat ein annähernd planares Ureatogerüst im Komplex. Dies spiegelt sich auch in veränderten Bindungslängen und -winkeln wieder, wie man in der Folge sehen wird.

## 2.2 Goldkomplexe der Thio- und Selenoureate

### 2.2.1 Literaturüberblick

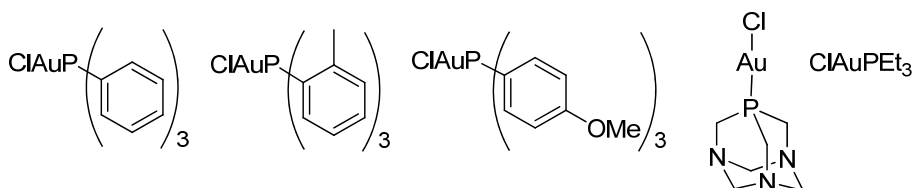
Die Goldchemie scheint unerschöpflich zu sein. Nach dem wegweisenden Buch Prof. Dr. H. Schmidbaurs<sup>[126]</sup> Ende des letzten Jahrtausends erschien jetzt die Fortsetzung dieser Chemie, editiert von Prof. Dr. F. Mohr<sup>[127]</sup>, mit Flüssigkristallchemie, theoretischer Forschung zu Goldclustern, Auophilie und Lumineszenz sowie Goldnanopartikeln und -oberflächen. Das junge Gebiet der Goldkatalyse wurde durch Prof. Dr. S. Hashmi eröffnet.<sup>[128]</sup> Ergänzend erschienen Bücher über supramolekulare Goldchemie<sup>[129]</sup> und Anwendungen von Goldverbindungen in Medizin, Industrie, Photographie etc.<sup>[130]</sup>

Seit den 90er Jahren wurden benzoylsubstituierte Thioharnstoffe wiederholt zur Extraktion von Gold(III) aus salzsaurer Lösung herangezogen, wobei meist nur Farbänderungen Hinweise auf die Entstehung des Metallkomplexes gaben.<sup>[131]</sup> Bereits beim ersten Extraktionsversuch<sup>[132]</sup> wurde festgestellt, dass Gold(III) leicht zu Gold(I) reduziert wird. Dieser Befund wurde mehrfach bestätigt,<sup>[133]</sup> u. a. durch Kristallisation der Gold(I)komplexe mit den protonierten Thioharnstoffen als Liganden.<sup>[72,131,134]</sup> Trotzdem gelang die Isolation eines Benzoylharnstoff-tetrachloraurats(III).<sup>[71]</sup>

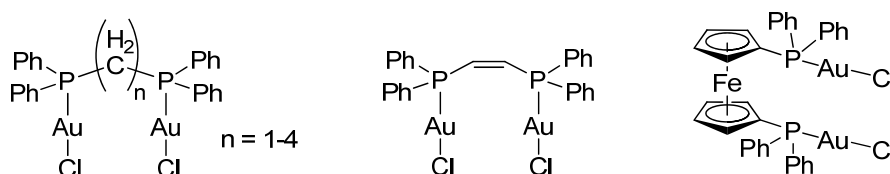
Zu benzoylsubstituierten Selenoharnstoffgold(I)komplexen gibt es keine Literatur, es soll jedoch einen homoleptischen Gold(III)komplex geben, der über den Fällungsbereich und seine Farblosigkeit charakterisiert wurde.<sup>[135]</sup>

Tabelle 2.2.1. Auflistung der eingesetzten Phosphangoldchloride. In der oberen Zeile die Monophosphanverbindungen vom Typ  $[\text{Au}(\text{P})\text{Cl}]$  mit P:  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(o\text{-tolyl})_3$ ,  $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$ , PTA, darunter die Bisphosphankomplexe  $[\text{Au}_2(\text{P-P})\text{Cl}_2]$  mit P-P:  $\mu\text{-dppm}$ ,  $\mu\text{-dppe}$ ,  $\mu\text{-dppp}$ ,  $\mu\text{-dppb}$ ,  $\mu\text{-dppee}$  und  $\mu\text{-dppf}$ .

#### $[\text{AuCl}(\text{P})]$



#### $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{P-P})]$



Phosphangold(I)chloride (Tab. 2.2.1) sind einfach herzustellen<sup>[136]</sup> und über  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale gut charakterisierbar. Sie verfügen zum Teil über interessante Eigenschaften wie Lumineszenz<sup>[137]</sup> und Antitumoraktivität<sup>[138,139]</sup>. Aus ihnen kann eine Fülle unterschiedlichster



Goldphosphankomplexe mit verschiedensten Charakteristika durch Substitution der Chloride synthetisiert werden.<sup>[127]</sup>

Eines der bekanntesten Derivate ist das Auranofin, ein mit einem acetylierten Zucker substituierter Triethylphosphangoldkomplex.<sup>[140]</sup> Diese Verbindung wird seit Jahren erfolgreich zur Behandlung rheumatischer Arthritis eingesetzt. Gandin et al.<sup>[139]</sup> untersuchte Triethylphosphangoldkomplexe mit unterschiedlichen Liganden, darunter Chlorid, Bromid, Wasser, Cyanid, Thiocyanid, Thiourea und Dithiocarbamat. Während die halogensubstituierten Komplexe die geringste Cytotoxizität aufweisen, ist die der Dithiocarbamatverbindung am stärksten.

### 2.2.2 Synthese

Zur Synthese der Chalkogenoureatogoldkomplexe werden *para*-methyl- und *para*-nitrosubstituierte Benzoylthio- (HSI, HSII) und Benzoylselenoharnstoffe (HSeI, HSeII) verwendet. Im ersten Schritt muss der Harnstoff deprotoniert werden, dann wird ein Phosphangoldchlorid hinzugefügt. Dessen Chloratom wird durch das monoanionische Chalkogenoureat substituiert (Abb. 2.2.1).

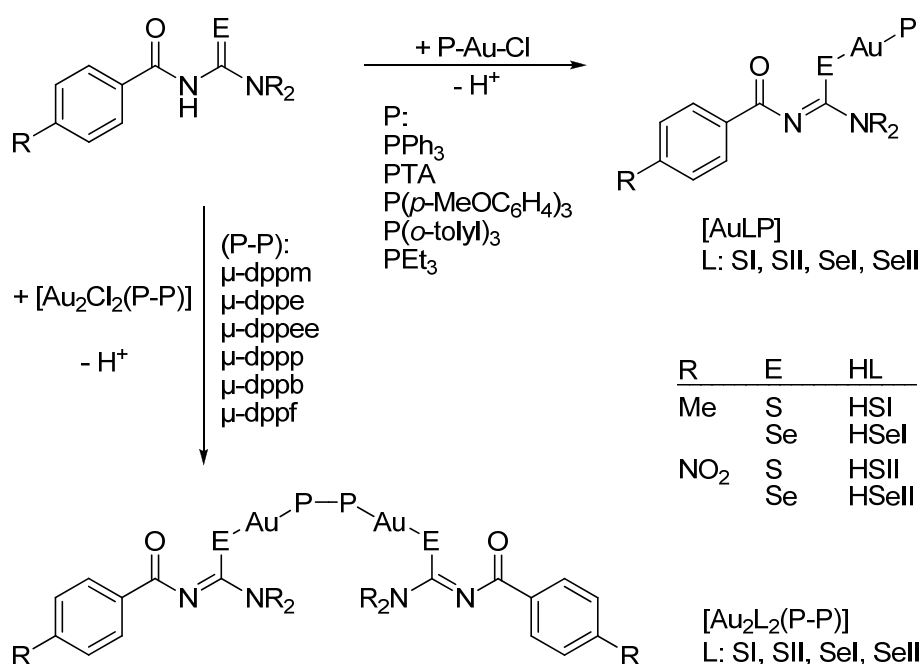


Abbildung 2.2.1. Bildung der Seleno- und Thioureatogoldphosphankomplexe durch Deprotonierung der Thio- bzw. Selenoharnstoffe, die das Chloridion des Goldphosphankomplexes substituieren.

Durch Optimierung der Synthese stellte sich heraus, dass zur vollständigen Umsetzung ein leichter Überschuss Chalkogenoharnstoff in Methanol mit Natriummethoxid als Base am besten geeignet ist. Das Nebenprodukt NaCl wird durch Filtration einer Dichlormethanolösung des Gemisches über Celite abgetrennt. Die Ausbeuten der Produkte, gelber bzw. farblos

Feststoffe, sind mit in der Regel mehr als 50% gut bis zufriedenstellend. Die nitro-substituierten Derivate sind schlechter löslich und damit leichter isolierbar, so dass deren Ausbeuten generell höher ausfallen. Ebenfalls aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten sind die Ausbeuten zweizähliger Phosphankomplexe meist besser als die der einzähligen.

Angesichts der Analogie zum Auranofin ist die Synthese von Triethylphoshangoldverbindungen interessant.  $[\text{Au}(\text{SII})(\text{PEt}_3)]$  und  $[\text{Au}(\text{SeII})(\text{PEt}_3)]$  sind gelbe Öle, welche schlecht isolierbar sind. Nach etwa 48 h ist schwarzes Pulver zu erkennen, welches für die Zersetzung der Produkte unter Metallabspaltung spricht. Sie sind deshalb für biologische Studien uninteressant und werden vernachlässigt.

Die Goldkomplexe  $[\text{Au}(\text{SII})\text{PTA}]$  und  $[\text{Au}(\text{SeII})\text{PTA}]$  wurden in biologischen Studien gegen Krebs getestet, die Ergebnisse werden in Abschnitt 2.6 zusammengefasst.

### 2.2.3 Charakterisierung

Das einfachste Mittel zur Charakterisierung bietet die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie (Tab. 2.2.2), bei der sowohl für die Monophosphan- als auch die symmetrisch substituierten Diphosphanverbindungen genau ein Signal pro Substanz im Spektrum zu beobachten ist.

Tabelle 2.2.2.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) der Phosphangoldchloride sowie der Thio- und Selenoureato-goldphosphankomplexe vom Typ  $[\text{Au}(\text{E})\text{P}]$  bzw.  $[\text{Au}_2(\text{E})_2(\text{P}-\text{P})]$  (E: SI, SII, SeI, SeII).

Goldphosphane	Goldchloride	$^{31}\text{P}$ -NMR-Daten			
		SI	SII	SeI	SeII
$\text{Au}(\text{PPh}_3)$	32.7	38.0	37.5	38.6	38.1
$\text{AuP}(\text{o-tolyl})_3$	9.7	18.4	17.6	20.5	19.7
$\text{AuP}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$	30.5	34.4	34.0	-	34.5
$\text{Au}(\text{PTA})$	-52.0 <sup>b</sup>	-50.8	-51.7	-48.8	-49.8
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppm})$	25.1	28.9	29.9	29.4	30.1
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppe})$	33.1	36.4	36.8	37.0	37.3
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppee})$	14.1	18.2	18.5	18.2	-
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppp})$	28.1	32.1	31.1	32.9	31.6
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppb})$	30.9	34.5	34.1	34.9	34.6
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppf})$	29.0	32.6	32.5	33.4	32.8

In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sind die chemischen Verschiebungen der Selenkomplexe meist geringfügiger ins tiefe Feld verschoben als die der korrespondierenden Schwefelverbindungen, oft nur ein halbes bis ein ppm. Im Vergleich der Chalkogenoamidkomplexe zu den

Phosphangoldchloriden ist die Verschiebung mit etwa 4 bis 8 ppm signifikant, allein das PTA fällt mit sehr geringen Signalverschiebungen von etwa 1 bis 3 ppm aus der Reihe.

In den  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren (Tab. 2.2.3) ist erwartungsgemäß eine starke Hochfeldverschiebung zu beobachten, denn das Goldatom mit positiver partieller Ladung nimmt Elektronendichte vom Selenatom auf und entschirmt dieses. Für die  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signale der methylsubstituierten Benzoylselenoureate werden, verglichen mit den Signalen der ungebundenen Selenoharnstoffe HSeI bzw. HSeII, je nach Phosphan Verschiebungen von 283 bis 193 ppm ins hohe Feld beobachtet, für die nitrosubstituierten von 283 bis 225 ppm.

Die Signale des selengebundenen Kohlenstoffs in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der nitrosubstituierten Chalkogenoharnstoffe liegen generell im höheren Feld gegenüber denen des schwefelgebundenen (Tab. 2.2.3). Dies ist auf die Koordination des Liganden an das Goldatom sowie die Deprotonierung des benachbarten Stickstoffatoms zurückzuführen. Einerseits gibt das Selenatom seine Elektronendichte weniger stark an den Kohlenstoff ab, da auch das Goldatom zur Verfügung steht, was zu einer Hochfeldverschiebung führen sollte. Auf der anderen Seite gibt nun der partiell positiv geladene Stickstoff seine Elektronendichte ab, die ursprüngliche Einfachbindung nimmt Doppelbindungscharakter an. Phosphane spielen bei der Verschiebung der Signale des Kohlenstoffs kaum eine Rolle, es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen Mono- und Diphosphanen zu beobachten.

Tabelle 2.2.3. Signifikante  $^{13}\text{C}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signale (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) der Thio- und Selenoharnstoffe und ihrer Thio- bzw. Selenoureatogoldphosphankomplexe vom Typ  $[\text{Au}(\text{L})\text{P}]$  bzw.  $[\text{Au}_2(\text{L})_2(\text{P}-\text{P})]$  (L: SI, SII, SeI, SeII).

	$^{13}\text{C}$ -NMR-Daten			$^{77}\text{Se}$ -NMR-Daten		
	SI (CS)	SII (CS)	SeI (CSe)	SeII (CSe)	SeI	SeII
Harnstoffe	179.3	178.2	180.5	179.8	476	502
$\text{Au}(\text{PPh}_3)$	172.2	177.5	173.5	168.6	197	236
$\text{AuP}(o\text{-tolyl})_3$	171.7	178.2	172.8	167.8	181	219
$\text{Au}(\text{PTA})$	172.3	176.8	171.9	167.1	-	244
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppm})$	174.1	178.2	172.1	166.7	240	277
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppe})$	172.5	175.6	173.6	168.7	197	231
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppee})$	171.6	177.1	172.2	-	228	-
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppp})$	-	176.6	172.9	167.9	252	242
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppb})$	-	176.6	172.9	166.7	207	240
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppf})$	171.3	176.2	173.3	168.4	193	235

Die meisten Thio- und Selenoureatogoldkomplexe sind sehr gut löslich, zersetzen sich jedoch in Lösung zum Teil innerhalb von 24 bis 48 Stunden. Aufgrund dessen ist es schwierig, geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Als Feststoffe sind die Komplexe im Allgemeinen luftstabil. Vom  $[\text{Au}_2(\mu\text{-dppf})\text{Cl}_2]$ -Komplex (Abb. 2.2.2) konnten für die

Röntgenkristallographie geeignete Einkristalle gezüchtet werden. Dessen Molekülstruktur (Abb. 2.2.2) ist meines Wissens das erste Beispiel für ein zweizähniges Selenoharnstoffderivat, das selektiv über das Selenatom koordiniert.

Im Komplex  $[\text{Au}_2(\mu\text{-dppf})\text{Cl}_2]$  binden monoanionische Selenoureatoliganden einzähnig über das Selen- an das Goldatom, im Einklang mit dem HSAB-Prinzip. Je zwei Goldatome mit linearer Koordinationssphäre (Tab. 2.2.4) sind über die Phosphoratome des Bis(diphenylphosphino)ferrocen miteinander verknüpft. Der Komplex besitzt ein Inversionszentrum am Eisenatom. Die dppf-Einheit besitzt eine gestaffelt antiperiplanare Anordnung der Cyclopentadienylringe mit einem Au-P-P-Au-Torsionswinkel von ca.  $180^\circ$  zueinander. Die Bindungsabständen zwischen Fe-C<sub>Centroid</sub> von etwa 1.651 Å und P-Au von 2.262 Å sind den Werten<sup>[141]</sup> anderer  $[\text{Au}_2(\mu\text{-dppf})\text{Cl}_2]$  Komplexe sehr ähnlich.

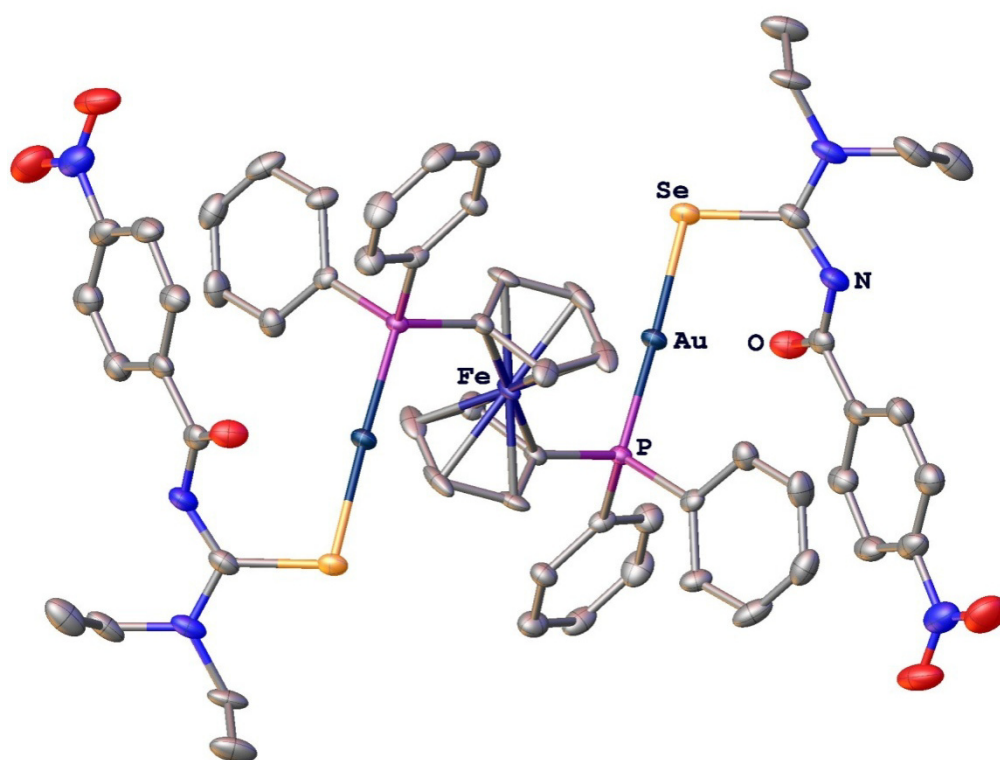


Abbildung 2.2.2. Olex2-Illustration der Molekülstruktur von  $[\text{Au}_2(\text{SeII})_2(\mu\text{-dppf})]$ . Die Schwingungsellipsoide weisen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% auf, Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Molekülstrukturen von Goldchloridkomplexen mit protonierten camphanylsubstituierten<sup>[134]</sup> und benzoylsubstituierten<sup>[72]</sup> Thioharnstoffliganden mit Monokoordination des Schwefels an das Goldatom sind bekannt (Abb. 2.2.3). In diesen agiert der Thioharnstoff als Neutralligand, der in seiner NH-tautomeren Form aufgrund seiner Ladungsverteilung nur einfach an das Goldatom koordinieren kann. Dementsprechend ändert sich die Ladungsverteilung des Harnstoffes im Vergleich zum freien Ligand kaum.



Abbildung 2.2.3. Goldchloridkomplexe mit camphanyl-<sup>[134]</sup> bzw. benzoylsubstituierten<sup>[72]</sup> protonierten Thioharnstoffliganden in ihrer NH-tautomeren Form.

Dies spiegelt sich auch in der Struktur wieder. Während im Ferrocenderivat dieser Arbeit das Selenoureatogerüst praktisch planar ist, steht in den Komplexen protonierter Thioharnstoffe die N-C=O-Einheit ungefähr senkrecht zur N-C=S-Einheit<sup>[134]</sup>, so wie es auch im ungebundenen Selenoharnstoff der Fall ist (vgl. Abschnitt 2.1.3, Tab. 2.1.2). Das heißt, im hier betrachteten Komplex ist die Ladung des Selenliganden vollständig delokalisiert, der aromatische Ring dreht sich in die Ebene der Harnstoffeinheit hinein.

Tabelle 2.2.4. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Komplexes  $[\text{Au}_2(\text{SeII})_2(\mu\text{-dppf})]$ .

Bindungen und Bindungslängen		Bindungs- und Torsionswinkel	
P-Au	2.2622(12)	P-Au-Se	177.84.73(8)
Au-Se	2.4125(6)	Au-Se-C	99.85(16)
Se-C	1.929(6)	Se-C=N(N)	124.0(4)
(Se)C-N(C(O))	1.318(7)	Se-C-N-C(O)	37.4(8)
(O)C-N	1.367(7)	O-C-N-C(Se)	24(1)
(O)C-C( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )	1.512(8)	O-C-C( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )-C( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )	6.3(8)

Der Au-Se-Bindungsabstand (Tab. 2.2.4) ist mit ca. 2.41 Å ein wenig länger als der vergleichbarer Schwefelverbindungen (ca. 2.30 Å<sup>[142]</sup>), ebenso der Se-C-Bindungsabstand von ca. 1.92 Å zu ca. 1.74-1.78 Å von Thioderivaten<sup>[142]</sup>. Diese strukturellen Unterschiede folgen aus dem größeren Radius des Selenatoms im Vergleich zu dem des Schwefels. Der Winkel um das Selenatom ist mit etwa 100° etwas enger als der um die Schwefelatome (ca. 106-110°<sup>[142]</sup>) wegen des höheren Anteils an s-Atomorbitalcharakter der zuletzt genannten.

An der CN(N)- und CSe-Bindungslänge ist klar zu erkennen, wie sich die NH-C=Se Einheit im Komplex in eine N=C-Se<sup>-</sup>-Einheit verwandelt. So verlängert sich die CSe-Bindung vom Selenoharnstoff zum Selenoureatoliganden um etwa 0.12 Å zur Einfachbindung, die CN-Bindung verkürzt sich um den gleichen Betrag zur Doppelbindung. Diese Beobachtungen sind in Kongruenz mit den Veränderungen der chemischen Verschiebungen, die bei den <sup>13</sup>C- und <sup>77</sup>Se-NMR-Daten zu beobachten sind. Durch die verbesserte Delokalisation des Elektronensystems kommt es zu Änderungen der Anteilsverhältnisse von Doppel- und Einfachbin-

dungscharakter zueinander, welche sich in den Wertedifferenzen zwischen Edukt und Produkt bei beiden Methoden deutlich zeigen.

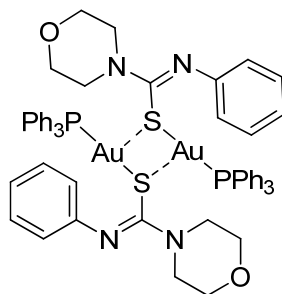


Abbildung 2.2.4. Beispiel eines entfernt verwandten Triphenylphosphangoldkomplexes mit Thioureatoligand und intermolekularen Wechselwirkungen.<sup>[142]</sup>

Die Goldatome sind schon an der Bis(diphenylphosphino)ferrocenyleinheit weit voneinander weg gedreht, damit sind intramolekulare Gold-Gold-Wechselwirkungen ausgeschlossen, intermolekulare finden sich ebenso wenig. Dies ist überraschend im Vergleich zu den Beobachtungen an Thioureatogoldphosphanen, welche intermolekulare aurophile Wechselwirkungen<sup>[134]</sup> und supramolekulare Strukturen<sup>[142]</sup> ausbilden. Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Sauerstoffatomen und verschiedenen Protonen tragen zum Zusammenhalt der Packung bei. Die Sauerstoffatome interagieren nicht mit den Goldatomen, bereits intramolekular sind die Atome dafür mit 3.4 Å zu weit von einander entfernt.

## 2.3 Palladium- und Platinkomplexe der Thio- und Selenoureate

### 2.3.1 Literaturüberblick

Erste Hinweise auf die Existenz von Palladium- und Platinchelatkomplexen mit schwefel- bzw. selenhaltigen *N,N*-Dialkyl-*N'*-benzoylharnstoffen gab es 1966. Damalige Studien beschränkten sich auf photometrische Messungen der chromatographischen Eigenschaften<sup>[143]</sup> bzw. Dünnschichtchromatographie, Fällungs-pH-Wert und Farbe<sup>[35,135]</sup> der Verbindungen. Ein Übersichtsartikel von 2001 fasst die Untersuchungen von Thioharnstoffkomplexen der Platin- gruppe zusammen,<sup>[34]</sup> bis heute wurden meistens homoleptische Komplexe publiziert.

Von Platinkomplexen mit benzoylsubstituierten Thioureaten wurden sowohl Stoffeigenschaften wie Lumineszenz<sup>[144]</sup> oder Flüssigkristallinität<sup>[145]</sup> untersucht als auch ihre biologische Aktivität, darunter die fungizide,<sup>[146,147]</sup> antibakterielle,<sup>[148]</sup> antimikrobielle,<sup>[149]</sup> gegen Malaria<sup>[150]</sup> und Tumore<sup>[151]</sup>.

Thiobenzoylharnstoffe in Palladiumkomplexen werden bis heute von mehreren Arbeitsgruppen studiert, darunter einer türkischen Gruppe um Arslan, die u. a. den antimikrobiellen<sup>[149]</sup> und fungiziden<sup>[110]</sup> Effekt dieses Typs von Verbindungen untersucht hat. Eine rumänischen Gruppe um Circu beleuchtet ihr thermisches<sup>[152]</sup> und mesomorphes Verhalten<sup>[145]</sup>.

Neben den Palladiumkomplexen mit benzoylsubstituierten Thioharnstoffderivaten beschäftigen sich die Arbeitsgruppen von Koch<sup>[77]</sup> und Kirmse<sup>[74]</sup> inzwischen auch mit denen von Selenobenzoylharnstoffverbindungen. Analog einiger vor kurzem veröffentlichter Palladium<sup>[78,153]</sup> und Platinderivate<sup>[153]</sup> wurden die Verbindungen dieser Arbeit synthetisiert.

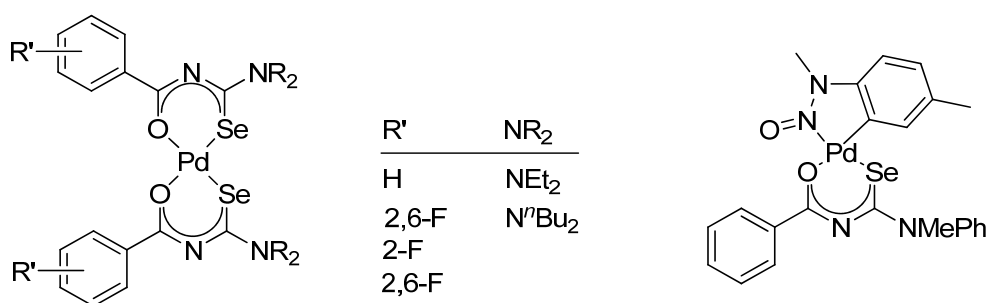


Abbildung 2.3.1. Literaturbekannte homo-<sup>[49,50,73,74,77,154]</sup> und heteroleptische<sup>[78]</sup> Palladiumselenoureato- komplexe mit quadratisch-planar koordinierten Palladiumatomen in *cis*-Konfiguration.

Phenanthrolin- und bipyridylsubstituierte Palladiumkomplexe wechselwirken mit der DNA. Durch ihre planare Struktur interkalieren sie mit der Doppelhelix, d. h. sie schieben sich in diese hinein, auch wenn sie mit einfachen Thioharnstoffen substituiert sind.<sup>[155,156]</sup> Ähnlich ihren Palladiumanaloga können auch thioharnstoffsubstituierte Bipyridylplatinverbindungen mit DNA interagieren.<sup>[157]</sup>

Vor einigen Jahren wurde versucht, mit Hilfe von DNA das Kristallwachstum eines mit einem Benzoylthioharnstoff substituierten Bipyridylplatinkomplex zu steuern.<sup>[158]</sup> Mit bipyridyl- und phenanthrolinsubstituierten Derivaten wurden „DNA-Schmelzexperimente“<sup>[148]</sup> durchgeführt, d. h. es wurde beobachtet, wie die Komplexe an das Phosphatgerüst der DNA koordinieren und diese zum Aufrollen ihrer helikalen Struktur bringen. Aus diesen Gründen und im Hinblick auf die nicht abreißende Bedeutung Cisplatin und seiner Derivate als potentielle Medikamente gegen Krebs<sup>[79]</sup> sind die entsprechenden Verbindungen als Ausgangsmaterialien besonders interessant.

### 2.3.2 Synthese

Der Chalkogenoharnstoff wird in Acetonitril mit Natriumacetat oder Triethylamin deprotoniert. Die Zugabe eines Palladium- oder Platinsalzes  $[MCl_2L_2]$  (M: Pd, L:  $(PPh_3)_2$ ,  ${}^tBu_2bipy$ , 1,10-phen, 4,7-Me<sub>2</sub>-1,10-phen; M: Pt, L:  $(PPh_3)_2$ ,  ${}^tBu_2bipy$ , 1,10-phen) führt zur Substitution der Chloridionen am Palladium durch das Thio- bzw. Selenoureat. Mit Hexafluorophosphat als Gegenion konnten die Palladiumkomplexe als gelbe und die Platinkomplexe als orangefarbene Substanzen erhalten werden (Abb. 2.3.2).

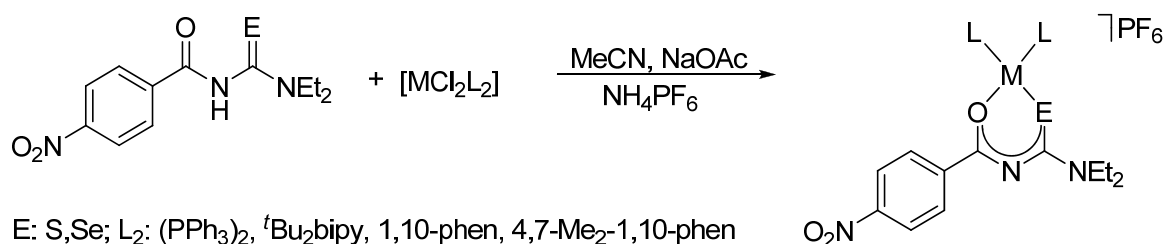


Abbildung 2.3.2. Reaktion der Nitroharnstoffe HSII und HSeII mit einem Palladium- oder Platinsalz des Typs  $[ML_2Cl_2]$  zum Komplex der Struktur  $[M(SII)L_2]PF_6$  bzw.  $[M(SeII)L_2]PF_6$  (M: Pd, E: S, Se, L<sub>2</sub>:  $(PPh_3)_2$ ,  ${}^tBu_2bipy$ , 1,10-phen, 4,7-Me<sub>2</sub>-1,10-phen; M: Pt, E: S, L<sub>2</sub>:  $(PPh_3)_2$ ,  ${}^tBu_2bipy$ , 1,10-phen, E: Se, L<sub>2</sub>:  ${}^tBu_2bipy$ , 1,10-phen).

Da die biologische Aktivität der Komplexe von Interesse ist, wurden exemplarisch die Komplexe  $[Pd(SII)(1,10-phen)]PF_6$  und  $[Pd(SeII)(1,10-phen)]PF_6$  auf ihre Aktivität gegen Tumore untersucht. Detaillierte Informationen finden sich in Abschnitt 2.6.

### 2.3.3 Charakterisierung

Die meisten Palladium- und Platinverbindungen konnten sauber isoliert und vollständig charakterisiert werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist das Verschwinden des NH-Protonensignals vom Edukt zum Produkt gut zu erkennen. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt für jeden Triphenylphosphanligand ein Dublett in Abhängigkeit von der Position zum Sauerstoff- bzw. Schwefel- oder Selenatom des Chalkogenoureates. Die Signale sind durch rund 10 ppm getrennt. Da die



chemische Äquivalenz verloren gegangen ist, findet man Kopplungskonstanten von ca. 25 Hz für den Platin- und ca. 27-30 Hz für den Palladiumkomplex. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der schwefelgebundenen Kohlenstoffatome sind offenbar aufgrund der unterschiedlichen polarisierenden Wirkung der Chalkogenatome zu denen des Selenanalogons um ca. 4 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Signale der Palladiumkomplexe bei 28 und 40 ppm bzw. 24 und 37 ppm sind im Vergleich zu denen der Platinanaloge bei 11 und 22 ppm wiederum stärker tieffeldverschoben, weil das Platin durch die größere Zahl an Elektronen den Phosphoratomkern stärker abgeschirmt lässt und dieser damit die geringere Verschiebung besitzt. Zusätzlich sind im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Platinderivats  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten von ca. 3850 und 3100 Hz sichtbar. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal des Gegenions  $[\text{PF}_6]^-$  liegt für jede Verbindung bei etwa -144 ppm. Dies lässt darauf schließen, dass es in Lösung nicht an das Kation koordiniert. Für die Aufnahme von  $^{13}\text{C}$ -,  $^{77}\text{Se}$ - oder  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektren waren die Komplexe in der Regel nicht ausreichend löslich. Allein von  $[\text{Pd}(\text{SeII})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  und  $[\text{Pt}(\text{SII})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  konnten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit einem CSe-Signal bei 168.7 ppm und einem CS-Signal bei 166.9 ppm gemessen werden. Beide Signale sind im Vergleich zu denen der ungebundenen Chalkogenoharnstoffe über 10 ppm tieffeldverschoben.

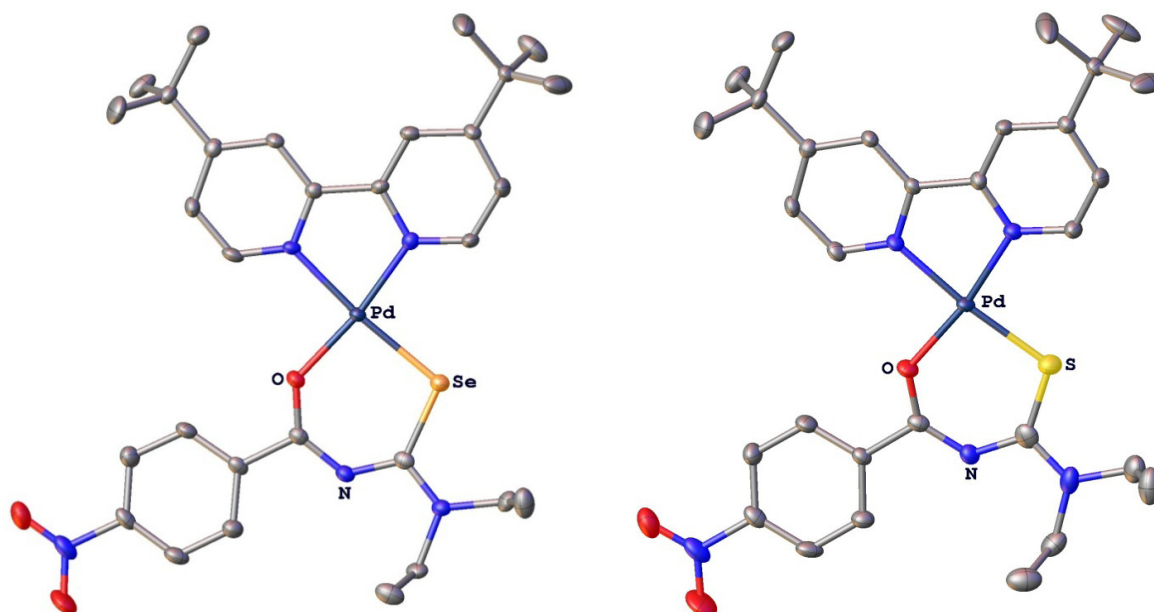


Abbildung 2.3.3. Olex2-Illustration der Molekülstrukturen von den Kationen  $[\text{Pd}(\text{SeII})(\text{Bu}_2\text{bipy})]^+$  und  $[\text{Pd}(\text{SII})(\text{Bu}_2\text{bipy})]^+$ . Die Gegenionen  $\text{PF}_6^-$  und die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

Sechs von acht Palladiumchalkogenoureatokomplexe (Abb. 2.3.3, 2.3.4 und 2.3.5) sowie drei von sechs Platinchalkogenoureatokomplexe (Abb. 2.3.5 und 2.3.6) kristallisierten aus und konnten röntgenographisch untersucht werden. In allen Strukturen ist das Palladium- bzw. Platinatom erwartungsgemäß quadratisch-planar koordiniert, einerseits vom zweizähligen deprotonierten nitrobenzoylsubstituierten Chalkogenoureat, andererseits von Liganden wie zwei Triphenylphosphanen, einem Di(Butyl)bipyridyl- oder 1,10-Phenanthrolinliganden.

Der Chalkogenoureatoligand erfährt eine starke Delokalisation seines Elektronensystems unter Einbezug des Palladiums. Der nitrosubstituierte Benzoylring dreht sich in eine Ebene mit dem Palladium- bzw. Platinatom und dem Chalkogenoureatogerüst, was an den Torsionswinkeln (Tab. 2.3.1 und 2.3.2) besonders gut ablesbar ist. Deshalb sind alle Komplexe annähernd planar, allein die Phenylringe der  $\text{PPh}_3$ -Gruppen treten aus dieser Ebene heraus. Die C-E-Bindungslängen verlängern sich geringfügig einhergehend mit der Änderung von einer Doppel- zur Einfachbindung. Aufgrund der gegenläufigen Änderung der (E)C-N-Bindung verkürzt sich diese um ca. 0.1 Å.

Die Chalkogenatome besitzen Pd-E-C-Winkel von 103-109 °C, wobei der Winkel um das Selenatom generell etwa 3° kleiner ist als der um das Schwefelatom. Dafür verantwortlich ist wahrscheinlich der stärkere p-Atomorbitalcharakter des Selen- im Vergleich zum Schwefelatom. Die Pd-O-Bindungslänge ist in allen Verbindungen etwa gleich lang, ebenso die Pd-P bzw. Pd-N-Bindungen. Die Pd-S-Bindung ist mit ca. 2.24-2.30 Å immer etwa 0.1 Å kürzer als die Pd-Se-Bindung von etwa 2.35-2.40 Å im Einklang mit dem etwas größeren Radius des Selenatoms.

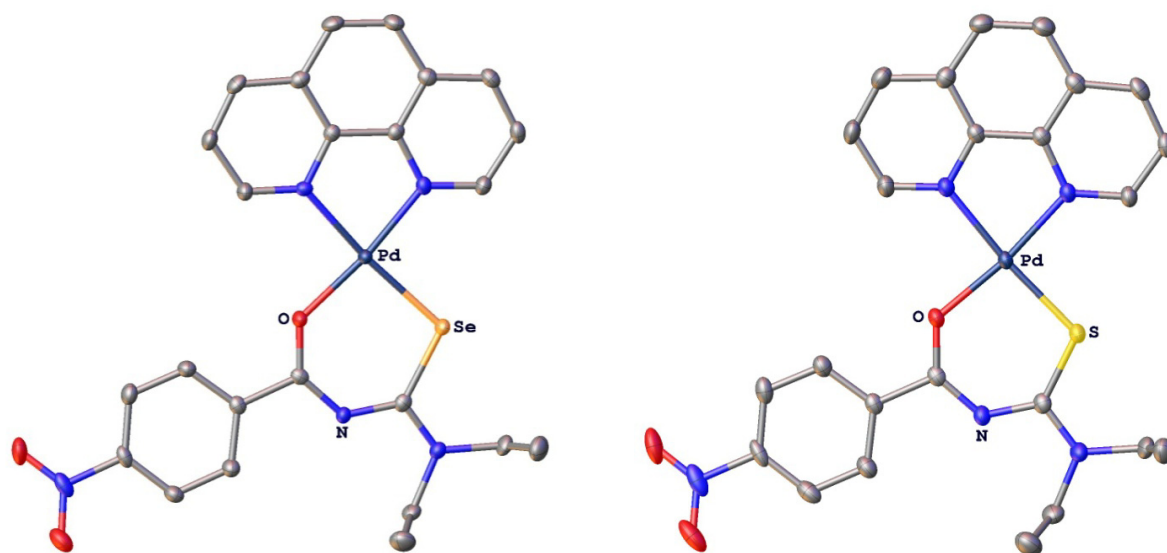


Abbildung 2.3.4. Olex2-Illustration der Molekülstrukturen von den Kationen  $[\text{Pd}(\text{SeII})(1,10\text{-phen})]^+$  und  $[\text{Pd}(\text{SII})(1,10\text{-phen})]^+$ . Etwaige Lösemittelmoleküle, die Gegenionen  $\text{PF}_6^-$  und die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

In den Triphenylphosphanverbindungen  $[\text{Pd}(\text{SII})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  und  $[\text{Pd}(\text{SeII})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  (Abb. 2.3.5) wird aufgrund der unterschiedlichen Chalkogenatome der *trans*-Effekt beobachtet. Die P-Pd-Bindung in *trans*-Position zur Pd-Se-Bindung ist mit ca. 2.37 Å um etwa 0.13 Å länger als die gegenüber der Pd-O-Bindung. Die P-Pd-Bindung in *trans*-Position zur Pd-S-Bindung ist mit ca. 2.36 Å um etwa 0.11 Å länger verglichen mit der P-Pd-Bindung gegenüber der Pd-O-Bindung. Offenbar schiebt das Selenatom deutlich mehr Elektronendichte an das Palladiumatom als das Schwefel- oder das zwei Perioden darüber im Periodensystem

stehende Sauerstoffatom. Dementsprechend verlängert sich die Pd-P-Bindung in *trans*-Position zu den deutlich weicheren Chalkogenatomen vom Schwefel zum Selen.

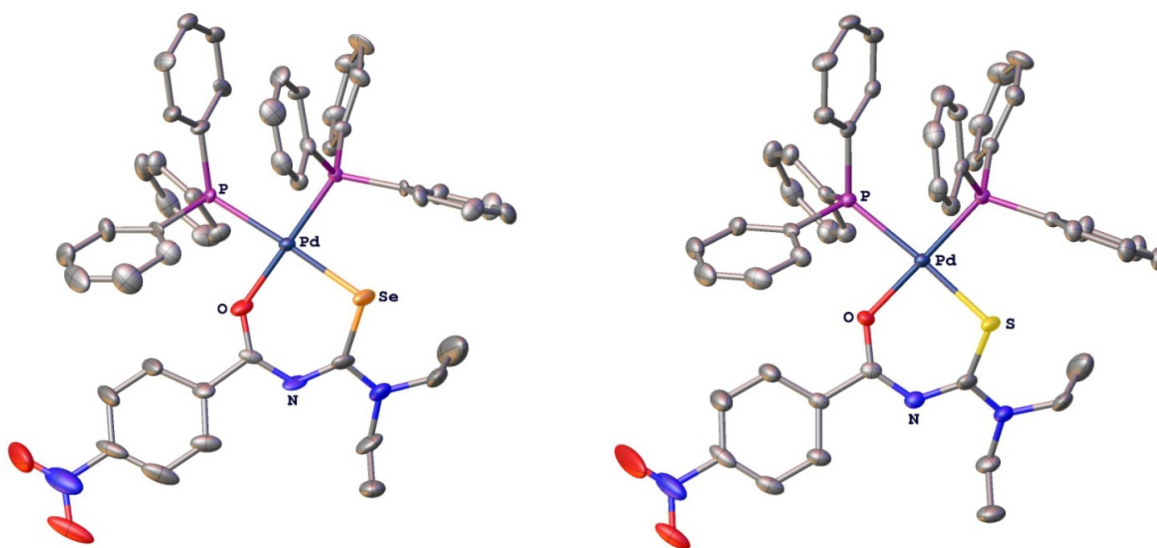


Abbildung 2.3.5. Olex2-Illustration der Molekülstrukturen von den Kationen  $[\text{Pd}(\text{SeII})(\text{PPh}_3)_2]^+$  und  $[\text{Pd}(\text{SII})(\text{PPh}_3)_2]^+$ . Die Gegenionen  $\text{PF}_6^-$  und die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

Der gleiche Effekt ist auch bei der analogen Platinverbindung  $[\text{Pt}(\text{SII})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  zu beobachten (Abb. 2.3.6, Tab. 2.3.2). Hier ist die P-Pd-Bindung gegenüber der Pd-Se-Bindung mit ca. 2.33 Å um etwa 0.1 Å länger als die P-Pd-Bindung gegenüber der Pd-O-Bindung. Bei den anderen Komplexen ist kein nennenswerter *trans*-Effekt zu beobachten.

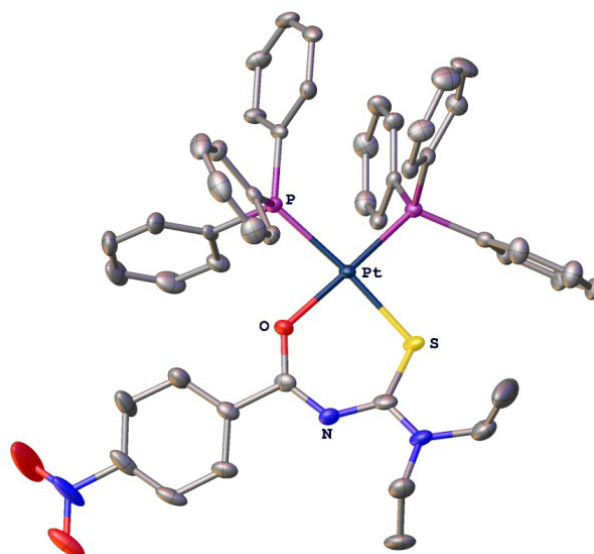


Abbildung 2.3.6. Olex2-Illustration von der Molekülstruktur des Kations  $[\text{Pt}(\text{SII})(\text{PPh}_3)_2]^+$ . Des Gegenions  $\text{PF}_6^-$  und die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

Tabelle 2.3.1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der sechs erhaltenen Palladiumchalkogeno-ureatokomplexe vom Typ [Pd(EII)L<sub>2</sub>]. Je drei Schwefel- und Selenderivate wurden röntgenkristallographisch untersucht (EII: SII oder SeII, L<sub>2</sub>: (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy, 1,10-phen).

	[Pd(SII) (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	[Pd(SeII) (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	[Pd(SII) ( <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> bipy)] PF <sub>6</sub>	[Pd(SeII) ( <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> bipy)] PF <sub>6</sub>	[Pd(SII) (1,10- phen)]PF <sub>6</sub>	[Pd(SeII) (1,10- phen)]PF <sub>6</sub>
Bindungslängen, E: S, Se						
Pd-E	2.2970(7)	2.3981(11)	2.2593(8)	2.3530(4)	2.2357(5)	2.3455(3)
Pd-O	2.048(2)	2.049(7)	1.9763(19)	1.986(2)	1.9809(13)	1.9901(13)
( <i>trans</i> -E)Pd-L	2.3554(8)	2.366(2)	2.039(2)	2.065(2)	2.0603(16)	2.0720(17)
( <i>trans</i> -O)Pd-L	2.2488(8)	2.248(2)	2.023(2)	2.020(3)	2.0228(16)	2.0309(17)
C-E	1.744(3)	1.894(9)	1.704(3)	1.883(3)	1.731(2)	1.884(2)
C-O	1.281(3)	1.267(10)	1.282(3)	1.278(4)	1.282(2)	1.275(2)
(E)C-N(C(O))	1.357(4)	1.344(14)	1.361(4)	1.340(4)	1.352(2)	1.350(2)
(O)C-N	1.302(4)	1.321(13)	1.304(4)	1.318(4)	1.315(2)	1.314(3)
(O)C-C( <i>p</i> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )	1.496(5)	1.478(14)	1.507(4)	1.505(5)	1.498(3)	1.509(3)
Bindungs- und Torsionswinkel						
L-Pd-E	95.02(3), 176.24(3)	88.37(6), 175.09(7)	94.73(7), 174.29(7)	94.61(7), 174.06(7)	92.83(5), 173.41(5)	93.04(5), 173.79(5)
L-Pd-L	95.02(3)	95.14(8)	80.32(9)	80.28(10)	81.34(6)	81.21(7)
Pd-E-C	106.33(11)	103.1(3)	108.78(11)	105.25(10)	108.85(7)	105.33(6)
O-C-N-C(E)	9.5(6)	11(2)	1.0(5)	2.5(6)	4.1(4)	0.5(4)
O-C-C( <i>p</i> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )- C( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )	2.7(5)	4(1)	12.3(4)	12.7(5)	3.1(3)	4.5(3)
E-C-N-C(O)	25.7(5)	22(2)	10.6(5)	8.2(5)	3.4(3)	1.1(3)

Zur Stabilität der Packungen tragen van-der-Waals-Kräfte zwischen Fluoratomen der PF<sub>6</sub><sup>-</sup> Anionen und den Protonen der kationischen Palladiumspezies bei. Außerdem wechselwirken die Sauerstoffatome der NO<sub>2</sub>-Gruppen über van-der-Waals-Kräfte mit Alkyl- oder Phenylprotonen des Nachbarkations.

Bei den Triphenylphosphankomplexen sind ausschließlich die Protonen der PPh<sub>3</sub>-Gruppen in van-der-Waals-Wechselwirkungen zu den Fluoratomen des PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Ions involviert. Im Schwefelderivat kommt es zu zusätzlichen verbrückenden Wechselwirkungen über eingelagertes Aceton. Die van-der-Waals-Kräfte der NO<sub>2</sub>-Sauerstoffatome in den phenanthrolinsubstituierten Komplexen beschränken sich auf Kontakte zu den Protonen der Phenanthrolinliganden.

Zwischen den Bipyridylkomplexen sind erwartungsgemäß auch die Protonen der Stickstoffliganden durch H-F-Wechselwirkungen an der Packungsbildung beteiligt. Zusätzlich baut das Chalkogenatom, analog der Platinchalkogenoureatobipyridylkomplexe, in jedem der Komplexe intermolekulare van-der-Waals-Kontakte zum Methylproton einer  $\text{NEt}_2$ -Gruppe auf.

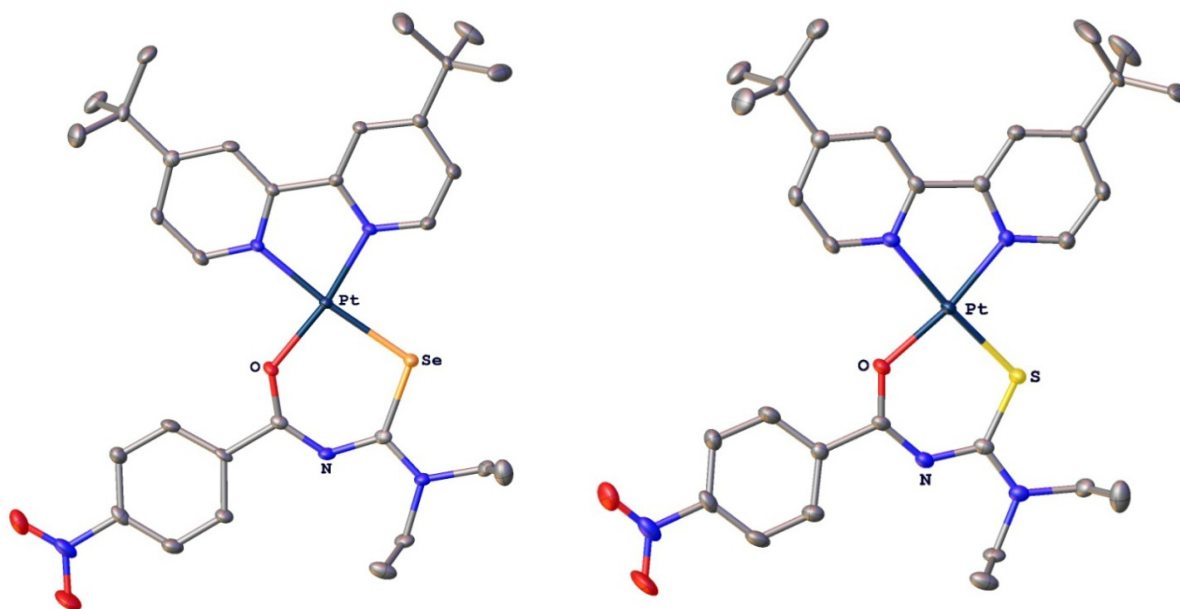


Abbildung 2.3.7. Olex2-Illustration von den Molekülstrukturen der Kationen  $[\text{Pt}(\text{SeII})(\text{Bu}_2\text{bipy})]^+$  und  $[\text{Pt}(\text{SII})(\text{Bu}_2\text{bipy})]^+$ . Die Gegenionen  $\text{PF}_6^-$  und die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

Unter den Platinkomplexen ist die Pt-Se-Bindungslänge rund  $0.12 \text{ \AA}$  länger als die zwischen Platin- und Schwefelatom (Abb. 2.3.6 und 2.3.7, Tab. 2.3.2). Dies ist auf die unterschiedlichen Ionenradien der Chalkogenatome zurückzuführen. Die Winkel Pt-E-C und Bindungslängen Pt-E und E-C um die Chalkogenatome stimmen mit denen der strukturell verwandten Palladiumchalkogenoureatokomplexe gut überein.

Bei Betrachtung dieses Winkels der analogen Bis(butyl)bipyridylderivate fällt auch bei den Platinkomplexen der ca.  $4^\circ$  kleinere Winkel um das Selenatom im Vergleich zum Schwefelatom auf. Der Winkel um das Selenatom von ca.  $105^\circ$  mit dem größeren p-Orbitalcharakter liegt näher an  $90^\circ$  als der des Schwefelatoms von ca.  $109^\circ$ .

Zwischen den Bipyridylkomplexen baut das Chalkogenatom, in Analogie zu den Palladiumchalkogenoureatobipyridylkomplexen, intermolekulare van-der-Waals-Kontakte zu einem der Methylprotonen der  $\text{NEt}_2$ -Gruppe des benachbarten Kations auf.

Die Packung des Komplexes  $[\text{Pt}(\text{SII})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6^-$  wird durch van-der-Waals-Kräfte zwischen Fluoratomen der  $[\text{PF}_6]^-$  Anionen und den Protonen der kationischen Spezies verstärkt. Die Sauerstoffatome der  $\text{NO}_2$ -Gruppen wechselwirken ebenfalls über van-der-Waals-Kräfte mit Alkyl- oder Phenylprotonen des Nachbarkations.

## 2 Diskussion und Ergebnisse der Seleno- und Thioharnstoffderivate

Tabelle 2.3.2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Platinchalkogenoureatokomplexe [Pt(II)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>), [Pt(SeII)(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy)]PF<sub>6</sub> und [Pt(SeII)(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy)]PF<sub>6</sub>.

	[(SII)Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> )	[(SII)Pt( <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> bipy)]PF <sub>6</sub>	[(SeII)Pt( <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> bipy)]PF <sub>6</sub>
<b>Bindungslängen, E: S, Se</b>			
Pt-E	2.3006(13)	2.2526(8)	2.3649(3)
Pt-O	2.055(4)	1.986(2)	2.000(2)
( <i>trans</i> -E)Pt-L	2.3277(13)	2.042(3)	2.051(2)
( <i>trans</i> -O)Pt-L	2.2336(13)	2.010(3)	2.005(2)
C-E	1.745(6)	1.736(3)	1.888(3)
C-O	1.285(6)	1.289(4)	1.281(4)
(E)C-N(C(O))	1.351(8)	1.355(4)	1.348(4)
(O)C-N	1.313(7)	1.310(4)	1.309(4)
(O)C-C( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )	1.494(8)	1.504(5)	1.499(4)
<b>Bindungs- und Torsionswinkel</b>			
L-Pt-E	89.45(5)	95.42(7)	95.14(7)
	174.88(5)	174.97(8)	174.33(7)
L-Pt-L	95.65(5)	80.05(10)	79.97(10)
Pt-E-C	106.5(2)	109.08(11)	105.11(9)
O-C-N-C(E)	12(1)	1.5(6)	1.0(6)
O-C-C( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )- C( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )	1.4(8)	11.1(4)	10.9(4)
E-C-N-C(O)	22.8(9)	6.6(5)	7.9(5)

## 2.4 Rutheniumkomplexe der Thio- und Selenoureate

### 2.4.1 Literaturüberblick

1982 wurden erstmals zwei benzoylsubstituierte Thioharnstoffverbindungen mit Ruthenium als Trischelatkomplexe veröffentlicht,<sup>[159]</sup> ihre Charakterisierung blieb auf UV-Vis, IR und ESCA-Spektroskopie begrenzt. Eine dazugehörige Molekülstruktur<sup>[160]</sup> wurde acht Jahre später entschlüsselt (Abb. 2.4.1).

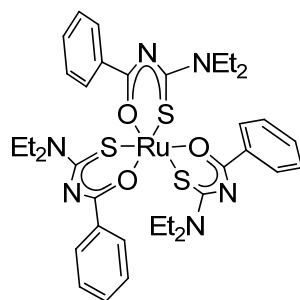


Abbildung 2.4.1. Homoleptischer Rutheniumkomplex mit drei Thioureatoliganden in verzerrt oktaedrischer Koordination mit dreizähliger Achse (nach Sieler et al.<sup>[160]</sup>).

Derivate benzoylsubstituierter Thioharnstoffverbindungen mit unterschiedlichen Amingruppen wurden für die Chromatographie mit Metallchelaten eingesetzt<sup>[35,161]</sup> und in thermischen Studien<sup>[162-166]</sup> untersucht. Kürzlich erschien die katalytische Oxidation von Alkoholen zu Ketonen durch Rutheniumthioharnstoffderivate<sup>[167]</sup> und ein 2,6-difluorobenzoylsubstituierter Thioharnstoffkomplex<sup>[153]</sup> aus unserer Arbeitsgruppe.

Auf Rutheniumkomplexe mit benzoylsubstituierten Selenoharnstoffen als Chelatliganden gab es durch chromatographischen Studien erste Hinweise.<sup>[35]</sup> Es war deshalb von großem Interesse, einen Rutheniumselenoureatokomplex zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren.

Rutheniumarenkomplexe des Typs  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-Aren})(\text{PTA})]$ , genannt RAPTA-Komplexe,<sup>[168,169]</sup> zeigen eine ähnliche biologische Aktivität gegen Tumore wie die zur Zeit klinisch getesteten Rutheniumverbindungen Imidazolium-*trans*-DMSO-imidazoltetrachlororuthenat, NAMI-A,<sup>[170]</sup> und *trans*-[Tetrachlorobisindazolruthenat], KP1019<sup>[171]</sup>. In Anlehnung an diese Verbindungen wurden unter dem Gesichtspunkt, dass die hier präsentierten Komplexe auch gegen Krebs getestet werden, arensubstituierte Rutheniumkomplexe ([172-174] und darin enthaltene Literatur) in Kombination mit Chalkogenoharnstoffen gewählt.

### 2.4.2 Synthese

Aus dem Dimer  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$  lassen sich durch Erhitzen unter Rückfluss mit den nitrosubstituierten Harnstoffen, Triethylamin, Triphenylphosphan und Ammoniumhexafluorid in

Methanol die entsprechenden orangenen monomeren Schwefel- und Selenkomplexe  $[\text{Ru}(\text{II})(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cym})]\text{PF}_6$  und  $[\text{Ru}(\text{SeII})(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cym})]\text{PF}_6$  herstellen (Abb. 2.4.2).

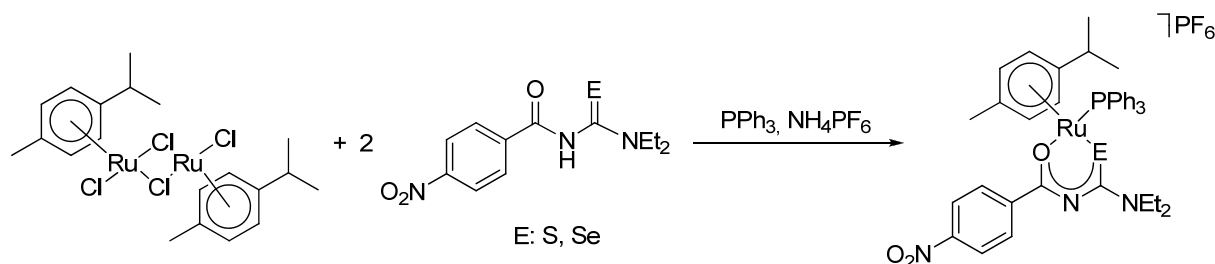


Abbildung 2.4.2. Die Synthese der Rutheniumchalkogenoureatokomplexe aus  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$  und zwei Äquivalenten des Chalkogenoharnstoffs HSII bzw. HSeII,  $\text{PPh}_3$  und  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der erste Rutheniumselenoureatokomplex erhalten und vollständig charakterisiert. Da die biologische Aktivität beider Komplexe von Interesse war, wurde diese näher untersucht. Detaillierte Informationen finden sich in Abschnitt 2.6.

### 2.4.3 Charakterisierung

In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (Tab. 2.4.1) sieht man das Phosphansignal des thioureatosubstituierten Rutheniumkomplexes bei 38 ppm, das des Selenanalogons bei 39 ppm. Die Signale der in Lösung vollständig solvatisierten  $\text{PF}_6^-$  Ionen erscheinen beide erwartungsgemäß bei -144 ppm.

Aufgrund der Chiralität des Metallatoms geht die chemische Äquivalenz der Cymolprotonen am aromatischen Ring und an den CH-gebundenen Methylgruppen verloren. Dadurch besitzt in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren jede Methylgruppe und jedes Proton am aromatischen Ring ein eigenes Signal, ebenso wie jedes der entsprechenden Cymolkohlenstoffatome sein eigenes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal zeigt. Die Signale der Kohlenstoffatome der Phenylringe zeigen Kopplungen mit dem Phosphoratom. Zusätzlich sind  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Kohlenstoffatome des Cymolringes, welche über das Rutheniumatom mit dem Phosphoratom koppeln, in Dubletts aufgespalten. Die Kopplungskonstanten schwanken zwischen 1.5 und 6.5 Hz aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Anordnung des Triphenylphosphans zum Cymolring am Rutheniumatom.

Im Vergleich zu den freien Harnstoffen sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale (Tab. 2.4.1) der quartären Kohlenstoffatome am Schwefelatom um 5 ppm und am Selenatom um 10 ppm hochfeldverschoben. Für das quartäre Kohlenstoffatom am Schwefel ( $^3J_{\text{P-C}} = 2.0$  Hz) bzw. Selen ( $^3J_{\text{P-C}} = 4.2$  Hz) liegt ein Dublett vor, das aus der Kopplung über Schwefel bzw. Selen und Ruthenium hinweg mit dem Phosphoratom (P-Ru-E-C; E: S, Se) entsteht.

Im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum ist das Signal des Produkts im Vergleich zu dem des freien Liganden um mehr als 500 ppm auf -26 ppm in das hohe Feld verschoben. Das Ruthenium nimmt sehr



viel Elektronendichte vom Selenatom auf und entschirmt es stark. In der Literatur gibt es keine  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Daten vergleichbarer Rutheniumselenverbindungen.

Tabelle 2.4.1. Signifikante NMR-Daten (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) der Rutheniumkomplexe.

$\delta$ (ppm)	$^{31}\text{P}$ -NMR-Daten PPh <sub>3</sub>	$^{13}\text{C}$ -NMR-Daten CE (E: S, Se)	$^{77}\text{Se}$ -NMR-Daten
SII		178.2	
SeII		179.8	502
RuS	37.9	173.2 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 2.0$ Hz)	
RuSe	39.5	169.8 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4.2$ Hz)	-26 <sup>a</sup>

(a) DMSO-d<sub>6</sub>.

In der Molekülstruktur (Abb. 2.4.3) ist jedes Rutheniumatom von einem *p*-Cymolligand, einem Triphenylphosphan und einem *O,S*- bzw. *O,E*-koordinierendem bidentaten Chalkogenoureat umgeben. Als Gegenion kristallisiert  $\text{PF}_6^-$  aus. Das chirale Metallzentrum weist eine pseudo-tetraedrische Klavierhockerstruktur („piano stool“) mit *p*-Cymol als Sitzfläche auf. Im Einkristall jeder Verbindungen liegt ein Racemat mit gleichen Anteilen beider Enantiomere vor. Da das Cymol relativ viel Raum einnimmt, zwingt es den zweizähligen deprotonierten Harnstoff sowie den Triphenylphosphanliganden als Stuhlbeine nah aneinander. Die Winkel um das Rutheniumatom betragen deshalb etwa  $90^\circ$  (Tab. 2.4.2; O-Ru-E: S  $90.02(5)^\circ$ , Se  $89.73(7)^\circ$ ; S  $91.9(2)^\circ$ <sup>[160]</sup>; O-Ru-P (S  $84.70(5)^\circ$ , Se  $85.34(7)^\circ$ ). Die O-Ru-E-Winkel (E: S, Se) sind mit denen einer Molekülstruktur vergleichbar, in der drei benzoylsubstituierte Thioharnstoffliganden ein Ruthenium(III)atom oktaedrisch umgeben (vgl. Abb. 2.4.1)<sup>[160]</sup>.

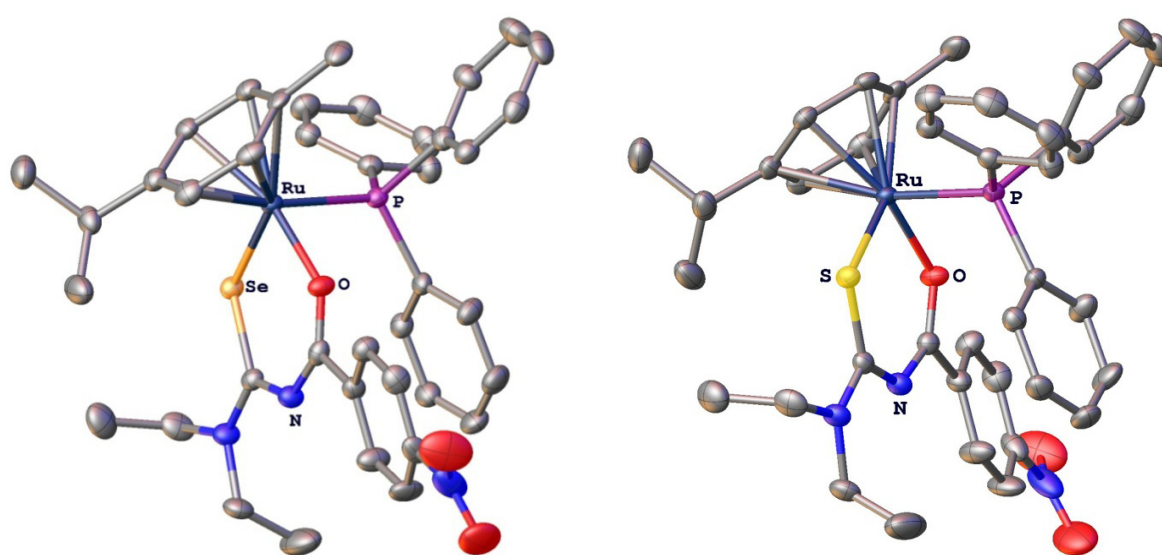


Abbildung 2.4.3. Olex2-Illustration der Molekülstrukturen der Kationen  $[\text{Ru}(\text{L})(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cym})]^+$  (L: SII, SeII). Die Gegenionen  $\text{PF}_6^-$  und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

Setzt man ein Centroidatom in den Cymolring, so lässt sich die Koordination des Rutheniums mit einem Tetraeder vergleichen. Die Abweichung vom idealen Tetraederwinkel von  $109.5^\circ$  beträgt bei den P-Ru-E bzw. P-Ru-O-Winkeln dieser Verbindungen rund  $20^\circ$ , sie werden gestaucht. Die Winkel zum Cymol weiten sich hingegen um etwa  $10^\circ$  (S: P-Ru-C<sub>centroid</sub>  $133.38^\circ$ , O-Ru-C<sub>centroid</sub>  $124.19^\circ$ , S-Ru-C<sub>centroid</sub>  $124.89^\circ$ ; Se: P-Ru-C<sub>centroid</sub>  $133.74^\circ$ , O-Ru-C<sub>centroid</sub>  $124.2^\circ$ , Se-Ru-C<sub>centroid</sub>  $124.8^\circ$ ).

Der Cymolring selbst ist leicht gebogen, die Alkylgruppen sind wie in der Verbindung  $[(\eta^6\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]^{[175]}$  vom Ruthenium weg geneigt. Der Abstand zwischen Ruthenium und Cymolring (S  $1.745 \text{ \AA}$ , Se  $1.746 \text{ \AA}$ ) ähnelt dem anderer cymolsubstituierter Rutheniumverbindungen ( $1.71 \text{ \AA}$ )<sup>[175]</sup>.

Aufgrund des Anteils an s-Atomorbitalcharakter des Schwefelatoms ist der Ru-E-C-Winkel um das Chalkogenatom beim Selen mit stärkerem p-Atomorbitalcharakteranteil und etwa  $105.5^\circ$  Ru-Se-C-Winkel ca.  $4^\circ$  enger als derjenige der analogen Thioverbindung. Im Komplex ist das Elektronensystem des Liganden delokalisiert, was sich im Vergleich zu den ungebundenen Chalkogenoamiden z. B. in der Verlängerung der C-E-Bindung (E: S, Se) von  $1.82 \text{ \AA}$  im Selenoharnstoff auf  $1.90 \text{ \AA}$  im Selenoureat niederschlägt. Dies steht im Einklang mit Literaturwerten von Ruthenium- $\mu$ -phenylselenidoverbindungen.<sup>[176]</sup> Gleichzeitig verkürzt sich die benachbarte (Se)C-N(C(O)) Bindung von  $1.43 \text{ \AA}$  auf  $1.35 \text{ \AA}$ . Ein zweites Merkmal dieser Elektronenverteilung ist der annähernd planare Chalkogenoureatoligand, erkennbar an den Torsionswinkeln (Tab. 2.4.2).

Tabelle 2.4.2. Ausgewählte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ ) der Rutheniumkomplexe.

Bindungen	Bindungslängen		Winkel	Bindungs- und Torsionswinkel	
	$[\text{Ru}(\text{SII})(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cym})]\text{PF}_6$	$[\text{Ru}(\text{SeII})(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cym})]\text{PF}_6$		$[\text{Ru}(\text{SII})(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cym})]\text{PF}_6$	$[\text{Ru}(\text{SeII})(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cym})]\text{PF}_6$
Ru-E	2.3524(6)	2.4654(5)	P-Ru-E	85.83(2)	85.09(3)
Ru-O	2.0461(16)	2.061(2)	Ru-E-C	109.51(9)	105.52(11)
Ru-P	2.3494(6)	2.3456(9)	O-C-N-C(E)	4.0(4)	4.0(6)
C-E	1.734(2)	1.900(3)	O-C-C( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )- C( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )	19.4(3)	18.4(5)
(E)C-N(C(O))	1.351(3)	1.346(5)	E-C-N-C(O)	2.7(4)	5.1(5)

Die Packungen beider Komplexverbindungen sind identisch. Die Komplexkationen bilden ein Honigwabennmuster, in dessen Hohlräumen sich die PF<sub>6</sub>-Anionen befinden. Die Fluoratome je eines PF<sub>6</sub>-Anions bilden schwache van-der-Waals-Kräfte zu Alkyl- und Arylprotonen fünf verschiedener Rutheniumkationen aus.

## 2.5 Galliumkomplex eines Selenoureats

### 2.5.1 Synthese

Galliumkomplexe mit benzoylsubstituierten Harnstoffliganden sind in der Literatur weder mit Schwefel noch mit Selen bekannt. Das Refluxieren von  $[\text{Ga}(\text{NO}_3)_3]$  mit drei Äquivalenten des nitrosubstituierten Selenoharnstoffs in Ethanol ergibt je nach Aufarbeitung unter anderem schwarzes Pulver, wahrscheinlich elementares Selen, und farblose bzw. gelbe Kristalle.

### 2.5.2 Charakterisierung

Innerhalb dieser Produktgemische konnten zwei Komponenten per Kristallstrukturanalyse eindeutig identifiziert werden. Die farblosen Kristalle erwiesen sich als Ethyl-4-nitrobenzoat, dessen Molekülstruktur<sup>[177]</sup> bereits bekannt ist. Ethyl-4-nitrobenzoat entsteht wahrscheinlich, indem das nukleophile Sauerstoffatom des Ethanols das Carbonylkohlenstoffatom  $\text{C}(\text{O})$  des Selenoharnstoffs angreift und eine Amidspaltung mit anschließender Esterbildung initiiert. Aufgrund der Nitratgruppen des Galliumkomplexes bildet sich in Lösung wahrscheinlich Salpetersäure, die für ein saures Milieu sorgt. Die für die Säureentstehung nötigen Protonen können von der Deprotonierung des Harnstoffes stammen. Es ist davon auszugehen, dass gleichzeitig der Selenoharnstoff  $\text{SeC}(\text{NEt}_2)(\text{NH}_2)$  vorliegt (Abb. 2.5.1).

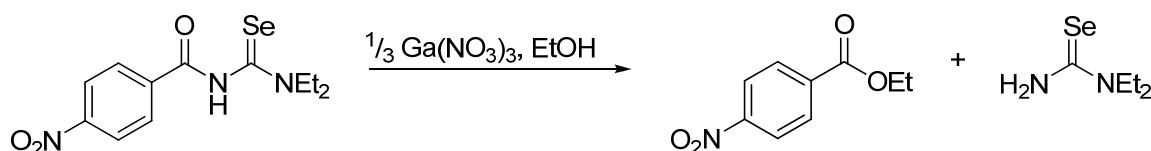


Abbildung 2.5.1. Amidspaltung des Selenoharnstoffs und Esterbildung.

Von einem zweiten Ansatz konnten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Lösung, aus der gelbe Kristalle gewonnen wurden, die Signale eines oder mehrerer äquivalenter deprotonierter Selenoharnstoffliganden identifiziert werden. Die Verschiebungen der CO und CSe-Kohlenstoffsignale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigen eine deutliche Differenz zu denen des ungebundenen Selenoharnstoffs. Allerdings bleibt unklar, wie viele deprotonierte Selenoharnstoffliganden an das Galliumatom gebunden sind und welche weiteren Produkte sich gebildet haben. Erst die Kristallstrukturanalyse einer Komponente der Mischung verrät die Struktur eines bis(selenoharnstoff)substituierten Galliumchlorokomplexes (Abb. 2.5.2). Das Vorhandensein des Chloridliganden zeigt, dass dieses Derivat erst in der deuterierten Dichlormethanlösung entsteht. Vieles deutet darauf hin, dass es im NMR-Röhrchen zu Folgereaktionen kommt. Die Bildung des erwarteten tris(selenoureato)substituierte Komplexes lässt sich nur vermuten.

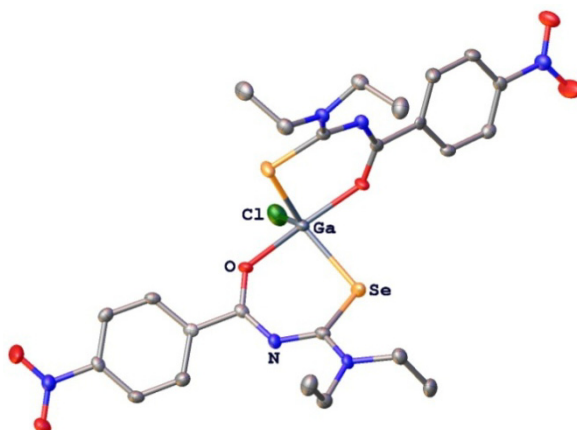


Abbildung 2.5.2. Olex2-Illustration der Molekülstruktur von  $[Ga(SeII)_2Cl]$ . Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

Das pentakoordinierte Galliumatom ist trigonal-bipyramidal leicht verzerrt von den beiden symmetrisch äquivalenten, zweizähligen Selenoureatoliganden und einem Chloratom umgeben. Die Sauerstoffatome liegen mit dem Metallatom auf einer Achse mit einem fast linearen O-Ga-O-Winkel von ca.  $172^\circ$ , die Selen- und Chloratome stehen senkrecht dazu. Sie spannen eine trigonale Ebene mit einem Se-Ga-Se-Winkel von etwa  $132^\circ$  und einem Se-Ga-Cl-Winkel von ca.  $114^\circ$  auf, alle Winkel sind nah an den idealen  $120^\circ$ . Wie sich an den Torsionswinkeln (Tab. 2.5.1) zeigt, ist der 6-Ring des Selenoureatoliganden mit dem Galliumatom leicht verbogen. Je ein Selenatom steht in *trans*-Position zum Sauerstoffatom des zweiten Selenoureats.

Die Bindungslängen zwischen dem Gallium- und Selenatom sind mit ca.  $2.39 \text{ \AA}$  etwas kürzer als im kationischen Selenosemicarbazonatokomplex  $[Ga\{pyC(Me)NNC(Se)NMe_2\}_2]^{+36}$  mit einer Ga-Se-Bindungslänge von ca.  $2.49 \text{ \AA}$ . Die Se-C-Bindung des Selenosemicarbazonatokomplexes liegt bei etwa  $1.91 \text{ \AA}$ , sie ist ebenso lang wie die des Selenoureats. Im gleichen Längenbereich liegen die Se-C und Se-O-Bindungen, wenn man statt des Galliumkomplexes den ähnlichen Tris(selenoureato)indium(III)komplexes  $[In(PhC(O)NC(Se)NEt_2)_3]^{68}$  betrachtet.

Der Winkel um das Selenatom von ca.  $101^\circ$  ist mit den Winkeln dieses Indiumderivats vergleichbar. Ähnlich enge Winkel finden sich auch in den Selenoureatogoldkomplexen (vgl. Abschnitt 2.2.3).

Die Gallium-Chlor-Bindungslänge des Komplexes  $[GaCl_3(SeMe_2)]^{178}$  von durchschnittlich  $2.15 \text{ \AA}$  sind hingegen ein wenig länger als die des Selenoureatoderivats. Dieser Dimethylselenoether ist der einzige samt Molekülstruktur veröffentlichte Komplex mit C-Se-Ga-Cl-Bindung. Deshalb wird er zum Vergleich herangezogen, obwohl er mit diesem Selenoureatoderivat strukturell kaum Gemeinsamkeiten aufweist.

Tabelle 2.5.1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Galliumkomplexes [Ga(SeII)<sub>2</sub>Cl].

Bindungslängen		Bindungs- und Torsionswinkel	
Ga-Se	2.3939(5)	Cl-Ga-Se	114.046(17), 114.047(17)
Ga-O	2.031(2)	Ga-Se-C	101.50(10)
Ga-Cl	2.2118(17)	Se-Ga-Se	131.91(3)
C-Se	1.912(3)	O-C-N-C(E)	3.8(6)
C-O	1.267(4)	O-C-C( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )-C( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )	15.8(4)
(Se)C-N(C(O))	1.347(4)	Se-C-N-C(O)	26.0(5)

In der Packung des Komplexes [Ga(SeII)<sub>2</sub>Cl] bestehen von jedem Sauerstoffatom einer NO<sub>2</sub>-Gruppe aus intermolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen zum Proton H-2 des aromatischen Ringes und zu den Methylprotonen der NEt<sub>2</sub>-Gruppe je eines benachbarten Komplexes. Neben dem Tris(selenoureato)indium(III)komplex [In(PhC(O)NC(Se)NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>[68]</sup> ist diese Verbindung der einzige Selenoureatokomplex dieses Typs eines Metalls der dritten Hauptgruppe.

## 2.6 *In vivo* Studien ausgewählter Gold-, Palladium- und Rutheniumkomplexe gegen Krebs

Im Rahmen dieser Arbeit werden zum ersten Mal heteroleptische Gold-, Palladium- und Rutheniumkomplexe mit nitrosubstituierten Thio- und Selenoureatoliganden und die Chalkogenoharnstoffe auf ihre biologische Wirksamkeit gegen zwei Mammakarzinom-, eine Ovarialkarzinom- und drei Leukämiezelllinien untersucht.

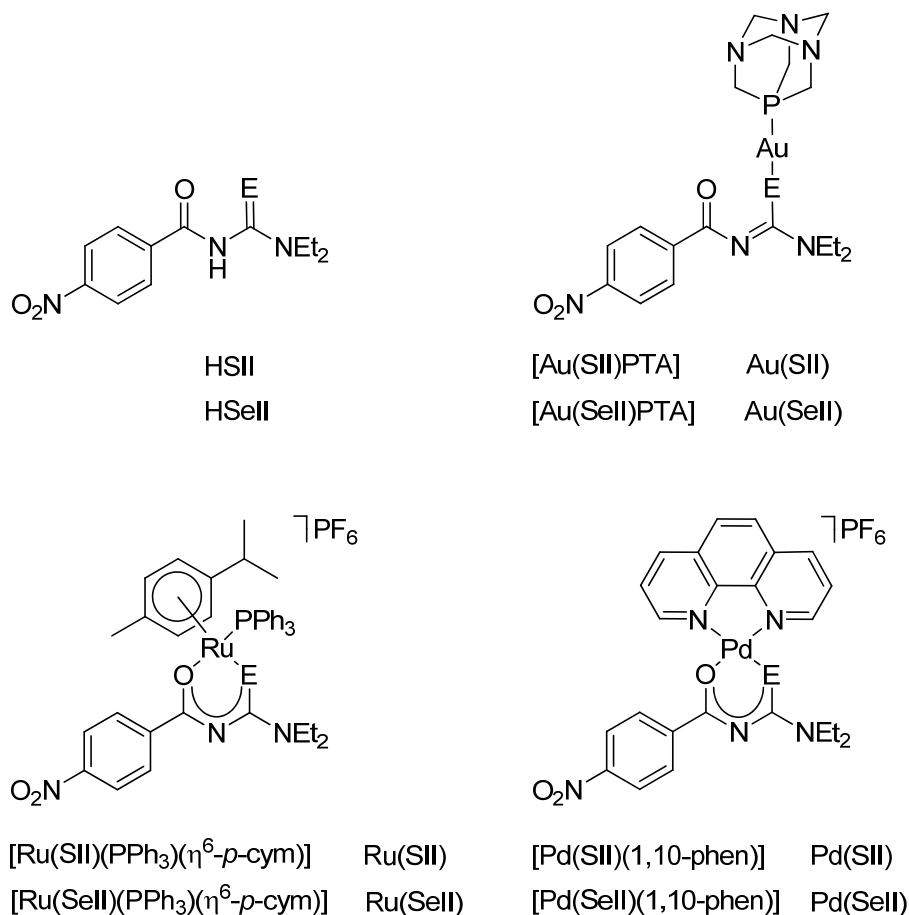
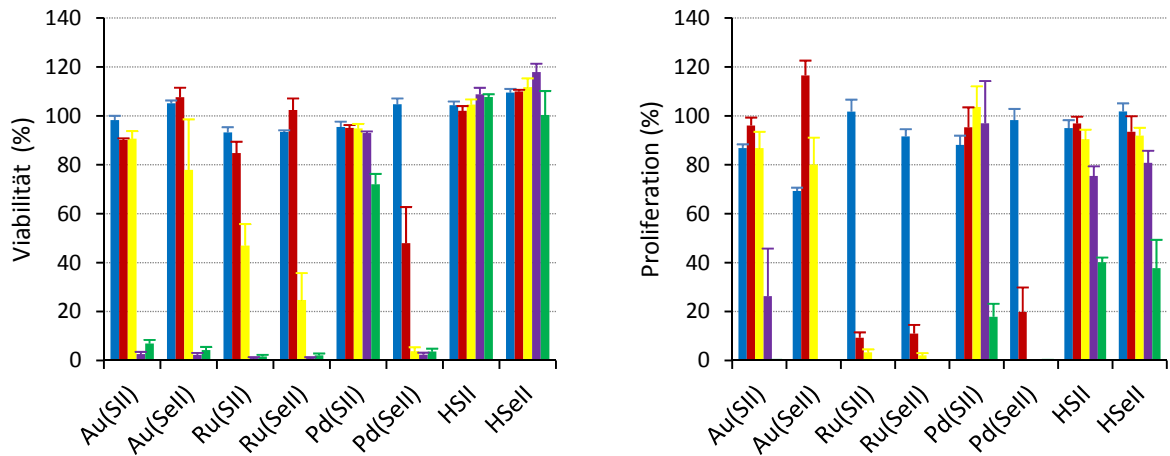


Abbildung 2.6.1. Thio- und Selenoharnstoffe sowie ihre Gold-, Ruthenium- und Palladiumderivate, deren Wirkung gegen verschiedene Tumorzelllinien *in vitro* untersucht wurde. Die Komplexe [Au(SII)PTA], [Au(SeII)PTA], [Ru(SII)(PPh<sub>3</sub>)(η<sup>6</sup>-*p*-cym)]PF<sub>6</sub>, [Ru(SeII)(PPh<sub>3</sub>)(η<sup>6</sup>-*p*-cym)]PF<sub>6</sub>, [Pd(SII)(1,10-phen)]PF<sub>6</sub>, [Pd(SeII)(1,10-phen)]PF<sub>6</sub> werden in den folgenden Abbildungen mit Au(SII), Au(SeII), Ru(SII), Ru(SeII), Pd(SII) und Pd(SeII) abgekürzt.

Anhand von *in vitro* Untersuchungen wird die Wirksamkeit der Substanzen [Au(SII)PTA] und [Au(SeII)PTA], [Ru(SII)(PPh<sub>3</sub>)(η<sup>6</sup>-*p*-cym)]PF<sub>6</sub> und [Ru(SeII)(PPh<sub>3</sub>)(η<sup>6</sup>-*p*-cym)]PF<sub>6</sub> sowie [Pd(SII)(1,10-phen)]PF<sub>6</sub>, [Pd(SeII)(1,10-phen)]PF<sub>6</sub> und dem Thio- bzw. Selenoharnstoff HSII und HSeII (Abb. 2.6.1) in Konzentrationen von 1 bis 50 μM studiert. Es wurden Tests mit zwei Mammakarzinomzelllinien (MDA-MB231, MCF-7), einer Ovarialkarzinomzelllinie (A2780) und drei Leukämiezelllinien (HL-60, K562, SUP-B15) mit einer Inkubationszeit von 72 h durchgeführt.

In den beiden Mammakarzinomzelllinien MDA-MB231 und MCF-7 wirkt sich die Zugabe der Thio- und Selenoharnstoffe in Konzentrationen von 1 bis 50  $\mu\text{M}$  nicht auf die Zellviabilität aus, d. h. das normale Wachstum der Zellpopulation bleibt erhalten (Abb. 2.6.2). Die Zellproliferation, das ungehemmte Wachstum der Tumorzellen, wird erst ab einer Konzentration von 50  $\mu\text{M}$  signifikant reduziert.

## Zelllinie MDA-MB231



## Zelllinie MCF-7

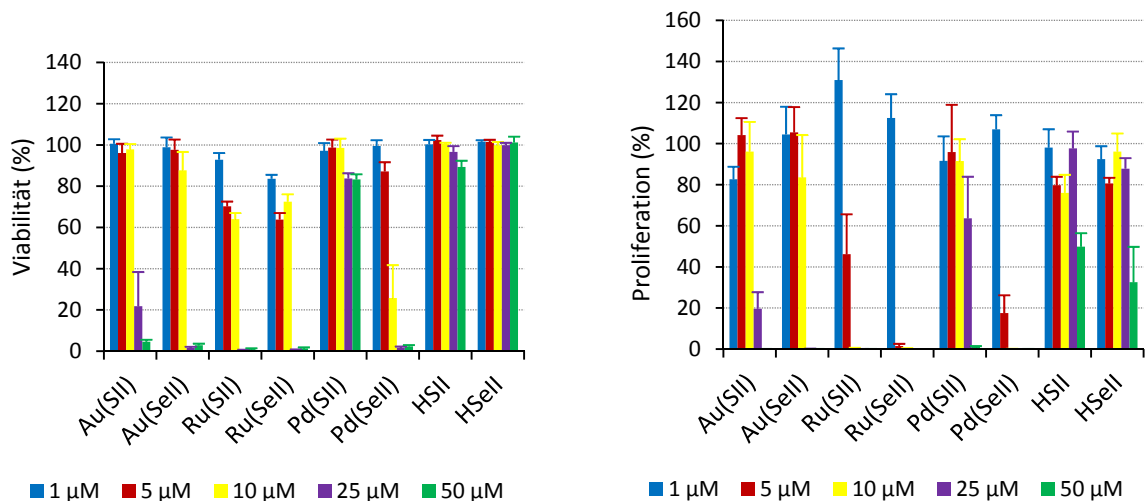


Abbildung 2.6.2. Viabilität und Proliferation der Zelllinien MDA-MB231 und MCF-7 des Mammakarzinoms. Nomenklatur: Au(SII):  $[\text{Au}(\text{SII})\text{PTA}]$ , Au(SeII):  $[\text{Au}(\text{SeII})\text{PTA}]$ , Ru(SII):  $[\text{Ru}(\text{SII})(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cym})]\text{PF}_6$ , Ru(SeII):  $[\text{Ru}(\text{SeII})(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cym})]\text{PF}_6$ , Pd(SII):  $[\text{Pd}(\text{SII})(1,10\text{-phen})]\text{PF}_6$ , Pd(SeII):  $[\text{Pd}(\text{SeII})(1,10\text{-phen})]\text{PF}_6$ .

Bei Verabreichung der gelösten Substanzen in Konzentrationen von 5 und 10  $\mu\text{M}$  sinken die Viabilitätswerte der Zelllinien MCF-7 und MDA-MB231 (Abb. 2.6.2) besonders bei den zwei Rutheniumkomplexen und dem Palladiumselenoureat merklich. Das Palladiumthioureat zeigt hingegen die geringste Wirkung auf Viabilität und Proliferation der Zelllinien, dicht gefolgt

von den beiden Goldspezies. Bei Konzentrationen von 25 und 50  $\mu\text{M}$  nähern sie sich für alle Substanzen den 0%.

Nachdem mit einem Konzentrationsbereich von 1 bis 50  $\mu\text{M}$  begonnen wurde, konnte der interessante Untersuchungsbereich für die Apoptoseinduktion auf 5 und 10  $\mu\text{M}$  eingegrenzt werden. In diesem Konzentrationsbereich senken HSII und HSeII die Viabilität und Proliferation der Zelllinien kaum ab. Das bedeutet, die Wirksamkeit der Komplexe kann nicht aufgrund der Abspaltung ihrer Liganden entstehen.

Die Zelllinie MCF-7 reagiert besonders sensibel auf Apoptoseinduktion der hier betrachteten Komplexverbindungen (Abb. 2.6.3). Für das Palladiumselenoureat wird bei 10  $\mu\text{M}$  Konzentration die 15-fache Apoptoseinduktion im Vergleich zur Kontrolle ohne Substanz beobachtet, beim Rutheniumselenoureat 12-fach und selbst das Rutheniumthioureat hat noch die etwa 4-fache Apoptoseinduktion. In Zelllinie MDA-MB231 schlagen die Substanzen mit geringerer Intensität an (Abb. 2.6.3). Erneut zeigt das Palladiumselenoureat den stärksten Effekt mit 3-facher (5  $\mu\text{M}$ ) bzw. 5.5-facher (10  $\mu\text{M}$ ) Apoptoseinduktion, dicht gefolgt vom Goldselenoureat mit etwa 3-facher Apoptoseinduktion bei 10  $\mu\text{M}$ . Die Werte der anderen Komplexe sind nicht signifikant erhöht.

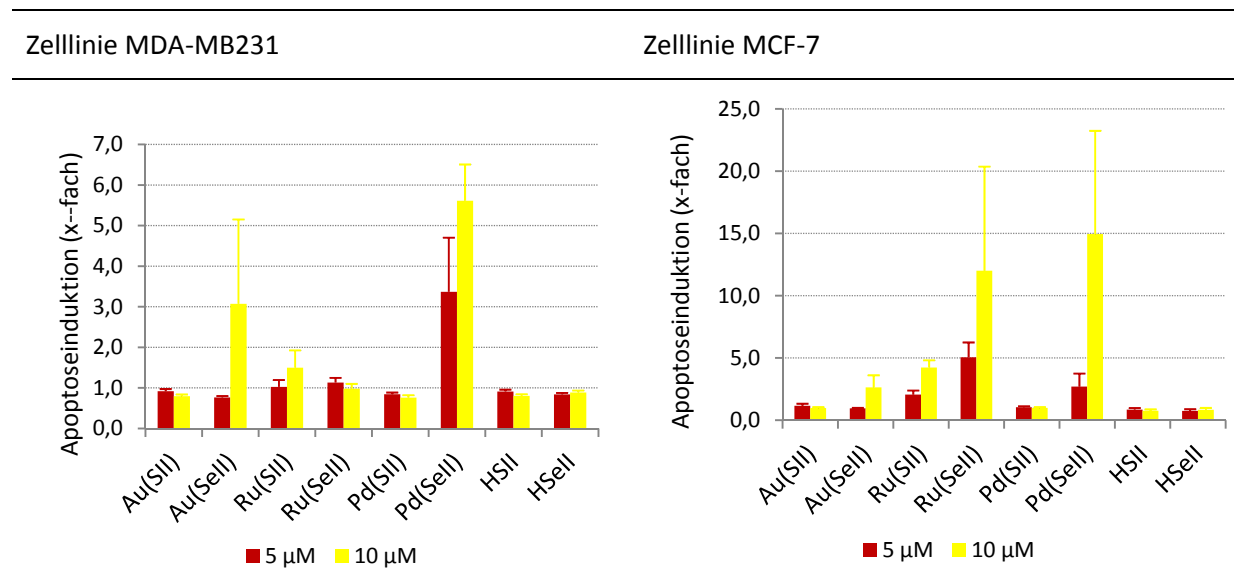


Abbildung 2.6.3. Apoptoseinduktion der Zelllinien MDA-MB231 und MCF-7 des Mammakarzinoms. Nomenklatur: Au(SII): [Au(SII)PTA], Au(SeII): [Au(SeII)PTA], Ru(SII): [Ru(SII)(PPh<sub>3</sub>)( $\eta^6$ -*p*-cym)]PF<sub>6</sub>, Ru(SeII): [Ru(SeII)(PPh<sub>3</sub>)( $\eta^6$ -*p*-cym)]PF<sub>6</sub>, Pd(SII): [Pd(SII)(1,10-phen)]PF<sub>6</sub>, Pd(SeII): [Pd(SeII)(1,10-phen)]PF<sub>6</sub>.

Die Viabilität des Ovarialkarzinoms, Zelllinie A2780, wird durch die Chalkogenoharnstoffe auch in 50  $\mu\text{M}$  Konzentration kaum beeinträchtigt, während sie durch die Komplexe bereits bei 10  $\mu\text{M}$  deutlich unterdrückt wird (Abb. 2.6.4). Alle untersuchten Substanzen hemmen das Tumorwachstum, im Einklang mit der Viabilität sind die Komplexe erneut effektiver. Dieses Bild zeigt sich auch bei der Apoptoseinduktion (Abb. 2.6.4 unten). Im Vergleich zur



Kontrolle ohne Substanz oder den Harnstoffen induziert das Palladiumselenoureat 20- bis 25-fach die Apoptose. Mit 10- bis 15-facher Induktion (10  $\mu\text{M}$ ) folgen die Rutheniumverbindungen, die selbst bei 5  $\mu\text{M}$  Konzentration noch signifikante Werte über 3 besitzen, und das Goldselenoureat.

## Zelllinie A2780

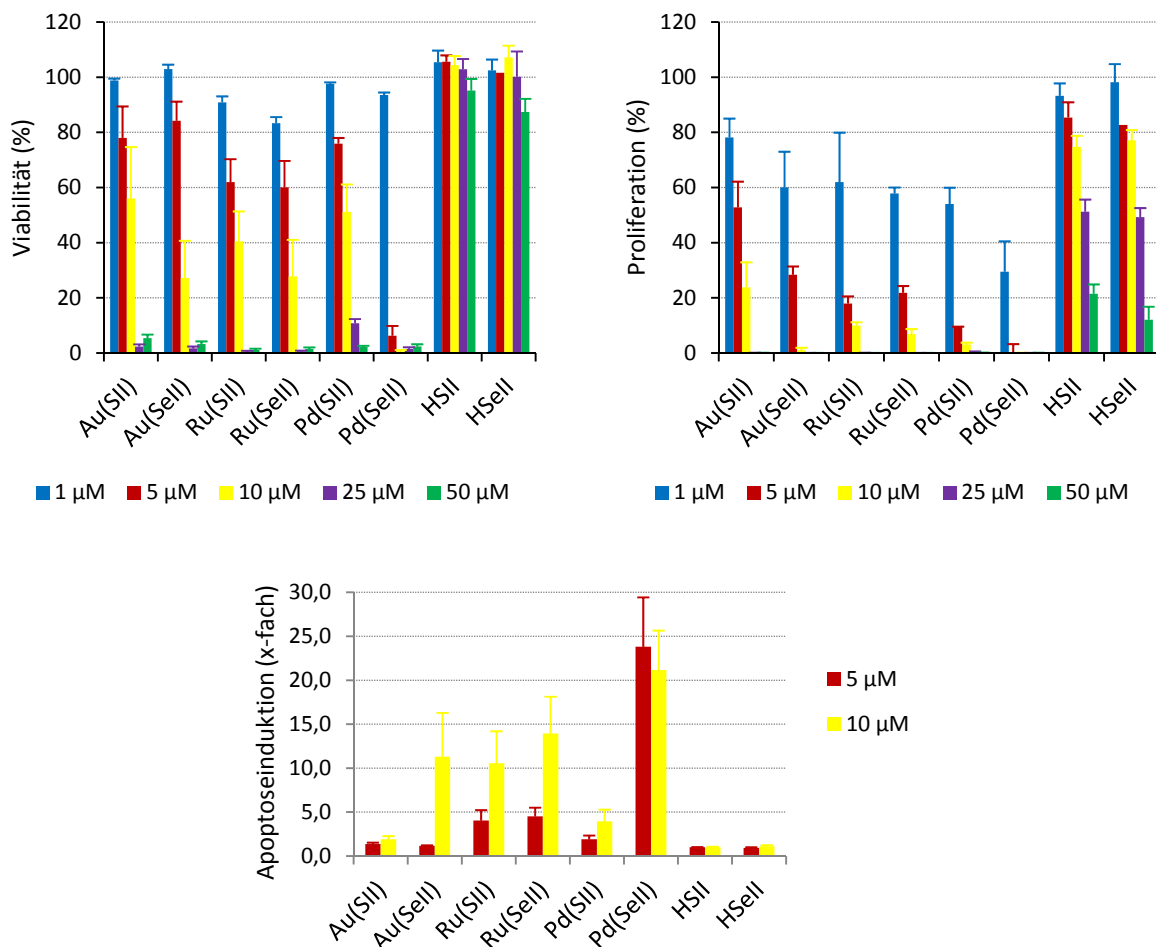
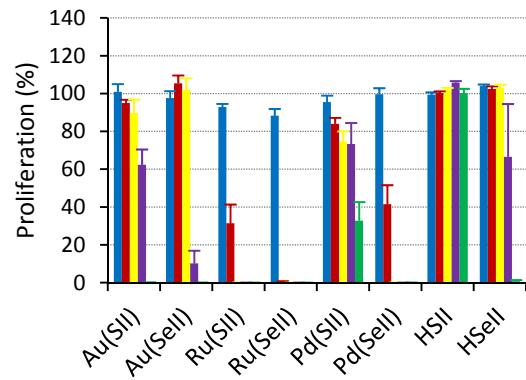
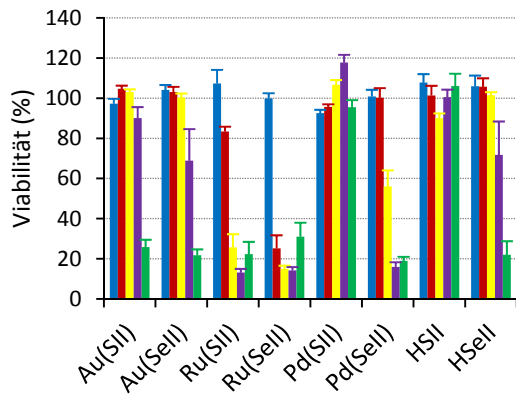


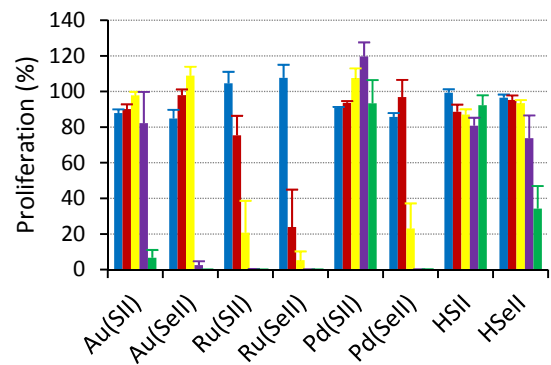
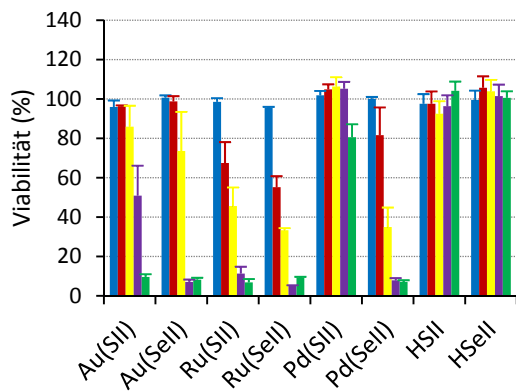
Abbildung 2.6.4. Viabilität, Proliferation und Apoptose der Zelllinie A2780 eines Ovarialkarzinoms. Nomenklatur: Au(SII): [Au(SII)PTA], Au(SeII): [Au(SeII)PTA], Ru(SII): [Ru(SII)(PPh<sub>3</sub>)( $\eta^6$ -p-cym)]PF<sub>6</sub>, Ru(SeII): [Ru(SeII)(PPh<sub>3</sub>)( $\eta^6$ -p-cym)]PF<sub>6</sub>, Pd(SII): [Pd(SII)(1,10-phen)]PF<sub>6</sub>, Pd(SeII): [Pd(SeII)(1,10-phen)]PF<sub>6</sub>.

Die Viabilität dreier Leukämiezelllinien, HL60, K562 und SUP-B15, wird durch die Harnstoffe kaum beeinflusst, allein der Selenoharnstoff wirkt sich bei 50  $\mu\text{M}$  Konzentrationen limitierend aus (Abb. 2.6.5). Von den Komplexen sind die Effekte der Rutheniumspezies und des Palladiumselenoureats erneut am stärksten. Bei den Zelllinien HL60 und K562 hemmen die Selenoharnstoffe die Proliferation vermehrt verglichen mit den Thioharnstoffen. Insgesamt wird die Proliferationshemmung durch die Chalkogenoharnstoffe jedoch durch die Wirkung der Komplexe übertroffen. Die Proliferationswerte der Substanzen korrelieren gut mit der Viabilität (Abb. 2.6.5).

Zelllinie HL60



Zelllinie K562



Zelllinie SUP-B15

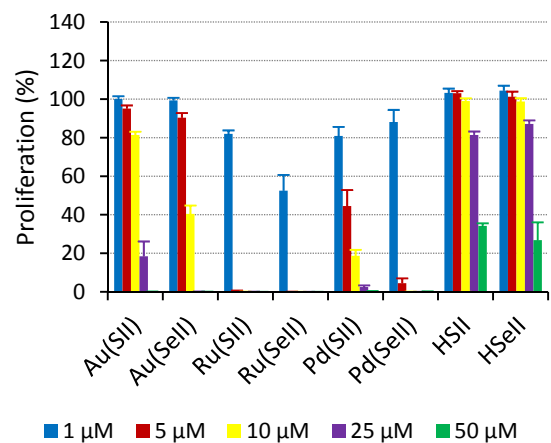
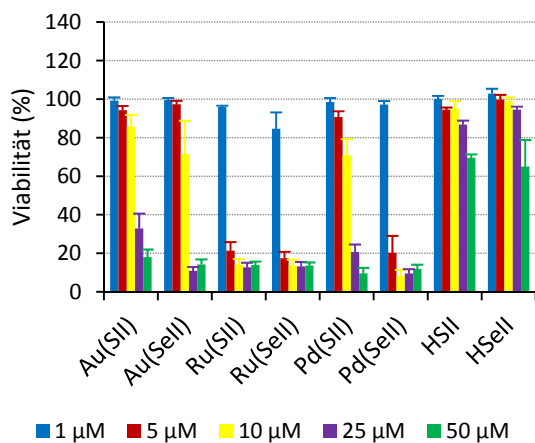


Abbildung 2.6.5. Viabilität und Proliferation der Zelllinien HL60, K562 und SUP-B15 von Leukämie. Nomenklatur: Au(SII): [Au(SII)PTA], Au(SeII): [Au(SeII)PTA], Ru(SII): [Ru(SII)(PPh<sub>3</sub>)(η<sup>6</sup>-p-cym)]PF<sub>6</sub>, Ru(SeII): [Ru(SeII)(PPh<sub>3</sub>)(η<sup>6</sup>-p-cym)]PF<sub>6</sub>, Pd(SII): [Pd(SII)(1,10-phen)]PF<sub>6</sub>, Pd(SeII): [Pd(SeII)(1,10-phen)]PF<sub>6</sub>.

Die Ergebnisse für die Apoptoseinduktion der verschiedenen Zelllinien überrascht vor diesem Hintergrund. Zelllinie K562 (Abb. 2.6.6) spricht nicht signifikant auf die Substanzen an, obwohl sie deutlich hemmend auf deren Viabilität und Proliferation einwirken. Bei HL60 und SUP-B15 (Abb. 2.6.6) induzieren erneut die Rutheniumverbindungen und das Palladiumselenoureat ungefähr 3- bis 5-fach die Apoptose im Vergleich zur Kontrolle. Erstaunlicherweise liegen die Apoptosewerte der Chalkogenoharnstoffe im selben Bereich. Bei den anderen Zelllinien tendiert ihre Wirkung gegen null, gleichzeitig ist ihr Einfluss auf Viabilität und Proliferation unter diesen Zelllinien eher gering.

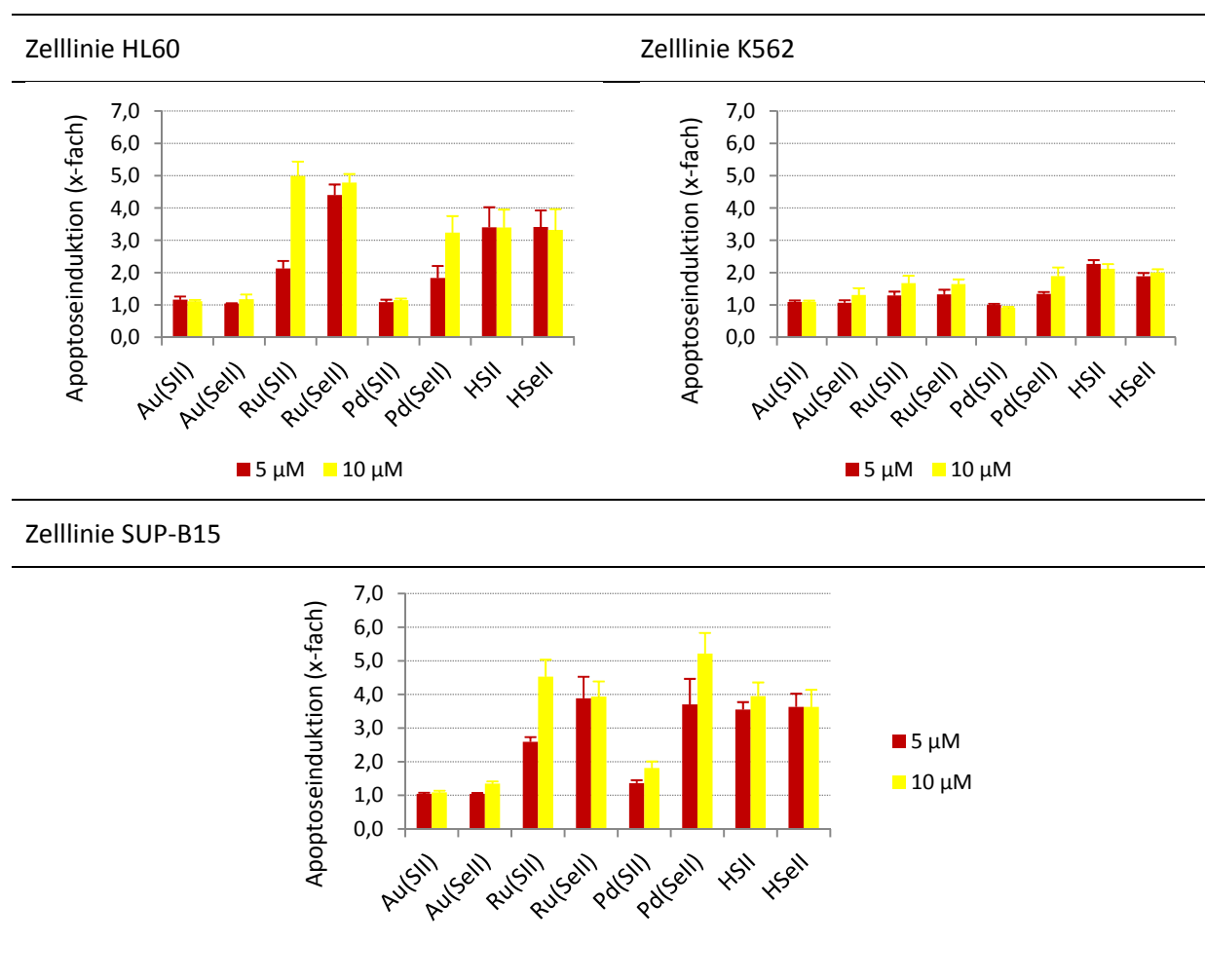


Abb. 2.6.6. Apoptose der Zelllinien HL60, K562 und SUP-B15 von Leukämie. Nomenklatur: Au(SII): [Au(SII)PTA], Au(SeII): [Au(SeII)PTA], Ru(SII): [Ru(SII)(PPh<sub>3</sub>)(η<sup>6</sup>-p-cym)]PF<sub>6</sub>, Ru(SeII): [Ru(SeII)(PPh<sub>3</sub>)(η<sup>6</sup>-p-cym)]PF<sub>6</sub>, Pd(SII): [Pd(SII)(1,10-phen)]PF<sub>6</sub>, Pd(SeII): [Pd(SeII)(1,10-phen)]PF<sub>6</sub>.

Das Screening über die Apoptoseinduktion in sechs verschiedenen Zelllinien bei einer Konzentration von 10 μM ergab, dass die Ovarialtumorzelllinie A2780 gemeinsam mit der Brustkrebszelllinie MCF-7 am besten auf diese Thio- und Selenoureatokomplexe reagieren. Die geringste Apoptoseinduktion erfährt die Leukämiezelllinie K562, obwohl deren Viabilitäts- und Proliferationswerte durch die Komplexverbindungen unterdrückt werden.

Je nach Zelllinie treten starke Differenzen in der Apoptoseinduktion in Abhängigkeit von den verschiedenen Substanzen auf. Während bei den Mammakarzinom- und Ovarialkarzinomzelllinien die Palladiumselenoureatverbindung die besten Ergebnisse erbrachte, folgte an zweiter Stelle bei Mammakarzinom MDA-MB231 das Goldselenoureat bei 10  $\mu\text{M}$ , während in Mammakarzinom MCF-7 und Ovarialkarzinom A2780 das Rutheniumselenoureat den zweitbesten Effekt erzielte. Beim Ovarialtumor A2780 zeigen auch das Goldselenoureat und das Rutheniumthioureat noch Wirkung.

Die Leukämiezelllinien HL60 und SUP-B15 reagieren besonders auf die beiden Rutheniumverbindungen und das Palladiumselenoureat, der Unterschied in der Apoptoseinduktion im Vergleich zu denen der Harnstoffe ist allerdings gering. Die starke Apoptoseinduktion des Palladiumselenoureats auf die Ovarialkarzinomzelllinie A2780 sticht positiv hervor.

Derzeit werden Wirkmechanismen dieser Substanzen aufgeklärt. Meist zeigten sich die Selenverbindungen effektiver als ihre Schwefelanaloga. Aufgrund der Komplexität der biologischen Systeme ist die Wirkung jedes einzelnen Komplexes stark von der untersuchten Zelllinie abhängig.

## 3 *Diskussion und Ergebnisse der Seleno- und*

### *Thiosemicarbazonderivate*

#### 3.1 *Pyridylsubstituierte Thio- und Selenosemicarbazone*

##### 3.1.1 *Literaturüberblick*

Die Literatur zu Thiosemicarbazonen ist äußerst umfangreich. Schon früh entdeckte man die biologische Wirkung pyridylsubstituierter Derivate gegen Malaria.<sup>[179-181]</sup> Ihre cytotoxische Aktivität wurde jüngst ausführlich beschrieben.<sup>[31]</sup> Neben den pyridyl- wurden auch benzoylsubstituierte Thiosemicarbazone als potentielle Mittel gegen Krankheiten wie HIV, Krebs und Malaria untersucht.<sup>[31,182,183]</sup> SMe- statt NR<sub>2</sub>-substituierte Thiosemicarbazone mit Pyridylgruppe wurden vor kurzem auf ihre Wirksamkeit gegen Malaria und die Chagas-Krankheit getestet.<sup>[182]</sup>

Im Gegensatz zu den Schwefelverbindungen ist die Literatur pyridylsubstituierter Selenosemicarbazone auf wenige Quellen begrenzt. In den 80er Jahren wurde dieser Molekültyp in biologischen Studien eingesetzt. Die Gruppe um Klayman startete Untersuchungen von Substanzen diesen Typs gegen Bakterien,<sup>[184,185]</sup> Herpesviren,<sup>[186,187]</sup> Malaria<sup>[42,181,188]</sup> und Leukämie<sup>[189]</sup>. Aufgrund des großen Potentials, welches in der medizinischen Aktivität vermutet wurde, entstanden zwei Patente<sup>[41,190]</sup> über Synthese und Substanzaktivitäten gegen Malaria und Leukämie. Weitere Studien auf die Wirkung gegen Krebs<sup>[96]</sup> kamen hinzu.

Neben den Thio- und Selenosemicarbazonderivaten wurden deren Metallkomplexe ([31] und darin enthaltene Literatur) auf ihre biologische Aktivität getestet, z. B. gegen Tumore. Pyridylsubstituierte Gallium- und Rutheniumkomplexe<sup>[96]</sup> sowie Platinkomplexe<sup>[191,192]</sup> zeigten sich aktiv gegen Tumorerkrankungen.

##### 3.1.2 *Synthese*

Für diese Arbeit wurden verschiedene pyridylsubstituierte Thio- und Selenosemicarbazone hergestellt (Abb. 4.1.1). Ein Großteil der Synthesearbeiten auf diesem Gebiet stammt von der Gruppe von Klayman et al.,<sup>[179,180,190]</sup> deren Synthesemethoden genutzt wurden.

Zuerst wurde das Thiosemicarbazon HS3 aus H<sub>2</sub>N-NH-C(S)SMe und 2-Acetylpyridin synthetisiert. Substitution der SMe-Gruppe durch das entsprechende Amin führt zu den Derivaten HS1 und HS2 (Abb. 3.1.1).

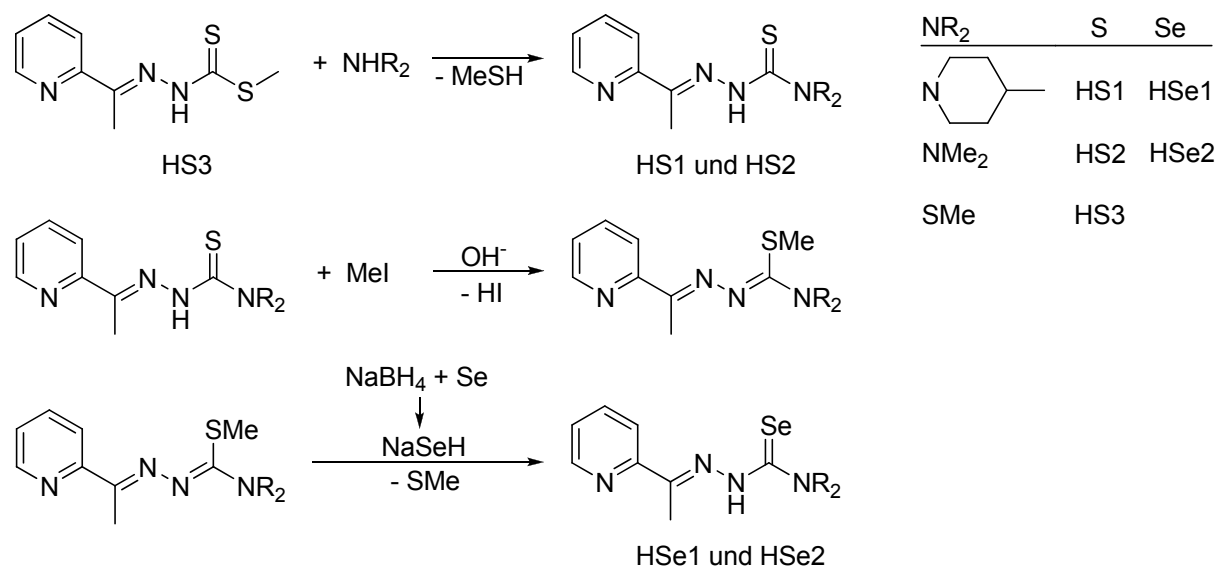
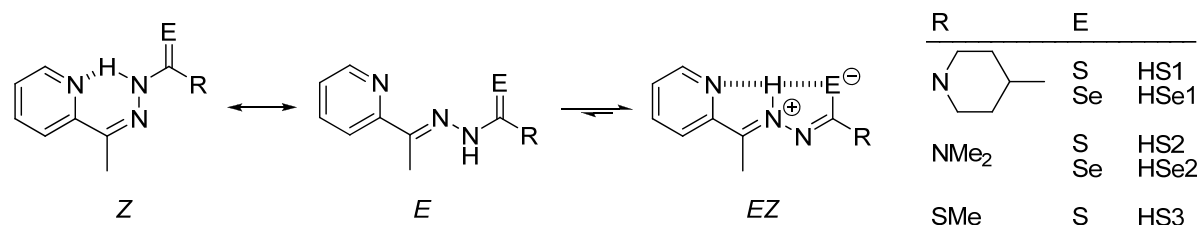


Abbildung 3.1.1. Synthese von Thio- und Selenosemicarbazonen.

Um die Selenosemicarbazone zu erhalten, werden die analogen Thiosemicarbazone in einer basischen Lösung mit Iodmethan umgesetzt, so dass der Schwefel methyliert wird. Anschließend erfolgt Selenierung mit einer Lösung aus elementarem Selen und NaBH<sub>4</sub>,<sup>[41,181,190]</sup> in der das Reagenz NaSeH<sup>[193]</sup> entsteht.

### 3.1.3 Charakterisierung

Von allen Semicarbazonen erhält man Gemische<sup>[96]</sup> aus *E*, *Z* und *EZ*-Isomeren (Abb. 3.1.2). Die Verbindungen können am besten mit mehreren Grenzstrukturen beschrieben werden, bei denen das Proton zwischen den Stickstoffatomen und dem Schwefel- bzw. Selenatom wandert. Es sind zwar Einfach- und Doppelbindungen eingezeichnet, jedoch kann diese Modellvorstellung nur andeuten, wie gut die Elektronen über die gesamte Verbindung delokalisiert sind.

Abbildung 3.1.2. Schema der *E*-, *Z*- und *EZ*-Isomere der Thio- und Selenosemicarbazone.

*E*, *Z* und *EZ*-Isomere liegen in Lösung in unterschiedlichen Verhältnissen nebeneinander vor, wie an den drei Signalsets unterschiedlicher Intensität in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gut zu erkennen ist (Tab. 3.1.1). Die Zuordnung der Signalsets zu den Isomeren haben Kowol et al.<sup>[96]</sup> an den Verbindungen HS2 und HSe2 mit Hilfe verschiedener NMR-spektroskopischer Methoden

entschlüsselt. Die Interpretation der Signale von HS1, HS3 und HSe1 wird in Anlehnung daran getroffen. Von HS3 finden sich nur zwei Signalsätze im NMR-Spektrum, es liegen *E*- und *Z*-Isomere vor. In der Literatur sind für HS1<sup>[180]</sup> nur die <sup>1</sup>H-NMR-Daten eines Isomers wiedergegeben, für HSe1<sup>[181]</sup> beschränkt sich die Charakterisierung auf Elementaranalyse und Schmelzpunktbestimmung. Die IR-Spektroskopie hat sich für die hier eingesetzten Verbindungen nicht bewährt, auch wenn sie bei anderen Chalkogenosemicarbazonen dieses Typs durchaus brauchbare Resultate liefert. Speziell bei diesen als Isomere auftretenden Thio- und Selenosemicarbazonen führt das gut delokalisierte Elektronensystem zu Bindungen mit unterschiedlichen Anteilen an Einfach- und Doppelbindungscharakter. Die Vielzahl ähnlicher CN-Bindungen und damit die Menge an Banden verhindert ihre eindeutige Zuordnung.

Tabelle 3.1.1. Signifikante NMR-Daten (ppm, DMSO-d6) der Thio- und Selenosemicarbazone.

Thio- bzw. Selenosemicarbazon	Isomer	<sup>1</sup> H-NMR-Daten	<sup>13</sup> C-NMR-Daten	<sup>77</sup> Se-NMR-Daten
		NH	C-E (E: S, Se)	Se
HS1	<i>E</i>	9.64	182.0	-
	<i>EZ</i>	14.81	183.7	-
	<i>Z</i>	15.18	179.5	-
HS2	<i>E</i>	9.62 <sup>b</sup>	182.9 <sup>a</sup>	-
	<i>EZ</i>	14.70 <sup>b</sup>	185.8 <sup>a</sup>	-
	<i>Z</i>	15.42 <sup>b</sup>	181.1 <sup>a</sup>	-
HS3	<i>E</i>	10.11 <sup>a</sup>	201.9 <sup>a</sup> , 201.2 <sup>a</sup>	-
	<i>Z</i>	15.81 <sup>a</sup>		-
HSe1	<i>E</i>	9.88	180.5	328
	<i>EZ</i>	14.71	182.0	65
	<i>Z</i>	15.21	187.7	328
HSe2	<i>E</i>	9.82 <sup>b</sup>	181.6 <sup>b</sup>	322
	<i>EZ</i>	14.60 <sup>b</sup>	183.5 <sup>b</sup>	83
	<i>Z</i>	15.61 <sup>b</sup>	180.3 <sup>b</sup>	322

(a) CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, (b) einige Daten wurden von Kowol et al.<sup>[96]</sup> übernommen.

Trotz intramolekularer Ladungstrennung ist das *EZ*-Isomer von HS1, HS2, HSe1 und HSe2 sehr stabil, da es zwei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen vom Proton am Azomethinstickstoff zum Chalkogen und zum Stickstoff des Pyridylringes besitzt. Sein NH-Signal im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liegt zwischen 14 und 15 ppm. Auch das Wasserstoffatom des *Z*-Isomeres kann noch eine Wasserstoffbrücke zum Stickstoff des Pyridylringes aufbauen,

deshalb verschiebt es sich auf etwa 15 bis 16 ppm in das tiefe Feld. Im *E*-Isomer ist kein solcher Kontakt möglich. Dementsprechend liegt das Signal in höherem Feld (ca. 9 bis 11 ppm).

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des SMe-substituierten Derivates HS3 (Tab. 3.1.1) sind die Signale zweier Isomere zu finden, in der Literatur<sup>[179]</sup> wird jedoch nur eines beschrieben. Die NH-Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit chemischen Verschiebungen von 10 und 16 ppm sind vergleichbar mit denen der aminosubstituierten *E*- und *Z*-Isomere. Die unterschiedliche Substitution der Substanz hat an dieser Stelle kaum Einfluss. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der an Selen bzw. Schwefelatome gebundenen Kohlenstoffe befinden sich hingegen für die aminosubstituierten Derivate zwischen 180 und 188 ppm, während die des SMe-Derivates HS3 aufgrund seiner Substitution stark tieffeldverschoben sind, auf etwa 200 ppm.

Die Signale im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum erscheinen für die *EZ*-Isomere bei 65 ppm für HSe1 und 83 ppm für HSe2, für die *Z*- und *E*-Isomere stark verschoben bei ca. 325 ppm (Tab. 3.1.1). Die Ursache dafür liegt in der Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Proton am Azomethinstickstoff und dem Selenatom im *EZ*-Isomer. Diese Bindung übt einen stark elektronenziehenden Einfluss auf das Selenatom aus, dessen Signal eine Hochfeldverschiebung von 240 bis 260 ppm erfährt. Die Bildung der verschiedenen Isomere und ihr Verhältnis zueinander sind sowohl vom Lösemittel als auch von der Zeit abhängig, die die Substanz in Lösung zum Isomerisieren zur Verfügung hat. So ändert sich das Größenverhältnis der Signale im Spektrum des dimethylaminsubstituierten Selenosemicarbazons deutlich.

Die Molekülstrukturen von 70 Semicarbazonen und 90 Thiosemicarbazonen besitzen im Kristall ein coplanares C-N-NH-CE-NR<sub>2</sub>-System (E: O, S).<sup>[27]</sup> In dieser Struktureinheit befindet sich ein Proton am Iminstickstoffatom, die Reste R werden nicht näher definiert. Laut Casas et al.<sup>[27]</sup> sollen Thiosemicarbazone mit vollständig substituierter Aminfunktion mit der Azomethineinheit und der CS-Gruppe einander zugewandt kristallisieren (Abb. 3.1.3 links), bei einigen Ausnahmen fänden sich diese Gruppen auf voneinander abgewandten Seiten (Abb. 3.1.3 rechts).

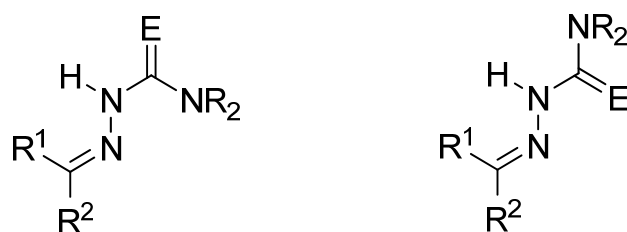


Abbildung 3.1.3. Semi- und Thiosemicarbazone mit vollständig substituierter Aminfunktion kristallisieren laut Casas et al.<sup>[27]</sup> mit der Azomethineinheit und C=E-Gruppe (E: O, S) auf einer Seite (links im Bild), bei Vertretern mit NH<sub>2</sub>-Gruppe werden von beiden Funktionen die gegenüberliegenden Seiten (rechts im Bild) bevorzugt.

Die hier betrachteten Thio- und Selenosemicarbazone weichen, abgesehen von ihrer Coplanarität, von diesem Muster ab. Analog der literaturbekannten Verbindungen HS2 und



HSe2<sup>[96]</sup> kristallisieren die beiden Chalkogenosemicarbazone HS1 und HSe1 mit einer C-NH-N-CE-NR<sub>2</sub> Einheit (E: S, Se) in *EZ*-Konfiguration (Abb. 3.1.2 und Abb. 3.1.4). Dieses *EZ*-Isomer wurde bei Casas et al. nicht erwähnt. Während sich die aziden Protonen der Chalkogenosemicarbazone bei dem zuletzt genannten am Iminstickstoffatom befinden, wurden sie bei HS1, HS2, HSe1 und HSe2 am Azomethinstickstoffatom gefunden. Dieser Molekülstrukturtyp ist relativ selten, es sind nur drei weitere Thiosemicarbazone<sup>[96,194,195]</sup> und zwei Selenosemicarbazone<sup>[96,195]</sup> dieses Typs bekannt. Eine Analyse von Thiosemicarbazonstrukturen in der CSD-Datenbank ergab, dass die Position des aziden Protons unabhängig von der Mess-temperatur bei der Einkristallstrukturanalyse ist. Bei Betrachtung der Molekülstrukturen von West et al.<sup>[194]</sup> zeigt sich, dass je nach Resten der pyridylsubstituierten Semicarbazone andere Isomerenformen bevorzugt auskristallisieren. Möglicherweise ist die Sperrigkeit der unterschiedlicher Aminfunktionen und der verschiedenen Reste R in Nachbarschaft zur Pyridylgruppe die Ursache dafür.

Während die Coplanarität dieser Systeme, gut erkennbar an den Torsionswinkeln (Tab. 3.1.2), auch in anderen Acetylpyridinsemicarbazonen zu beobachten ist, unterscheiden sie sich in ihrer räumlichen Anordnung der Atome zueinander. Das Acetylpyridinthiosemicarbazon mit einer NHMe-Gruppe<sup>[196]</sup> oder NHEt-Gruppe<sup>[194]</sup> anstelle der NMe<sub>2</sub>-Gruppe liegt im Kristall als *E*-Isomer (Abb. 3.1.2) vor. Das entsprechende Thioderivat mit einem Azabicyclo[3.2.2]nonanring<sup>[195]</sup> als Aminfunktion besitzt hingegen *EZ*-Konfiguration, ebenso sein Selenanalog.

Bei allen *EZ*-Isomeren kommt es aufgrund der Stellung des Protons zu einer intramolekularen Ladungstrennung mit partiell negativ geladenem Chalkogen- und partiell positiv geladenem Azomethinstickstoffatom. Durch das azide Proton existieren intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Pyridyl-, dem Azomethinstickstoffatom und dem Chalkogenatom. Bei einer ähnlichen Verbindung mit einer Hexamethyleniminylgruppe, einem N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-Ring,<sup>[194]</sup> bzw. Azabicyclo[3.2.2]nonanring<sup>[195]</sup> findet sich ebenfalls die *EZ*-Konfiguration mit den gleichen Charakteristika wie der Wasserstoffbrückenbindung. Sie und die gute Delokalisation der Ladung sorgen maßgeblich dafür, dass sich das *EZ*-Isomer trotz Ladungstrennung als stabilste Molekülstruktur erweist.

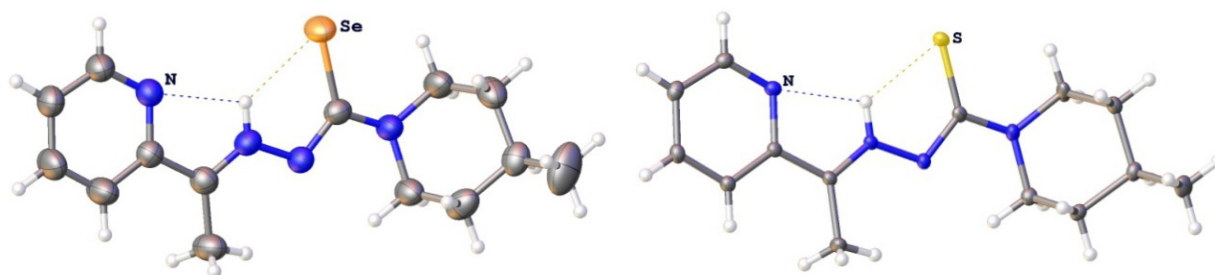


Abbildung 3.1.4. Olex2-Illustration der Molekülstrukturen von HSe2 und HS2. Die Schwingungsellipsoide weisen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% auf.

Die Kohlenstoff-Chalkogenatom-Bindungslänge (Tabelle 3.1.1) des Selenosemicarbazons liegt mit 1.88 Å zwischen einer Einfachbindung von 1.92 Å und eine Doppelbindung von 1.71 Å. Das gleiche Bild bietet sich beim Thiosemicarbazon, dessen Bindungslänge mit 1.72 Å weder den 1.82 Å einer Einfach- noch den 1.56 Å einer Doppelbindung ([195] und darin enthaltene Literatur) zuzuordnen ist. Diese Merkmale kommen aufgrund der guten Ladungsdelokalisation zustande.

Die vom CE-Kohlenstoffatom ausgehenden Bindungen zu den Stickstoffatomen sind etwa gleich lang und liegen mit ca. 1.34 bis 1.36 Å ebenfalls zwischen CN-Einfachbindungen von etwa 1.43 Å und Doppelbindungen von ca. 1.29 Å<sup>[124]</sup>. Im Vergleich zu diesen CN-Bindungslängen ist die Kohlenstoff-Azomethinstickstoffbindung eine klare Doppelbindung. Die ca. 1.35 Å langen NN-Bindungen sind im Vergleich zu NN-Einfachbindungen mit 1.45 Å und Doppelbindungen mit 1.25 Å<sup>[124]</sup> wieder schwer einer Bindungsordnung zuzuordnen.

Tabelle 3.1.2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Thio- und Selenosemicarbazone HS1, HSe1, HS2<sup>[96]</sup> und HSe2<sup>[96]</sup>.

	HS1	HS2 <sup>[96]</sup>	HSe1	HSe2 <sup>[96]</sup>
Bindungslängen, E: S, Se				
E=C	1.7158(14)	1.723(3)	1.881(2)	1.8788(11)
(E)C-N(N)	1.3628(17)	1.350(4)	1.344(3)	1.3431(15)
N-N	1.3483(17)	1.354(3)	1.358(2)	1.3524(14)
N=C(C)	1.3051(7)	1.299(3)	1.295(3)	1.3004(15)
(E)C-N(amin)/SMe	1.3620(18)	1.351(4)	1.340(3)	1.3471(15)
N-H	0.907(2)	0.880(2)	0.90(2)	0.880(1)
Bindungs- und Torsionswinkel				
E-C-N(N)	124.49(10)	125.2(2)	124.16(17)	124.75(9)
E-C-N-N	1.4(2)	2.14(34)	0.9(3)	2.35(14)
N(py)-C-C-N	0.8(2)	6.24(36)	176.6(2)	5.57(15)
Intramolekulare H-Brückenbindungslängen und -winkel				
N(py)···H	2.24(2)	2.263(2)	2.29(2)	2.260(1)
N(py)···(H)N	2.648(2)	2.660(3)	2.644(3)	2.6578(14)
N(py)···H-N	107(2)	107.2(2)	104(2)	107.31(7)
E···H	2.32(2)	2.3708(7)	2.36(2)	2.4395(1)
E···(H)N	2.849(1)	2.864(2)	2.948(2)	2.9593(10)
E···H-N	117(2)	115.6(1)	123(2)	118.57(7)

Die 2-Methylpiperidinringe der Verbindungen HS1 und HS2 liegen beide in der stabilen Sesselkonformation vor, die Kohlenstoffatome der Methylgruppen befinden sich in der energetisch günstigeren äquatorialen Position zum Ring.

Innerhalb der Packung des Thiosemicarbazons HS1 wirken van-der-Waals-Kräfte zwischen dem Proton am NCH<sub>2</sub> im Methylpiperidylring und dem ersten Stickstoffatom in der Folge S-C-N-N (N $\cdots$ H 2.74 Å) und zwischen H-6 des Pyridylrings und dem Stickstoff des Pyridylrings (N $\cdots$ H 2.58 Å) jeweils benachbarter Moleküle.

Die Selenosemicarbazonmoleküle HSe1 ordnen sich zu Schichten. Innerhalb einer Schicht bestehen van-der-Waals-Kräfte zwischen Selenatom und Wasserstoffatom H-5 des Pyridylrings von je zwei Verbindungen, sichtbar am Abstand beider zueinander (H $\cdots$ Se 2.83 Å). Zwischen den Schichten herrschen diese van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Selenatomen und Protonen der Methylgruppe (H $\cdots$ Se 2.95 Å) der benachbarten Moleküle.

### 3.1.4 Metallkomplexe der Thio- und Selenosemicarbazone

Theoretisch können Semicarbazone als ein-, zwei- oder dreibindige Liganden auftreten, entsprechend ihrer Funktionalisierung und dem Bedarf des Metalls (Abb. 3.1.5). Die bidentate Koordination ist jedoch nur an wenigen Komplexen mit protonierten<sup>[197]</sup> und deprotonierten pyridylsubstituierten Thiosemicarbazonliganden<sup>[198-201]</sup> zu beobachten. Zusätzlich können Bindungsmodi mit dem Thio- bzw. Selenosemicarbazon als verbrückender Einheit auftreten.<sup>[27]</sup> Aufgrund der partiell negativen Ladung am Schwefel- bzw. Selenatom ist die Bindung über dieses zum positiv geladenen Metallatom bevorzugt. Daneben können Stickstoffatome zur Absättigung der Koordinationssphäre des Metalls hinzugezogen werden.

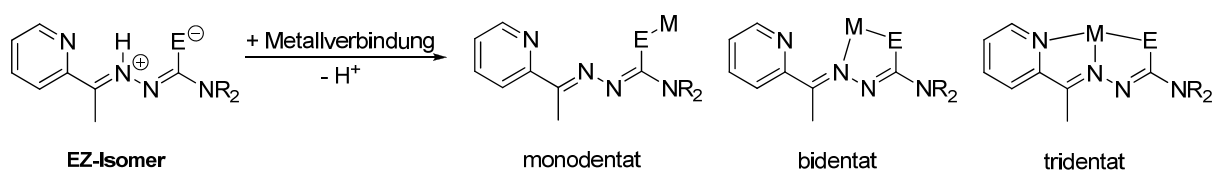


Abbildung 3.1.5. Syntheschema von Komplexen mit Thio- und Selenosemicarbazonatoliganden und deren mögliche Bindungsmodi, protonierte Liganden sind nicht abgebildet. Die Umsetzung der Metallverbindung mit dem deprotonierten Chalkogenosemicarbazon kann zu mono-, bi- und tridentater Bindung an das Metallatom führen.

Der Deprotonierungsschritt erhöht die Elektronendichte im Chalkogenosemicarbazonat, welche über dieses sehr gut delokalisiert werden kann. Die verschiedenen Grenzstrukturen der Chalkogenosemicarbazone (vgl. Abb. 3.1.2) verdeutlichen dies. Das Metallatom fungiert als Elektronenakzeptor und trägt zur Ladungsverteilung bei. Zusätzlich kann das Azomethinstickstoffatom und das des Pyridylrings an das Metall koordinieren. Ein stabiler Komplex mit annähernd planarem und gut delokalisiertem Elektronensystem entsteht. Dabei bilden sich zwei Fünfringe, welche sich die Metall-Azomethinstickstoff-Bindung teilen.

## 3.2 Goldkomplexe der Thio- und Selenosemicarbazonate

### 3.2.1 Literaturüberblick

Goldkomplexe mit Thiosemicarbazonliganden sind seit den 90er Jahren bekannt.<sup>[26]</sup> Einige stechen durch Eigenschaften wie Fluoreszenz<sup>[202]</sup> oder in vitro Aktivität gegen Krebs<sup>[203,204]</sup> hervor.

Es wurden drei Gold(I)komplexe mit protonierten Thiosemicarbazonliganden untersucht. Im ältesten Komplex koordiniert ein Vitamin-K-substituiertes Thiosemicarbazon und ein Triethylphosphan an das Goldatom,<sup>[203]</sup> ein pyridylsubstituiertes Derivat<sup>[205]</sup> und eine Digoldverbindung mit benzylsubstituiertem Thiosemicarbazon<sup>[206]</sup> sind ebenfalls bekannt (Abb. 3.2.1).

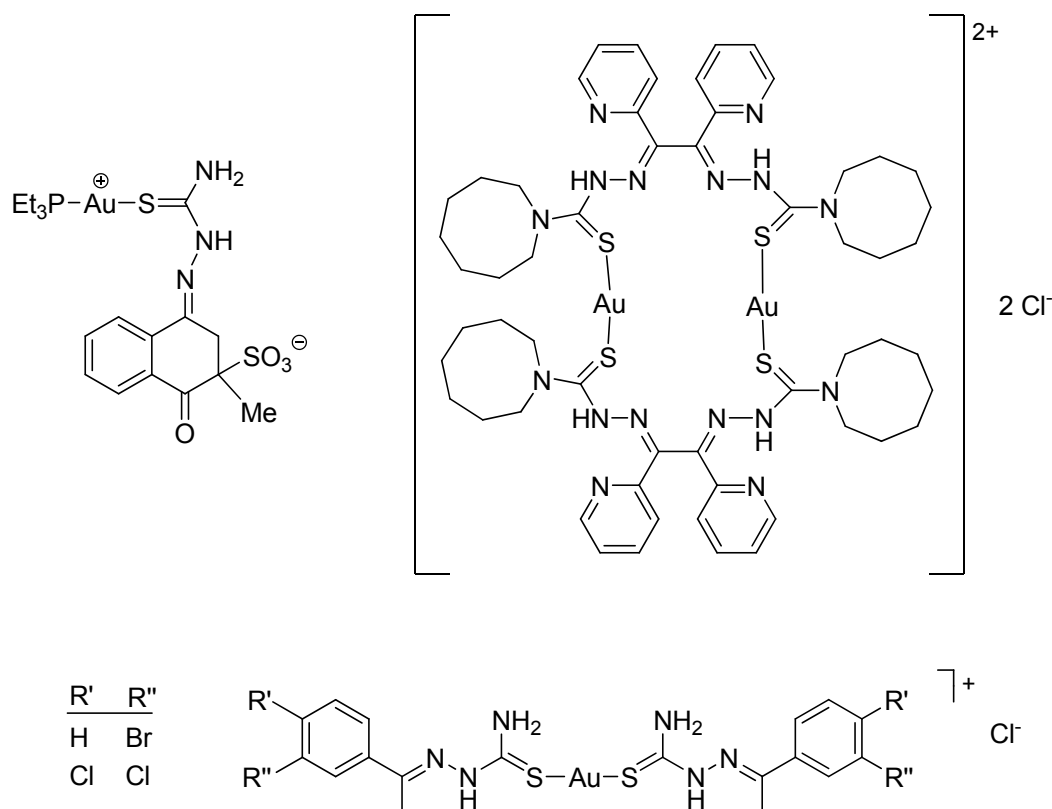


Abbildung 3.2.1. Goldkomplexe mit neutralen, protonierten Thiosemicarbazonen, die einzählig an das Goldatom koordinieren. Ein Vitamin-K-substituiertes Thiosemicarbazon koordiniert an einen Triethylphosphangoldkomplex (nach Literatur<sup>[203]</sup>), außerdem sind ein pyridylsubstituiertes Derivat (nach Literatur<sup>[205]</sup>) und eine Digoldverbindung mit benzylsubstituiertem Thiosemicarbazon (nach Literatur<sup>[206]</sup>) dargestellt.

Gold(III)komplexe mit tridentaten pyridylsubstituierten Thiosemicarbazonderivaten mit verschiedenen Aminogruppen gibt es.<sup>[26,204]</sup> Pyridylsubstituierte Seleno- und Thiosemicarbazonatogoldkomplexe mit MeS- statt Aminofunktion sind unbekannt. Allerdings wurden mehrere Übergangsmetallkomplexen mit MeS-substituierten Thiosemicarbazonaten von Eisen, Kobalt und Nickel<sup>[207]</sup> beschrieben. Zusätzlich sind die Molekülstrukturen von Verbindungen mit

Indium,<sup>[208]</sup> Gallium,<sup>[208]</sup> Vanadium,<sup>[209]</sup> Kupfer<sup>[207,210]</sup> und Mangan<sup>[46,211]</sup> veröffentlicht. Verschiedene Verbindungen dieses Typs zeigen biologische Aktivität, darunter von Kupfer gegen Leukämie sowie pathogene Bakterien und Pilze,<sup>[210,212]</sup> Nickel gegen Pilze,<sup>[213]</sup> Ruthenium<sup>[214]</sup> und Palladium<sup>[215]</sup> gegen Amöben und Bismut gegen *Helicobacter pylori*<sup>[216]</sup>. Palladium- und Platinkomplexe wechselwirken mit DNA.<sup>[217]</sup>

Übergangsmetallkomplexe wurden jüngst auf ihre Wirkung gegen Malaria untersucht, darunter Gold-,<sup>[218-221]</sup> Platin-,<sup>[150]</sup> Ruthenium-<sup>[222-224]</sup> und Rhodiumverbindungen<sup>[219]</sup>. Da von Seleno- und Thiosemicarbazonen eine entsprechende Aktivität bekannt ist,<sup>[41,42,225]</sup> lag es nahe, durch einen entsprechenden Goldphosphankomplex (vgl. Abschnitt 2.2.1) dieser Verbindung zu versuchen, deren Wirksamkeit zu erhöhen.

### 3.2.2 Synthese

Um eine Substanzbibliothek zu schaffen, wurden, wie bei den Thio- und Selenoharnstoffen, Goldphosphankomplexe als Ausgangsmaterialien gewählt. Zur Komplexierung wurden die drei verschiedene Thiosemicarbazone, HS1, HS2 und HS3, sowie die zwei Selenosemicarbazone, HSe1 und HSe2, welche alle einen 2-Acetylpyridylrest enthalten, verwendet.

Ein geringer Überschuss der Thio- und Selenosemicarbazone lässt sich mit Phosphangoldchloriden zu den entsprechenden Komplexen umsetzen (Abb. 3.2.2). Die Syntheseoptimierung ergab, dass Thiosemicarbazone am besten unter Verwendung von Natriummethoxid in Methanol zum Komplex reagieren, während sich die Selenverbindungen besser in Ethanol mit wässriger Kaliumhydroxidlösung bilden.

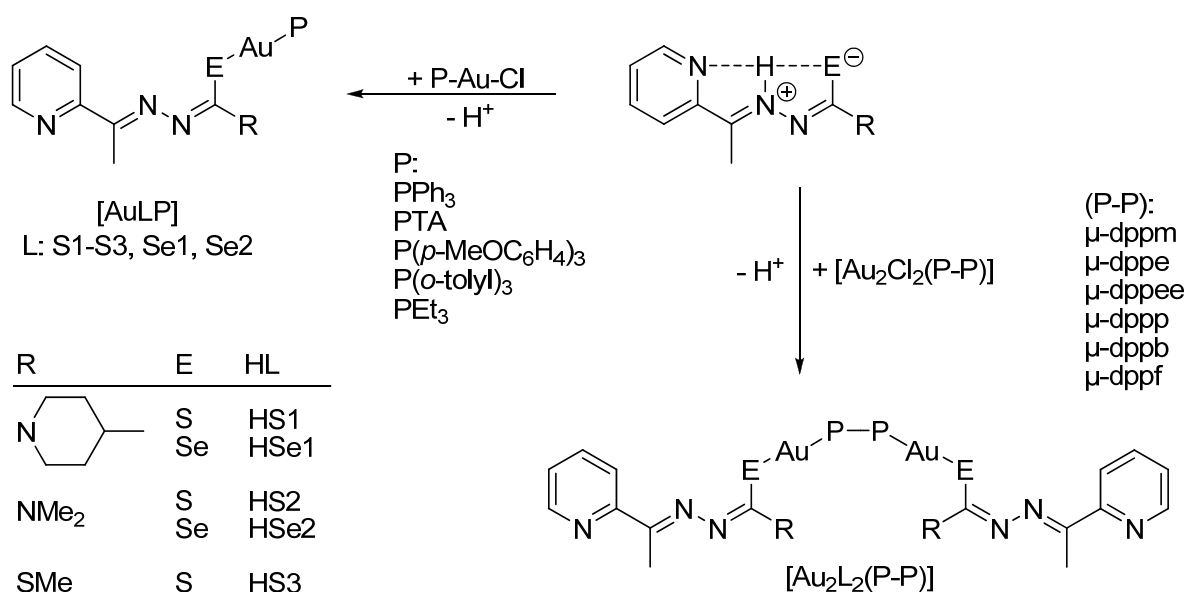


Abbildung 3.2.2. Synthese der Seleno- und Thiosemicarbazonatogoldphosphankomplexe unter Deprotonierung der Thio- bzw. Selenosemicarbazone und dessen Bindung an das Goldatom durch Substitution des Chloridions.

Alle thio- und selenosemicarbazonat-substituierten Goldkomplexe werden als gelbe oder farblose Pulver in guten bis zufriedenstellenden Ausbeuten größer 50% erhalten, meist liegen sie zwischen 60 und 80%. Besonders die einzähnigen Phosphankomplexe erweisen sich als sehr gut löslich in allen gängigen Solventien, so dass sich ihre Isolation als Feststoffe schwierig gestaltet. Aufgrund dessen fallen die Ausbeuten bei diesen Verbindungen generell etwas niedriger aus. Die Triethylphosphanverbindung  $[\text{Au}(\text{Se}_2)(\text{PEt}_3)]$  ist ein gelbes Öl, welches schlecht isolierbar und an der Luft instabil ist. Aufgrund dessen wurde mit diesem Verbindungstyp nicht weiter gearbeitet.

### 3.2.3 Charakterisierung

Neben dem Verschwinden des NH-Protonensignals des freien Chalkogenosemicarbazons im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist das Singulett des Produktes im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Tab. 3.2.1) charakteristisch für ein sauberes Produkt. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der Thio- und Selenosemicarbazonatokomplexe (Tab. 3.2.1) sind im Vergleich zu den Phosphangoldchloriden um etwa 1 bis 11 ppm in das tiefe Feld verschoben.

Dies ist Folge der Substitution des elektronenziehenden Chlors, das den elektropositiven Charakter des Goldes verstärkt, durch das ebenfalls einfach negativ geladene Thio- bzw. Selenosemicarbazon, welches über ein deutlich weniger elektronegatives Selen- bzw. Schwefelatom an das Gold bindet. Die positive partielle Ladung des Goldatoms ist geringer, es entzieht dem Phosphoratom weniger Ladung.

Tabelle 3.2.1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) einer Auswahl von Phosphangoldchloriden und der abgeleiteten Goldphosphankomplexen des Typs  $[\text{Au}(\text{P})(\text{L})]$  bzw.  $[\text{Au}_2(\text{P}-\text{P})(\text{L})_2]$  mit L: S1, S2, S3, Se1 oder Se2.

Goldphosphan	Goldchlorid	$^{31}\text{P}$ -NMR-Daten				
		S1	S2	S3	Se1	Se2
$\text{Au}(\text{PPh}_3)$	32.7	37.6 <sup>a</sup>	37.7	37.7	38.3	38.2
$\text{AuP}(o\text{-tolyl})_3$	9.7	-	21.3	19.7	21.3	-
$\text{Au}(\text{PTA})$	-52.0 <sup>b</sup>	-50.9	-51.0	-50.5	-48.7	-48.7
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppm})$	25.1	27.3 <sup>a</sup>	26.8	28.2	27.8	28.3 <sup>a</sup>
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppe})$	33.1	35.5	35.9	37.7	-	36.7
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppp})$	28.1	31.6	31.7	32.5	30.9	32.4
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppb})$	30.9	31.9	33.9	35.1	34.3	34.4
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppf})$	29.0	31.5	31.5	33.5	31.1	32.4

(a)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , (b)  $\text{DMSO-d}_6$ .

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der Selenkomplexe (Tab. 3.2.1) liegen generell im tieferen Feld als die der analogen Schwefelverbindungen. Trotzdem sind die Unterschiede der chemischen Verschiebungen so gering, dass man anhand des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums nicht darauf schließen

kann, ob es sich um ein Selen- oder Schwefelderivat handelt. Dafür ist der Einfluss der Chalkogenatome auf das Phosphoratom über das Goldatom wahrscheinlich zu gering und zu ähnlich.

Dem Vergleich zwischen den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen der Chalkogenosemicarbazone und ihrer -carbazone in den Metallkomplexen wird der Wert für das *EZ*-Isomer (vgl. Abschnitt 3.1.3, Tab. 3.1.1) zugrunde gelegt, da die Molekülstrukturen der Komplexe diesem Isomer entsprechen. Die Signale des an das Schwefel- bzw. Selenatom gebundenen Kohlenstoffs in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren verschieben sich vom Thiosemicarbazon zu den Thiokomplexen um 10 bis 15 ppm und bei den Selenkomplexen um etwa 15 bis 20 ppm ins höhere Feld (Tab. 3.2.2). Dies geht damit einher, dass im delokalisierten Elektronensystem des ungebundenen Liganden ein partieller Doppelbindungscharakter zwischen Kohlenstoff- und Chalkogenatom besteht, welcher sich nach Deprotonierung und Bindung an das Goldatom stark zum Einfachbindungscharakter verschiebt.

Insgesamt befinden sich die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Schwefelderivate stärker im Tieffeld als die der Selenderivate. Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen resultieren daraus, dass das größere Selenatom mit der höheren Elektronendichte bei fast gleicher Elektronegativität einen stärker abschirmenden Effekt auf das benachbarte Kohlenstoffatom hat als das kleinere Schwefelatom.

Durch die Deprotonierung und Bindung an das elektropositive Goldatom sind die  $^{77}\text{Se}$ -NMR Signale (Tab. 3.2.2) der Selenosemicarbazone hochfeldverschoben im Vergleich zu den Signalen der Selenosemicarbazone. Die  $^{77}\text{Se}$ -NMR Signale der Selenkomplexe liegen alle bei ca. 40 ppm.

Tabelle 3.2.2. Signifikante  $^{13}\text{C}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signale (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) der Thio- und Selenosemicarbazone und ihrer Goldphosphankomplexe des Typs  $[\text{Au}(\text{P})(\text{L})]$  bzw.  $[\text{Au}_2(\text{P}-\text{P})(\text{L})_2]$  mit L: S1, S2, S3, Se1 oder Se2.

	$^{13}\text{C}$ -NMR-Daten					$^{77}\text{Se}$ -NMR-Daten	
	S1 (CS)	S2 (CS)	S3 (CS)	Se1 (CSe)	Se2 (CSe)	Se1	Se2
<i>EZ</i> -Isomer	183.7 <sup>b</sup>	158.8 <sup>a</sup>	210.2 <sup>a,c</sup> 201.9 <sup>a,c</sup>	182.0 <sup>b</sup>	183.5 <sup>b</sup>	65 <sup>b</sup>	83 <sup>b</sup>
$\text{Au}(\text{PPh}_3)$	171.9 <sup>a</sup>	172.3	166.3	166.8	167.3 <sup>a</sup>	-	34
$\text{AuP}(o\text{-tolyl})_3$	-	170.1	164.4	163.8	-	43	-
$\text{Au}(\text{PTA})$	173.5	173.9	167.7	168.7	-	39	38
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppe})$	172.6	173.0	165.5	-	168.1	-	42
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppp})$	172.7	173.1	167.1	167.8	168.2	39	-
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppb})$	172.6	173.1	166.7	167.8	168.4	44	44
$\text{Au}_2(\mu\text{-dppf})$	171.3	172.4	165.3	166.4	167.0	35	35

(a)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , (b) DMSO- $d_6$ , (c) die Signale des *E*- und *Z*-Isomers von HS3 sind angegeben.

Aufgrund der Instabilität insbesondere der Selenverbindungen in Lösung sind die Produkte oft schneller zerfallen (24 bis 48 h) als kristallisiert. Zerfallsprodukte sind u. a. elementares Gold, welches sich als Spiegel auf Glasgeräten absetzt, oder elementares Selen in Form von schwarzem Pulver. Trotz dieser Instabilitäten sind von vier der Verbindungen Einkristalle entstanden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Es handelt sich um den mononuklearen Schwefelkomplex  $[\text{Au}(\text{S}2)(\text{PPh}_3)]$ , zwei dinukleare Schwefelkomplexe  $[\text{Au}_2(\text{S}2)_2(\mu\text{-dppee})]$  und  $[\text{Au}_2(\text{S}3)_2(\mu\text{-dppb})]$  sowie einen dinuklearen Selenkomplexes  $[\text{Au}_2(\text{Se}1)_2(\mu\text{-dppf})]$  (Abb. 3.2.3 und 3.2.4).

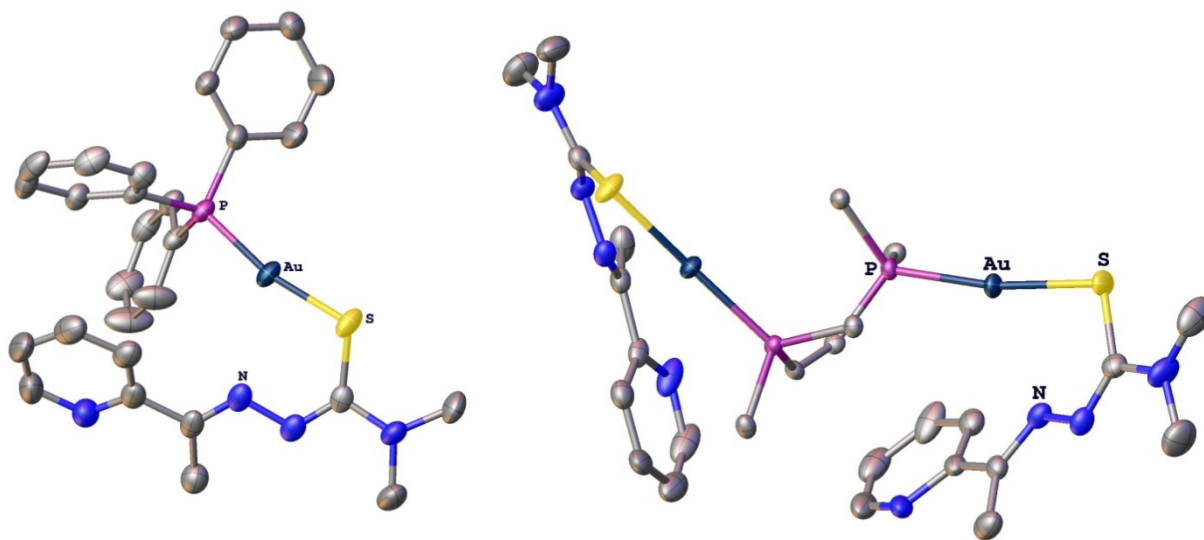


Abbildung 3.2.3. Olex2-Illustration der Molekülstrukturen von den Goldkomplexen  $[\text{Au}(\text{S}2)(\text{PPh}_3)]$  und  $[\text{Au}_2(\text{S}2)_2(\mu\text{-dppf})]$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden von letzterem nur die *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen abgebildet und die Wasserstoffatome beider weggelassen, die Schwingungsellipsoide weisen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% auf.

In allen Strukturen dieser Goldkomplexe (Tab. 3.2.3) bindet das deprotonierte Chalkogenosemicarbazon über das Schwefel- bzw. Selenatom an das Goldatom, an der zweiten Koordinationsstelle des Goldatoms bindet das Phosphan. Die Umgebung des Goldatoms ist mit einer Abweichung von etwa  $10^\circ$  erwartungsgemäß fast linear. Um die Chalkogenatome zeigen sich die annähernd  $90^\circ$ -Winkel, die Abweichungen der Winkel des Selenkomplexes sind geringer. Der engere Winkel um das Selenatom kommt wahrscheinlich durch den stärkeren p-Atomorbitalcharakter dieses Elements im Vergleich zum Schwefelatom zustande. Um das  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatom am Schwefel- bzw. Selenatom besteht der erwartete  $120^\circ$ -Winkel mit Abweichungen von etwa  $10^\circ$ .

Im Vergleich der Komplexdaten mit denen der ungebundenen Thio- und Selenosemicarbazone sind selbst geringfügige Verlängerungen der CE-Bindung kaum sichtbar, obwohl sich laut Verschiebungsunterschieden der CE-Signale in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren die vormals partielle Doppelbindung signifikant zur Einfachbindung verändert haben sollte. Auch die im Ausgangsmaterial als Einfachbindungen vorliegenden (E)C-N(N) Bindungen verkürzen sich nicht nennenswert, obwohl im Komplex ein stärkerer Doppelbindungscharakter zu erwarten ist. Da



das Elektronensystem in den Thio- und Selenosemicarbazonen bereits stark delokalisiert ist, verändern sich die Bindungslängen zwischen den ungebundenen Thio- bzw. Selenosemicarbazonen und ihrer Form im Ligand kaum. Dies zeigt sich auch im fast planaren Grundgerüst der Liganden, messbar an den Torsionswinkeln.

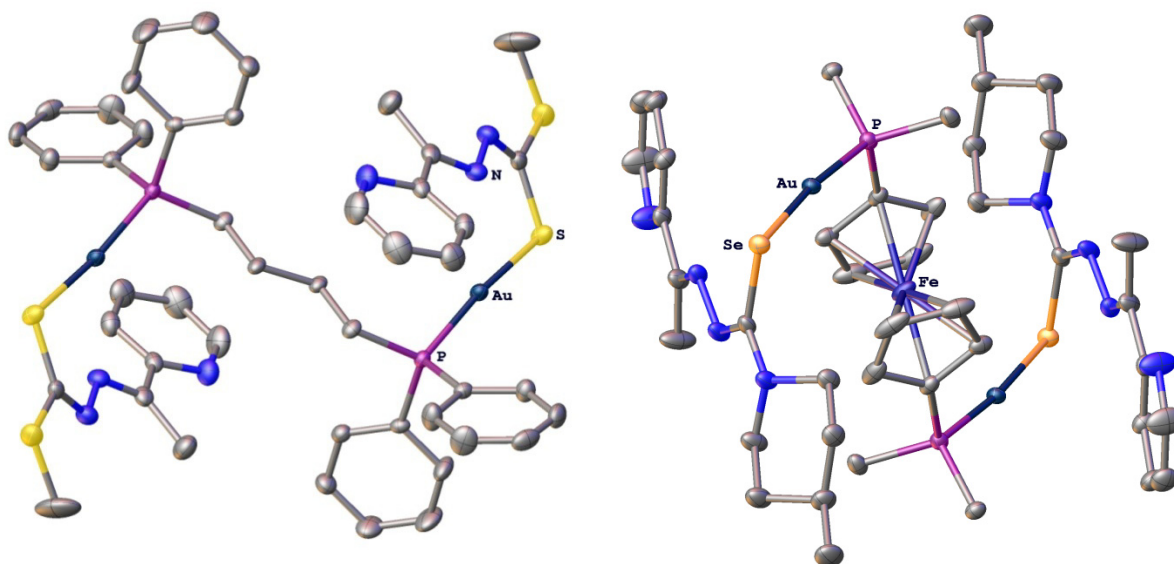


Abbildung 3.2.4. Olex2-Illustration von Molekülstrukturen der Goldkomplexe  $[\text{Au}_2(\text{S}3)_2(\mu\text{-dppb})]$  und  $[\text{Au}_2(\text{Se}1)_2(\mu\text{-dppf})]$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden vom zuletzt genannten nur die *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen abgebildet und die Wasserstoffatome beider weggelassen, die Schwingungsellipsoide weisen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% auf.

Die Ausrichtung der Pyridylringe hat sich in den Komplexen im Vergleich zu den freien Chalkogenosemicarbazonen um etwa  $180^\circ$  gedreht, d. h. das Pyridylstickstoffatom steht ausgerichtet zur Methylgruppe auf der dem Azomethinstickstoff abgewandten Seite. Der Ring des Methylpiperidins liegt erwartungsgemäß in der stabilen Sesselkonformation vor, das Kohlenstoffatom der Methylgruppe befindet sich in äquatorialer Position.

Auffällig ist, dass in keiner der Strukturen Gold-Gold-Wechselwirkungen gefunden werden konnten, weder inter- noch intramolekulare. In der Literatur gibt es ein einziges deprotoniertes Thiosemicarbazon mit Vitamin  $\text{K}^{[203]}$  statt Acetylpyridylsubstituent, welches über das Schwefelatom an eine Triethylphosphangoldeinheit bindet (Abb. 3.2.1). Die Bindungslängen entsprechen den in diesen Komplexen beobachteten, auch bei diesem Exemplar treten keine aurophilen Wechselwirkungen auf.

Zur Packungsbildung von  $[\text{Au}(\text{S}2)\text{PPh}_3]$  tragen van-der-Waals-Kräfte zwischen den Wasserstoffatomen der Triphenylphosphangruppen mit den Pyridyl- bzw. Iminstickstoffatomen der benachbarten Moleküle (ca.  $2.6 \text{ \AA}$ ) bei. In der Struktur von  $[\text{Au}_2(\text{S}2)_2(\mu\text{-dppee})]$  ist die Wechselwirkung mit dem Pyridylstickstoffatom nicht vorhanden. Während in  $[\text{Au}_2(\text{S}3)_2(\mu\text{-dppb})]$  keinerlei Wechselwirkungen zu finden sind, zeigt die Selenverbindung  $[\text{Au}_2(\text{Se}1)_2(\mu\text{-dppf})]$  intermolekulare van-der-Waals-Kräfte zwischen dem Selenatom und einem Wasserstoffatom eines benachbarten Phosphanringes ( $\text{Se}\cdots\text{H} \text{ } 3.062 \text{ \AA}$ ).

### 3 Diskussion und Ergebnisse der Seleno- und Thiosemicarbazonderivate

Tabelle 3.2.3. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Goldphosphankomplexe [Au(S2)(PPh<sub>3</sub>)], [Au<sub>2</sub>(S2)<sub>2</sub>(μ-dppf)], [Au<sub>2</sub>(S3)<sub>2</sub>(μ-dppb)] und [Au<sub>2</sub>(Se1)<sub>2</sub>(μ-dppf)].

	[Au(S2)PPh <sub>3</sub> ]	[Au <sub>2</sub> (S2) <sub>2</sub> (μ-dppee)]	[Au <sub>2</sub> (S3) <sub>2</sub> (μ-dppb)]	[Au <sub>2</sub> (Se1) <sub>2</sub> (μ-dppf)]
<b>Bindungslängen</b>				
P-Au	2.246(2)	2.2507(7)	2.2519(8)	2.2634(7)
Au-E	2.312(2)	2.3119(7)	2.3135(8)	2.4193(3)
E-C	1.757(8)	1.768(3)	1.744(3)	1.941(2)
(E)C=N(N)	1.309(10)	1.315(4)	1.282(4)	1.307(4)
<b>Bindungs- und Torsionswinkel</b>				
P-Au-E	168.73(8)	169.91(3)	172.09(3)	173.43(2)
Au-E-C	104.5(3)	104.25(9)	105.19(12)	97.36(7)
E-C=N(N)	129.1(6)	128.3(3)	132.0(3)	126.2(2)
E-C-N-N	10.0(10)	8.1(6)	8.8(5)	0.4(3)
N(py)-C-C-N	166.5(7)	164.4(4)	166.6(3)	171.7(2)

Der Selenosemicarbazonatogoldkomplex [Au<sub>2</sub>(Se1)<sub>2</sub>(μ-dppf)] ist, soweit bekannt, die erste Verbindung, in der ein polydentater anionischer Selenosemicarbazonatoligand allein über das Selenatom an das Metallzentrum bindet. Mit neutralen, protonierten Thiosemicarbazonen bzw. einem anionisch deprotonierten Thiosemicarbazonat als Liganden, welche einzähnig an das Goldatom koordinieren (Abb. 3.2.1), sind einige wenige Verbindungen bekannt.<sup>[202,203,205]</sup> Gold(I)komplexe mit deprotonierten acetylpyridylsubstituierten Thiosemicarbazon- oder Selenosemicarbazonliganden gab es in dieser Form noch nicht.

### 3.3 Palladium- und Platinkomplexe der Selenosemicarbazonate

#### 3.3.1 Literaturüberblick

Palladiumverbindungen mit Diphosphanliganden, wie sie hier als Ausgangsmaterialien genutzt werden, weisen sehr interessante Eigenschaften auf, darunter zum Beispiel Flüssigkristallinität, Lumineszenz oder biologische Aktivität.<sup>[226]</sup> Phosphanplatinkomplexe sind für die Katalyse<sup>[227]</sup> und die medizinische Chemie<sup>[228]</sup> von Interesse.

Pyridylsubstituierte Thiosemicarbazonatopalladiumkomplexe sind seit 1990 bekannt ([229,230] und darin enthaltene Literatur), die meisten tragen neben dem Thiosemicarbazonatoligand ein Halogenatom oder einen zweiten Thiosemicarbazonligand. Einige Verbindungen wurden auf ihre biologische Wirksamkeit hinsichtlich Tumoren,<sup>[231]</sup> Herpes oder ihre Fungizität untersucht. Daneben gibt es wenige phosphansubstituierte orthometallierte Komplexe<sup>[232]</sup> (Abb. 3.3.1) dieses Strukturtyps.

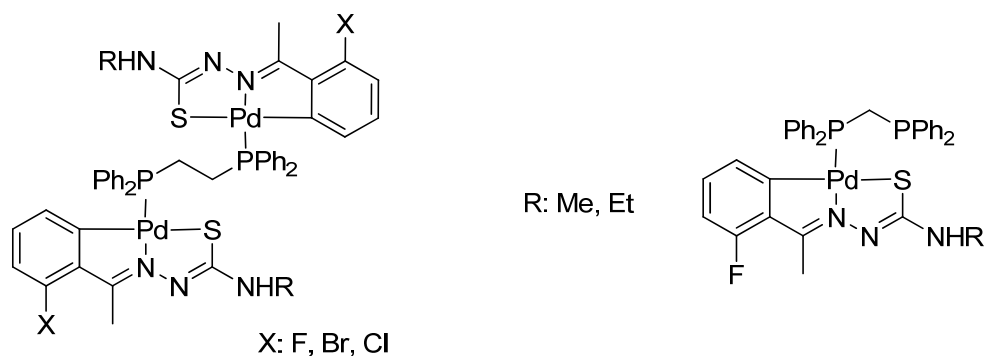


Abbildung 3.3.1. Literaturbekannte Komplexe mit phosphanverbrückten cyclometallierten Palladiumthiosemicarbazonatospezies, statt des hier dargestellten dppe-, werden auch dppm- und dppee-Verbindungen aufgeführt, von der der rechts im Bild gezeigten Spezies ist auch das dppee-Derivat bekannt (nach Martínez<sup>[232]</sup>).

Pyridylsubstituierte Thiosemicarbazonatoplatinkomplexe sind in den letzten 15 Jahren weiterentwickelt und auf ihre biologische Aktivität, besonders bezüglich ihrer tumorhemmenden Wirkung,<sup>[191,233-236]</sup> untersucht worden. Das Platinatom trägt meist ein oder zwei Thiosemicarbazonderivate bzw. ein Halogenatom.

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf pyridylsubstituierten Selenosemicarbazonatokomplexen. 2009 wurden erstmals Synthese und Charakterisierung von 2-chinolinsubstituierten<sup>[237]</sup> und pyridylsubstituierten<sup>[47]</sup> Palladium- sowie Platinchlorokomplexen mit Selenosemicarbazonatliganden beschrieben (Abb. 3.3.2). Letztgenannte entstanden durch Umsetzung des freien Semicarbazons mit  $K_2[MCl_4]$  (M: Pd, Pt). Allen veröffentlichten Selenosemicarbazonatoliganden ist eine unsubstituierte  $NH_2$ -Gruppe gemeinsam.

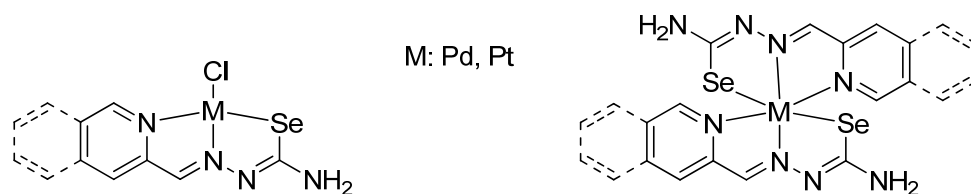


Abbildung 3.3.2. Palladium- und Platinkomplexe mit Selenosemicarbazonatoliganden mit Pyridyl- bzw. Chinolinresten (nach Andelcović et al.<sup>[47,48,237]</sup>).

Ihre Aktivität gegen verschiedene Bakterien und einen Pilz wurde ebenfalls untersucht.<sup>[47]</sup> Vor kurzem wurde die antikanzerogene Wirkung<sup>[237]</sup> dieser Komplexe und die Synthese homoleptischer Di(selenosemicarbazonato)spezies mit 2-Chinolinsubstituent<sup>[48]</sup> ergänzt.

### 3.3.2 Synthese

Die Umsetzung je eines Äquivalentes des  $[\text{Pd}(\mu\text{-dppe})(\text{OTf})_2]$  mit einem leichten Überschuss des Selenosemicarbazons  $\text{HSe}_2$  sollte zum Komplex  $[\text{Pd}(\text{Se}_2)(\text{dppe})]\text{BPh}_4$  führen (Abb. 3.3.3). Es ist bekannt, dass strukturell ähnliche Derivate existieren, auch mit anderen Metallen (vgl. Abschnitt 3.1.4 und Abb. 3.3.1).

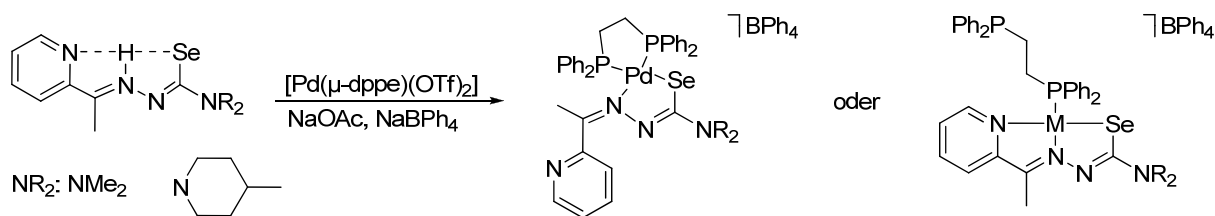


Abbildung 3.3.3. Reaktion von  $[\text{Pd}(\mu\text{-dppe})(\text{OTf})_2]$  mit einem deprotonierten Selenosemicarbazon.

Stattdessen führt diese Synthese zu einem Gemisch, aus dem  $[\text{Pd}_2(\text{Se}_2)_2(\mu\text{-dppe})]$  kristallisierte (Abb. 3.3.4, Abb. 3.3.6). Es stellt sich die Frage, ob diese Substanz gezielt herstellbar ist. Dazu wird eine neue Syntheseroute entwickelt. Im ersten Schritt erhält man aus dem deprotonierten Selenosemicarbazon und  $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$  den Komplex  $[\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}]$  (L: Se1, Se2). Er lässt sich, im Gegensatz zum dppe-Komplex, sauber isolieren. Im Folgeschritt (Abb. 3.3.4) wird dem Palladiumchlorokomplex mit Hilfe einer Silbernitratlösung das Chloridion entzogen. Das verbleibende Kation wird mit dppe umgesetzt und das Produkt mit  $\text{BPh}_4^-$  isoliert.

Die gleiche Methode über das Chloroderivat funktioniert auch bei analogen Platinverbindungen zur Synthese des  $[\text{Pt}_2(\text{Se}_2)_2(\mu\text{-dppe})](\text{BPh}_4)_2$  (Abb. 3.3.4). Nach Synthese des Komplexes  $[\text{Pt}(\text{Se}_2)\text{Cl}]$ , aus  $\text{HSe}_2$  und  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ , reagiert dieser in Acetonitril mit  $\text{AgNO}_3$  als Chloridfänger, dppe und Natriumtetraphenylborat zum gewünschten Produkt.

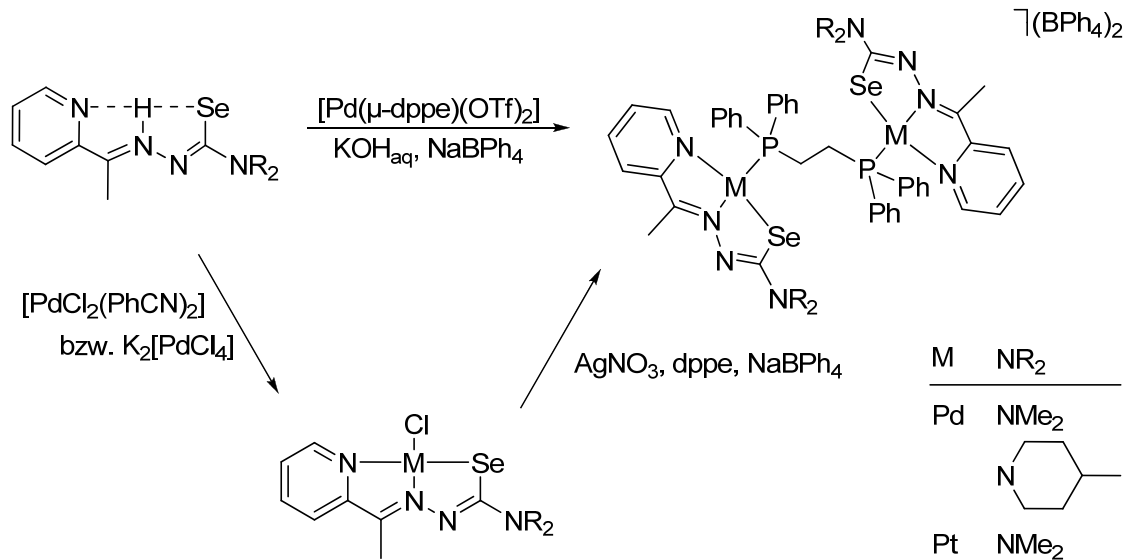


Abbildung 3.3.4 Beobachtete Reaktion zwischen Selenosemicarbazon und Palladiumkomplex sowie der alternative Syntheseweg, um das dppe-verbrückte Produkt kontrolliert herzustellen.

### 3.3.3 Charakterisierung

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie ließ sich das Produktgemisch aus der direkten Umsetzung des Bis(diphenylphosphinoethan)palladiumkomplexes mit dem Selenosemicarbazon HSe<sub>2</sub>, in der das postulierte Produkt [Pd(Se<sub>2</sub>)(dppe)]BPh<sub>4</sub> enthalten sein könnte, nicht aufklären. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum sind zwei Singulettsignale zu sehen, die weder vom dppe noch dessen Oxid stammen. Im Massenspektrum sind Signale zu beobachten, deren Isotopenmuster weder Phosphor noch Selen enthalten. Erst die Einkristallstrukturanalyse des schwerstlöslichen Produkt [Pd<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppe)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> beweist, dass es sich bei einer Komponente um das dimere dppe-verbrückte Dikation handelt (Abb. 3.3.4, Abb. 3.3.7).

Die Molekülstrukturen der beiden chlosubstituierten Palladiumselenosemicarbazonatokomplexe [Pd(L)Cl] (L: Se<sub>2</sub>, Se<sub>2</sub>) sind ebenfalls durch Einkristallmessungen bestätigt. Die schlechte Löslichkeit von [Pd(Se<sub>2</sub>)Cl] limitiert die NMR-spektroskopische Untersuchung auf ein Protonenspektrum, [Pd(Se<sub>1</sub>)Cl] ist besser löslich, so dass von dieser Verbindung <sup>13</sup>C-NMR-Daten zur Verfügung stehen. Das <sup>13</sup>C-NMR-Signal des an das Chalkogenatom gebundenen Kohlenstoffatoms ist erwartungsgemäß hochfeldverschoben, in diesem Fall um etwa 13 ppm auf 170.8 ppm.

Laut Kristallstrukturanalyse ist aus [Pd(Se<sub>1</sub>)Cl] auch dessen Folgeprodukt [Pd<sub>2</sub>(Se<sub>1</sub>)(μ-dppe)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> entstanden. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet man ein Singulett bei 23 ppm, welches für eine symmetrische Verbindung spricht. Es stammt weder von ungebundenem dppe noch von [Pd<sub>2</sub>(dppe)Cl<sub>2</sub>]. Das <sup>31</sup>P-NMR-Signal liegt aufgrund der Koordination des Pyridylstickstoffatoms im höheren Feld als die der strukturell ähnlichen cyclometallierten Komplexe<sup>[232]</sup> (Abb. 3.3.1). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt im aromatischen Bereich die erwarteten Signale, aber im Alkylbereich fehlen die Signale des Amins.

Das  $[\text{Pt}(\text{Se}_2)\text{Cl}]$  (Abb. 3.3.4) zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die erwarteten Signale des Selenosemicarbazonates. Das Massenspektrum weist Signale auf, die aufgrund der Masse und des Isotopenmusters dem Kation  $[\text{Pt}(\text{Se}_2)(\text{HSe}_2)]^+$  zugeordnet werden können. Dieses Fragment ist vermutlich während der Ionisation im Massenspektrometer entstanden. Dass solche Systeme isolierbar sind, wird an die Molekülstruktur eines vergleichbaren Platinbis(thiosemicarbazonato)derivates<sup>[235]</sup> deutlich (Abb. 3.3.5). Das deprotonierte Thiosemicarbazon bindet dreizählig an das Platinatom, ein weiteres bindet nur über sein Schwefelatom.

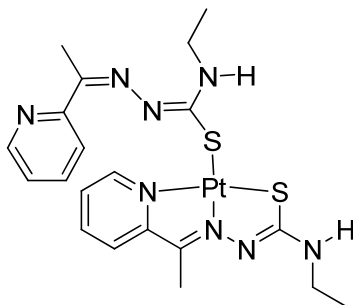


Abbildung 3.3.5. Platinkomplex mit einem *N,N,S*-tridentaten und einem *S*-monodentaten Thiosemicarbazonato-ligand (nach Kovala-Demertzi et al.<sup>[235]</sup>).

Aus dem Chloroderivat  $[\text{Pt}(\text{Se}_2)\text{Cl}]$  lässt sich ebenfalls der entsprechende zweikernige dppe-Komplex erhalten. Im Massenspektrum sind vom letzt genannten nur die Signale des Fragmentes  $[\text{Pt}(\text{Se}_2)(\text{dppe})]^+$  zu finden. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt erneut ein Substanzgemisch, obwohl das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Signal bei etwa 48 ppm auf ein symmetrisches Produkt hinweist. Die Phosphor-Platin-Kopplung von 2306 Hz bestätigt die Koordination des Phosphors an das Metallatom. Die Molekülstruktur des Komplexes  $[\text{Pt}_2(\text{Se}_2)_2(\mu\text{-dppe})](\text{BPh}_4)_2$  ist per Einkristallstrukturanalyse identifiziert worden.

In jeder der Molekülstrukturen (Abb. 3.3.6, 3.3.7 und 3.3.8) vom Typ  $[\text{M}(\text{L})\text{Cl}]$  und  $[\text{M}_2(\text{L})_2(\mu\text{-dppe})](\text{BPh}_4)_2$  (M: Pd, L: Se<sub>2</sub>, Se<sub>2</sub>; M: Pt, L: Se<sub>2</sub>) werden die Metallatome quadratisch-planar vom Selenosemicarbazonatoligand mit der typischen tridentaten Koordination des Selenosemicarbazonats über Selen-Azomethinstickstoff- und Pyridylstickstoffatom sowie einem Chlor- bzw. Phosphoratom umgeben. In der Molekülstruktur der dppe-Komplexe ist jedes Phosphoratom an je ein Palladiumatom mit deprotonierten Selenosemicarbazon gebunden. Die Winkel zweier benachbarter Atome um die Metallatome weichen erwartungsgemäß nur mit bis zu 5° von den idealen 90° ab (Tab. 3.3.1). Anhand der geringfügig von 0° abweichenden Torsionswinkel sieht man, dass das Selenosemicarbazonatogerüst sich in einer Ebene mit dem Metallatom befindet.

Dies sind die ersten röntgenkristallographischen Daten von Palladiumkomplexen mit Selenosemicarbazonatoliganden, die eines chloresubstituierter Platinselenosemicarbazonatokomplex sind bekannt<sup>[47]</sup>. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der hier besprochenen Komplexe sind in Tabelle 3.3.1 zusammengefasst.

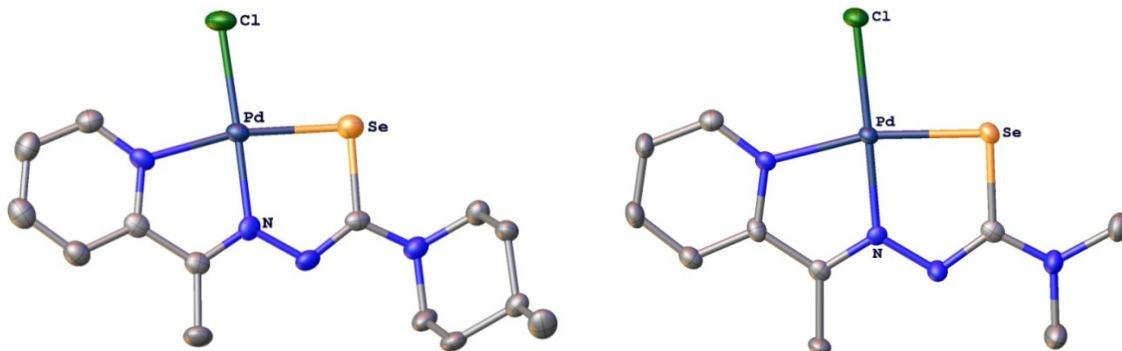


Abbildung 3.3.6. Olex2-Illustration von den Molekülstrukturen der Komplexe  $[\text{Pd}(\text{Se}1)\text{Cl}]$  und  $[\text{Pd}(\text{Se}2)\text{Cl}]$ . Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

$[\text{Pd}(\text{Se}1)\text{Cl}]$  weist erwartungsgemäß einen 2-Methylpiperidinring in der stabileren Sesselkonformation auf, das Kohlenstoffatom der Methylgruppe steht in äquatorialer Position. Das 2-Methylpiperidinringkohlenstoffatom der Methylgruppe und das benachbarte Kohlenstoffatom der Komplexverbindung  $[\text{Pd}_2(\text{Se}1)_2(\mu\text{-dppe})](\text{BPh}_4)_2$  sind über zwei Positionen fehlgeordnet. Die Methylgruppe steht einmal in axialer, einmal in äquatorialer Position. In diesem Kristall sind Sessel- und Wannenkongformation des 2-Methylpiperidins eingefroren, sie liegen nebeneinander vor.

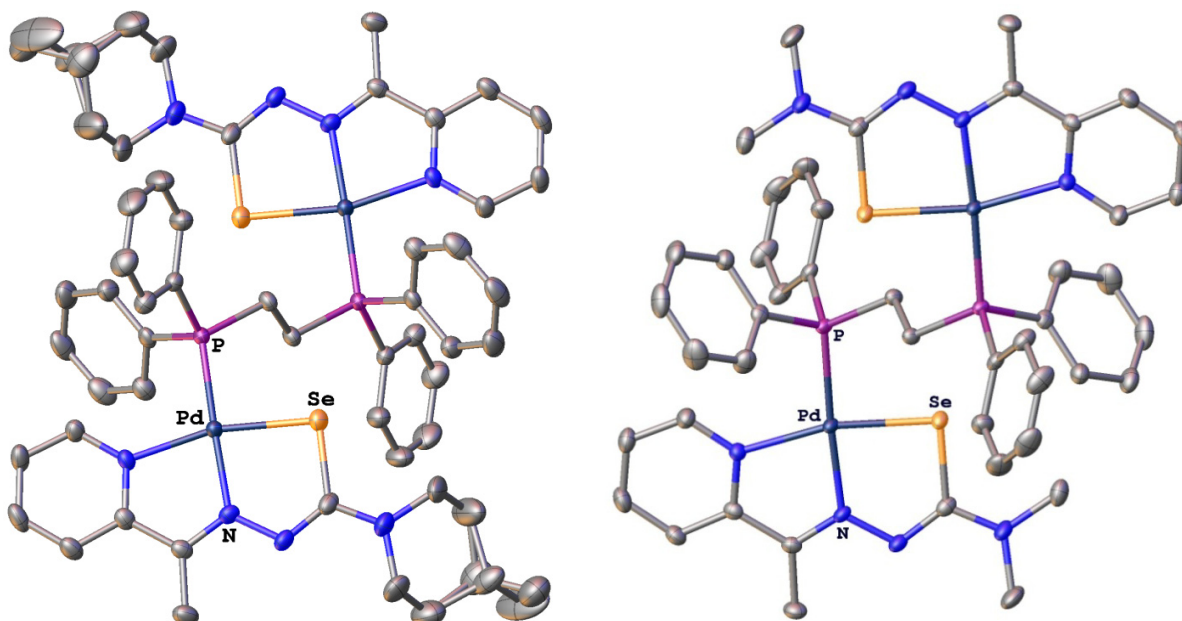


Abbildung 3.3.7. Olex2-Illustration von den Molekülstrukturen der Kationen  $[\text{Pd}_2(\text{Se}1)_2(\mu\text{-dppe})]^{2+}$  und  $[\text{Pd}_2(\text{Se}2)_2(\mu\text{-dppe})]^{2+}$ . Die Gegenionen  $\text{BPh}_4^-$ , die Wasserstoffatome und etwaige Lösemittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

Die Se-C-Bindung beträgt in den hier gezeigten Palladium- und Platinderivaten rund 1.92-1.94 Å, im Vergleich zu den ungebundenen Selenosemicarbazonen ist sie um ca. 0.2 Å länger. Dies geht mit dem Wechsel von einer partiellen Doppelbindung zur Einfachbindung einher. In ähnlichen Thiosemicarbazonatopalladiumkomplexen<sup>[196,230,238,239]</sup> und -platinkomplexen<sup>[233,235,236,240-243]</sup> findet man eine S-C-Bindung von etwa 1.7-1.8 Å. Die unterschiedlichen Bindungslängen stehen in Kongruenz zu den Ionenradien des Schwefel- und Selenatoms. Die (Se)C-N(N)-Bindung bleibt im Komplex verglichen mit derjenigen im Selenosemicarbazon fast unverändert (Unterschied von 0.03 Å), hier ist die Delokalisation der Elektronen im ungebundenen Selenderivat dem Selenosemicarbazonat bereits sehr ähnlich.

Die Pd-Se-Bindung beträgt rund 2.33-2.36 Å und ist damit länger als Pd-S-Bindungen von ca. 2.23-2.27 Å ähnlicher chlosubstituierter Verbindungen mit verschiedenen Aminen<sup>[196,230,238,239]</sup>. Der Pd-Se-C-Winkel liegt bei Werten von ca. 91-93°. Pd-S-C-Winkel chlosubstituierter Palladiumkomplexe sind mit ca. 94-97° leicht aufgeweitet<sup>[196,230,238,239]</sup>.

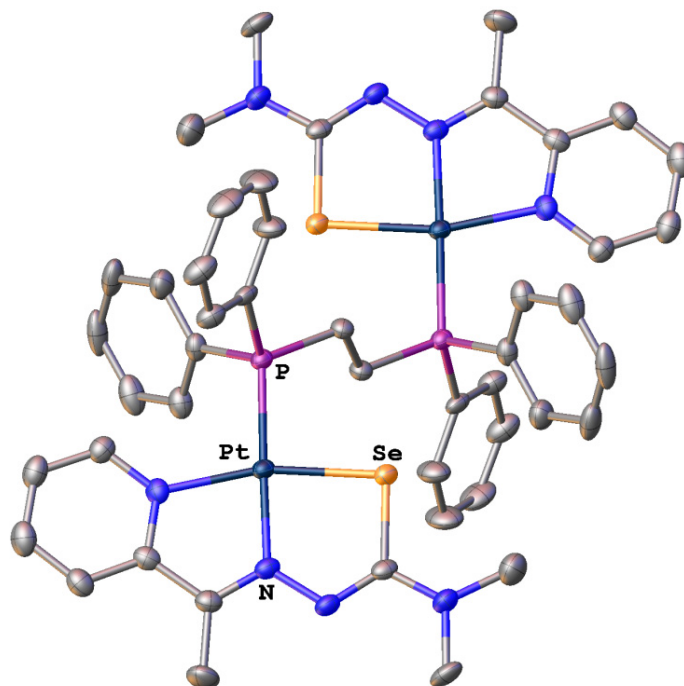


Abbildung 3.3.8. Olex2-Illustration von den Molekülstrukturen des Kations  $[Pt_2(Se_2)_2(\mu\text{-dppe})]^{2+}$ . Die Gegenionen  $BPh_4^-$ , die Wasserstoffatome und Dichlormethan werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

Die Pt-Se-Bindung ist mit 2.356 Å etwa so lang wie die des literaturbekannten Platinchlorokomplexes mit vergleichbarem Selenosemicarbazonatoligand<sup>[47]</sup>. Sie ist damit etwa 0.1 Å länger als die strukturell ähnlicher Thiosemicarbazonatospezies<sup>[233,235,236,240-243]</sup>. Im Vergleich zum erwähnten chlosubstituierten Selenderivat ist der Pt-Se-C-Winkel von rund 92° etwas größer als der in den Thioderivaten, wie es auch bei den Palladiumkomplexen zu beobachten ist. Im Verhältnis zu den Pt-S-C-Winkeln der Thiosemicarbazonatoplatinkomplexe<sup>[235,241-243]</sup>



von 94 bis 96° sind die Winkel eng. Die Pd-N-Bindungen der Selenosemicarbazonatokomplexe und ähnlicher Thioderivate in der Literatur<sup>[196,230,238,239]</sup> liegen im gleichen Größenbereich, ebenso die Pt-N-Bindungsabständen von Selen- und Thioderivaten<sup>[233,236,242,243]</sup>.

Tabelle 3.3.1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Selenosemicarbazonatokomplexe [Pd(Se1)Cl], [Pd(Se2)Cl], [Pd<sub>2</sub>(Se1)<sub>2</sub>(μ-dppe)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und [Pd<sub>2</sub>(Se2)<sub>2</sub>(μ-dppe)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sowie [Pt<sub>2</sub>(Se2)<sub>2</sub>(μ-dppe)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

	[Pd(Se2)Cl]	[Pd(Se1)Cl]	[Pd <sub>2</sub> (Se2) <sub>2</sub> (μ-dppe)]	[Pd <sub>2</sub> (Se1) <sub>2</sub> (μ-dppe)]	[Pt <sub>2</sub> (Se2) <sub>2</sub> (μ-dppe)]
Bindungslängen, M: Pd, Pt					
M-Se	2.3559(6)	2.3386(7)	2.3471(3)	2.3514(4)	2.3557(4)
M-P/Cl	2.3129(12)	2.3075(14)	2.2719(5)	2.2768(8)	2.2537(9)
M-N(py)	2.067(3)	2.056(4)	2.093(2)	2.092(2)	2.085(3)
M-N(N)	1.92(4)	1.961(4)	2.023(2)	2.019(3)	2.021(3)
Se-C	1.926(5)	1.920(5)	1.931(2)	1.935(3)	1.927(3)
(Se)C=N(N)	1.324(5)	1.319(6)	1.315(2)	1.308(4)	1.307(4)
N-N	1.369(5)	1.369(6)	1.366(2)	1.374(3)	1.376(4)
N=C(C)	1.311(5)	1.315(6)	1.307(2)	1.319(4)	1.297(4)
Bindungs- und Torsionswinkel					
Se-M-P/Cl	95.41(3)	95.09(4)	91.807(15)	93.91(2)	93.81(2)
(N)N-M-P/Cl	178.40(11)	178.51(12)	176.54(5)	174.71(8)	178.23(9)
M-Se-C	91.20(14)	91.00(15)	92.04(6)	92.50(9)	92.01(10)
Se-C=N(N)	123.5(4)	123.9(4)	124.01(15)	123.4(2)	124.4(3)
Se-C-N-N	1.8(6)	0.8(6)	0.0(3)	2.7(4)	0.3(4)
Se-M-N(py)(CMe)	7.2(7)	2.6(8)	17.4(3)	8.8(4)	6.5(4)
N(py)-C-C-N	0.7(6)	0.7(7)	2.3(3)	8.3(4)	8.5(5)

In der Packung von [Pd(Se2)Cl] werden zwischen je einem Pyridylproton H-5 und einem Chloratom des benachbarten Moleküls Abstände von etwa 2.76 Å gemessen, was auf intermolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen hinweist. Bei [Pd(Se1)Cl] sind intermolekulare van-der-Waals-Kräfte zwischen dem Chloratom und den Protonen der Methylgruppe des benachbarten Moleküls mit Bindungsabständen von etwa 2.90 Å zu finden. Außerdem bildet das Chloratom van-der-Waals-Kontakte zu den NCH<sub>2</sub>-Protonen der Piperidylgruppe des Nachbarmoleküls, die Abstände betragen ca. 2.91 Å.

In den Packungen der Phosphankomplexe von Palladium und Platin sind Di- bzw. Trichlormethanmoleküle eingelagert, die zu diversen Verbrückungen zwischen Anionen und Kationen

führen. Zum Zusammenhalt der Packung des Platinkomplexes  $[\text{Pt}_2(\text{Se}_2)_2(\mu\text{-dppe})]$  tragen zusätzlich intermolekulare van-der-Waals-Kräfte zwischen den Selenatomen und den Protonen der Protonen des Tetraphenylborats bei. Die Abstände zwischen Selen- und Wasserstoffatom betragen ca. 3.04 Å.

### 3.4 Vanadiumkomplexe der Thio- und Selenosemicarbazonate

#### 3.4.1 Literaturübersicht

Vanadiumverbindungen erhalten zurzeit besonders bezüglich biologischer Aspekte<sup>[244-246]</sup> große Aufmerksamkeit. Daneben wird ihr stöchiometrischer bzw. katalytischer Einsatz als oxidierende, epoxidierende bzw. reduzierende Reagenzien in der organischen Synthese<sup>[247]</sup> oder ihre Anwendung zur Speicherung von Energie in Batterien<sup>[248]</sup> verfolgt. Es wird untersucht, welche Bedeutung Vanadiumverbindungen für Organismen besitzen und ob sie als Insulinmimetika in der Medizin einsetzbar wären. Dazu werden häufig multidentate Ligandensysteme eingesetzt.<sup>[249]</sup>

Pyridylsubstituierte Thiosemicarbazonvanadiumkomplexe wurden in den 80er Jahren zuerst von einigen indischen Gruppen untersucht. Es wurde postuliert, dass je zwei protonierte Thiosemicarbazone als zweizählige Liganden über das Chalkogenatom und den Azomethinstickstoff an das die Oxovanadiumeinheit koordinieren.<sup>[250]</sup> Später wurden erste Komplexe mit deprotonierten Liganden veröffentlicht,<sup>[251]</sup> an der Zweizähligkeit der Liganden wurde vorerst nicht gezweifelt.<sup>[252]</sup> Erst 1988 ermittelte eine dritte indische Gruppe<sup>[253]</sup> per EPR-Spektroskopie, dass das Thiosemicarbazon unter Einbezug des Pyridylstickstoffs dreizählig an das Vanadiumatom koordiniert. 2003 bestätigten die ersten Molekülstrukturen von Vanadium(IV)<sup>[254]</sup> und Vanadium(V)komplexen<sup>[255]</sup> diesen Befund. In den letzten Jahren folgten ähnliche Vanadiumthiosemicarbazonatokomplexe von indischen<sup>[256-258]</sup> und brasilianischen<sup>[259-261]</sup> Gruppen inklusive ihrer Molekülstrukturen. Vanadiumausgangsmaterialien wie  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ ,  $\text{VOCl}_2$ ,  $\text{VOCl}_3$  und  $\text{VOSO}_4$  wurden unter verschiedensten Bedingungen mit Thiosemicarbazonen umgesetzt.

Antibakterielle Tests<sup>[253]</sup> zeigen stärkere inhibitorische Effekte des Vanadiumthiosemicarbazonatokomplexes im Vergleich zum Thiosemicarbazon, antimikrobielle Studien<sup>[262]</sup> führen zu ähnlichen Ergebnissen. In den letzten Jahren wurden die Vanadiumthiosemicarbazonatokomplexe auf ihre fungizide Wirkung,<sup>[259]</sup> ihre Aktivität gegen Tuberkulose<sup>[260]</sup> und ihr Insulinähnliches in vitro Verhalten gegen Diabetes<sup>[261]</sup> untersucht.

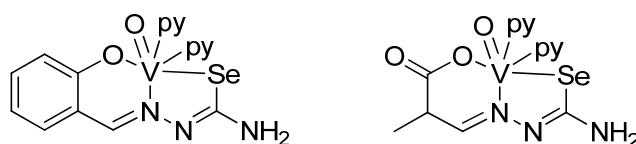


Abbildung 3.4.1. Vanadiumkomplexe dianionischer Selenosemicarbazonate mit Salicylaldehyd- bzw. Brenztraubensäuresubstituenten (nach Gerbeleu<sup>[263]</sup>).

Zu Vanadiumkomplexen mit Selenosemicarbazonen gibt es bis heute nur eine russische Arbeit,<sup>[263]</sup> in der die Synthese von Oxovanadium(IV)komplexen mit dianionischen *N,O,Se*-Selenosemicarbazonliganden des Salicylaldehyds bzw. der Brenztraubensäure beschrieben

wird (Abb. 3.4.1). Die Charakterisierung beschränkte sich auf IR-Spektroskopie, Bestimmung des magnetischen Moments und Elementaranalyse.

### 3.4.2 Synthese

Als Ausgangsmaterial wurde der literaturbekannte Oxovanadiumkomplex  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  gewählt.<sup>[264]</sup> Dieser und das dimethylsubstituierte Selenosemicarbazon  $\text{HSe2}$  werden durch Refluxieren unter Schutzgasatmosphäre in Methanol zum dunkelgrünen Selenosemicarbazonatovanadiumkomplex  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{Se2})]$  (Abb. 3.4.1) umgesetzt.

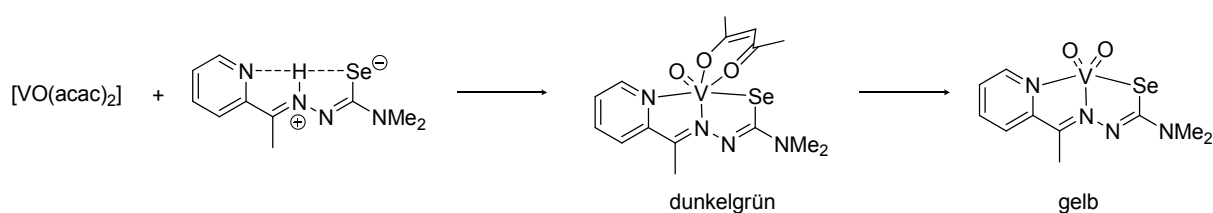


Abbildung 3.4.2. Schema der Reaktion des  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  mit dem Selenosemicarbazon  $\text{HSe2}$  über den Vanadium(IV)komplex  $[\text{VO}(\text{Se2})\text{acac}]$  zum Dioxovanadium(V)komplexes  $[\text{VO}_2(\text{Se2})]$ .

Wenn die grüne methanolische Lösung des Oxovanadium(IV)komplexes über mehrere Stunden der Luft ausgesetzt ist, so oxidiert die Verbindung  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{Se2})]$  zu  $[\text{VO}_2(\text{Se2})]$  in Form gelber Kristalle (Abb. 3.4.2).

### 3.4.3 Charakterisierung

Die Verbindung  $[\text{VO}_2(\text{Se2})]$  wurde via Kristallstrukturanalyse und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die erwarteten Protonensignale der Pyridyl- und Methylgruppen und die Abwesenheit der Acetylacetonatogruppe bestätigen das Grundgerüst des Vanadiumkomplexes.

Von  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{Se2})]$  ist im IR-Spektrum die charakteristische  $\text{V}=\text{O}$ -Bande bei  $951\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, sie kommt im gleichen Bereich wie die ähnlicher Thiosemicarbazonatovanadiumkomplexe mit Acetylacetonatoliganden<sup>[209,254]</sup>. Die SQUID Messung zeigt ein paramagnetisches Material mit einem effektiven magnetischen Moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) von 1.674 BM. Dies ist ein typischer Wert für Vanadium(IV)komplexe.<sup>[261,265]</sup>

Im EPR-Spektrum von  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{Se2})]$ , gelöst in Dichlormethan, sieht man bei 300 K das Aufspaltungsmuster des  $^{51}\text{V}$ -Kerns. Vanadium(IV) besitzt als  $d^1$ -System ein permanentes magnetisches Moment, das sich mit EPR-Spektroskopie gut untersuchen lässt.<sup>[266]</sup> Aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und dem magnetischen Moment des Vanadiumkerns erhält man aus dessen Kernspin  $I$  von  $7/2$  nach der Formel  $2I+1$  acht Linien (Abb. 3.4.3). Andere permanente magnetische Dipole im selben Molekül (ungepaarte

Elektronen, Kernspins) können mit dem  $^{51}\text{V}$ -Kern koppeln, z. B. das Selenatom, doch im Spektrum ist keine weitere Signalaufspaltung zu erkennen.

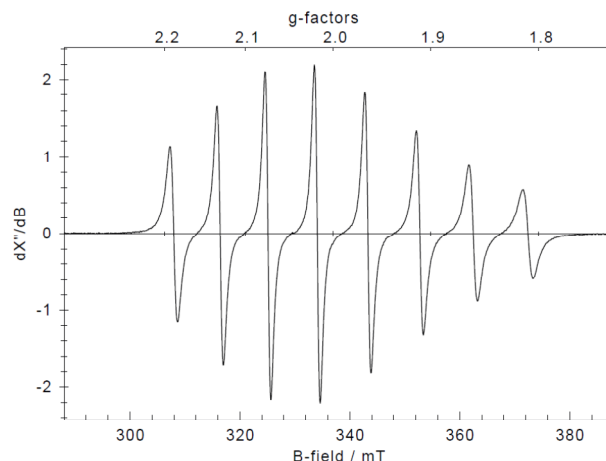


Abbildung 3.4.3. EPR-Spektrum von  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{Se}_2)]$ .

Das EPR-Signal wird durch zwei Angaben charakterisiert. Der  $g_0$ -Faktor entspricht etwa der chemischen Verschiebung in der NMR-Spektroskopie, die Kopplungskonstante  $A$  ( $A = 9.2$  mT) ist ein Maß für die magnetische Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron. Mit ca. 1.99 ist der  $g_0$ -Faktor im typischen Bereich von Oxovanadium(IV)verbindungen.<sup>[261,265]</sup>

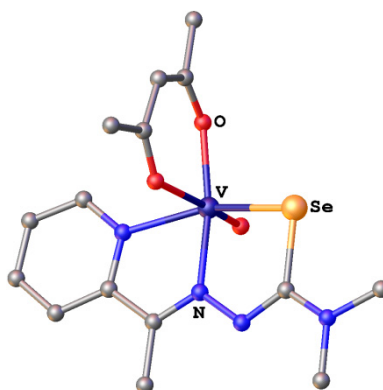


Abbildung 3.4.4. Olex2-Illustration der Molekülstruktur des Oxovanadium(IV)komplexes  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{Se}_2)]$ . Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeigt.

In beiden Komplexen (Abb. 3.4.4 und 3.4.5) ist das Vanadiumatom vom praktisch planaren dreizähligen Selenosemicarbazongerüst (NNSe) umgeben. Die Koordination des Selenosemicarbazonates an das Metallatom geht mit einer Verlängerung der C-Se-Bindung von  $1.88 \text{ \AA}$  im Selenosemicarbazon um  $0.3 \text{ \AA}$  auf etwa  $1.91 \text{ \AA}$  einher, da diese Bindung mit ehemals partiellem Doppelbindungscharakter nun zu einer Einfachbindung wird.

Das hexakoordinierte Vanadiumatom im  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{Se}_2)]$  ist verzerrt oktaedrisch vom Selenligand, dem zweizähligen Acetylacetonat und einem Sauerstoffatom umgeben. Die Oxogruppe steht senkrecht zur Ebene, aufgespannt durch Selenosemicarbazonatogerüst und Zentralatom.

Im Komplex  $[\text{VO}_2(\text{Se}_2)]$  (Abb. 3.4.5) vervollständigen zwei Oxogruppen die Pentakoordination des Vanadiums mit stark verzerrter, trigonyl-bipyramidaler Struktur mit Tendenz zur quadratisch-pyramidalen<sup>[209]</sup>. Der Ligand besetzt mit seinem Selen- und Pyridylstickstoffatom die axialen Positionen, das Iminstickstoffatom und die Sauerstoffatome die äquatorialen. Während die Se-V-N(py)-Achse mit ca.  $150^\circ$  weit von den idealen  $180^\circ$  abweichen, sind die zwischen den äquatorial stehenden Atomen mit ca.  $10^\circ$  Unterschied nah an  $120^\circ$ .

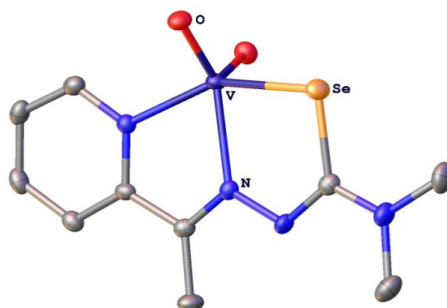


Abbildung 3.4.5. Olex2-Illustration der Molekülstruktur des Dioxovanadium(V)komplexes  $[\text{VO}_2(\text{Se}_2)]$ . Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

Die V-Se-Bindung im Komplex  $[\text{VO}_2(\text{Se}_2)]$  beträgt etwa  $2.49 \text{ \AA}$ , sie ist damit ein wenig länger als die V-S-Bindungslängen in der Literatur von ca.  $2.36$  bis  $2.39 \text{ \AA}$ ,<sup>[209,255-257,259-261]</sup> gleiches gilt für die  $1.90 \text{ \AA}$  lange Se-C-Bindung, welche in analogen Thioderivaten bei ca.  $1.73$ - $1.75 \text{ \AA}$  liegt und damit etwa  $0.15$ - $0.20 \text{ \AA}$  kürzer ist. Dies steht mit den unterschiedlichen Ionenradien des Schwefels und Selen im Einklang.

Vergleicht man  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{Se}_2)]$  mit ähnlichen Thioverbindungen,<sup>[209,254]</sup> so weisen auch diese einen etwa  $0.11 \text{ \AA}$  kürzeren V-S-Bindungsabstand von  $2.40$ - $2.44 \text{ \AA}$  und eine ca.  $0.13 \text{ \AA}$  kürzere C-S-Bindung von ca.  $1.74 \text{ \AA}$  auf als der Selenkomplex. Die Unterschiede zwischen Selen- und Schwefelderivaten bleiben die gleichen. Der V-Se-C-Winkel ist um ca.  $3^\circ$  bis  $4^\circ$  kleiner als der ähnlicher Schwefelderivate sowohl in Dioxoverbindungen mit einem V-S-C-Winkel von ca.  $99^\circ$ <sup>[209,256,260,261]</sup>, als auch in Acetylacetonatokomplexen mit  $94.95(8)^\circ$ <sup>[209]</sup> und  $96.1(2)^\circ$ <sup>[254]</sup>. Die Vanadiumkomplexe der Selenosemicarbazonate besitzen V-N-Bindungslängen im gleichen Größenbereich wie die strukturell ähnlichen Thioderivate<sup>[209,254,256,260,261]</sup>.

In der Packung von  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{Se}_2)]$  finden sich in einer Schicht intermolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen dem Selenatom und dem Wasserstoffatom H-3 des Pyridylringes von  $2.81 \text{ \AA}$  (Abschnitt 6.5.1), zwischen den Schichten zu dem der Diethylamingruppe mit  $3.03 \text{ \AA}$ . Zusätzlich bestehen zwischen Sauerstoffatomen und unterschiedlichen

Wasserstoffatomen van-der-Waals-Wechselwirkungen, die sich mit Abständen zwischen 2.46 und 2.68 Å zeigen.

Tabelle 3.4.1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel(°) der Selenosemicarbazonovanadiumkomplexe [VO<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>)] und [VO(acac)(Se<sub>2</sub>)].

Bindung	Bindungslängen		Winkel	Bindungs- und Torsionswinkel	
	[VO <sub>2</sub> (Se <sub>2</sub> )]	[VO(acac)(Se <sub>2</sub> )]		[VO <sub>2</sub> (Se <sub>2</sub> )]	[VO(acac)(Se <sub>2</sub> )]
V-Se	2.4853(5)	2.5163(5)	V-Se-C	95.05(8)	91.64(8)
V=O	1.6148(17), 1.6270(16)	1.609(2); 1.9950(18), 2.173(2) acac	Se-V-O	103.65(7), 96.10(6)	100.86(7)
V-N(py)	2.087(2)	2.114(3)	Se-V-N(py)	149.55(7)	153.56(8)
V-N(N)	2.165(2)	2.092(2)	N(py)-V- N(N)	74.10(9)	76.9(1)
Se-C	1.904(2)	1.909(3)	O-V-N(N)	111.61(8), 138.75(8)	96.99(9)
(Se)C=N(N)	1.311(3)	1.318(3)	Se-C-N(N)	123.84(19)	125.21(19)
N-N	1.375(3)	1.371(3)	Se-C-N-N	4.2(3)	0.9(4)
N=C(C)	1.297(3)	1.296(3)	N(py)-C-C-N	-2.5(3)	2.1(4)
(Se)C-NMe <sub>2</sub>	1.345(3)	1.347(3)	Se-V-N(py)- C(py)(CMe)	-38.9(3) 151.3(2)	-38.9(3) 143.8(2)

In Komplex [VO<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>)] treten intermolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen auf mit einem Abstand von 3.07 Å zwischen dem Selenatom des einen und dem Proton einer Dimethylamingruppe des nächsten Moleküls und v. v. Außerdem tragen zahlreiche van-der-Waals-Kräfte zwischen den Sauerstoffatomen und verschiedenen Wasserstoffatomen mit Abständen zwischen 2.38 und 2.63 Å zum Zusammenhalt der Packung bei.

### 3.5 Indium-, Antimon- und Bismutkomplexe der Thio- und Selenosemicarbazonderivate

#### 3.5.1 Literaturüberblick

Indiumkomplexe mit protonierten oder deprotonierten Thiosemicarbazonen wurden unter verschiedensten Reaktionsbedingungen aus Indium(III)salzen synthetisiert.<sup>[267-272]</sup> Antimonkomplexe mit protonierten<sup>[273]</sup> und deprotonierten<sup>[274,275]</sup> Liganden präzipitieren nach Umsetzung eines Antimonhalogenids mit einem Thiosemicarbazon. Einige Thiosemicarbazonderivate wurden auf ihre fungizide<sup>[274]</sup> und antibakterielle<sup>[275]</sup> Wirkung untersucht. Zwei äußerst ähnliche Artikel vergleichen die Eigenschaften von Antimon- und Bismutkomplexen mit Thiosemicarbazonliganden<sup>[276,277]</sup> mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie sowie Leitfähigkeitsmessungen.

Vor rund 15 Jahren wurden Thiosemicarbazonatobismutkomplexe aufgrund ihrer antimikrobiellen und tumorhemmenden Eigenschaften patentiert.<sup>[216,278]</sup> Weitere biologische Studien wurden 2005 noch einmal an Bismutkomplexen mit strukturell ähnlichen Liganden durchgeführt, wobei neben der antimikrobiellen auch die fungizide Wirkung getestet wurde.<sup>[279]</sup>

Komplexe von Indium, Antimon und Bismut mit pyridylsubstituierten Selenosemicarbazonatoliganden waren bisher unbekannt.

#### 3.5.2 Synthese

Durch 30-minütiges Refluxieren der Ausgangsmaterialien  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{BiBr}_3$  und  $\text{InBr}_3$  und der dimethylaminsubstituierten Thio- und Selenosemicarbazone in Methanol bilden sich unter thermischer Deprotonierung Komplexe vom Typ  $[\text{M}(\text{L})\text{X}_2]$  (M: Sb, L: S2, Se2, X: Cl; M: Bi, In, E: S2, Se2, X: Br; Abb. 3.5.1). Die Produkte werden mit 70 bis 90% Ausbeute erhalten.

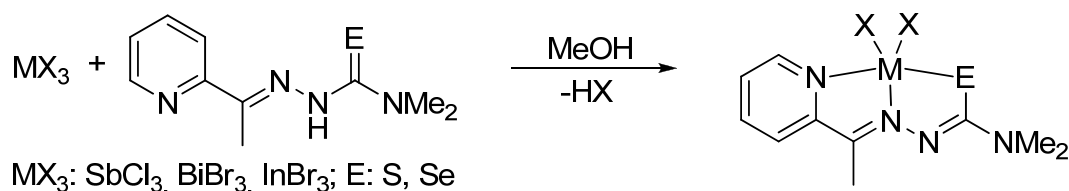


Abbildung 3.5.1. Synthese der Antimon-, Bismut- und Indiumkomplexe. Das entsprechende Metallsalz ( $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{BiBr}_3$  bzw.  $\text{InBr}_3$ ) reagiert mit dem Chalkogenosemicarbazon  $\text{HS}_2$  bzw.  $\text{HSe}_2$  in Methanol zum Komplex.



### 3.5.3 Charakterisierung

Die gelben oder orangen Feststoffe sind sowohl im festen Zustand als auch in Lösung luft- und feuchtigkeitsstabil. Nur die Verbindungen  $[\text{In}(\text{Se}_2)\text{Br}_2]$  und  $[\text{Bi}(\text{Se}_2)\text{Br}_2]$  zersetzen sich in Lösung nach einigen Tagen zu schwarzem Pulver, wahrscheinlich elementarem Selen.

Im Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren vom Chalkogenosemicarbazon zum deprotonierten Ligand verschwindet das NH-Signal. Gleichzeitig sind in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren Hochfeldverschiebungen der Signale der quartären, an das Schwefel- bzw. Selenatom gebundenen Kohlenstoffatome von rund 10 ppm zu den Signalen der *EZ*-Chalkogenosemicarbazonisomere (vgl. Abschnitt 3.1.3, Tab. 3.1.1) zu beobachten. Währenddessen ändert sich der ehemals partielle Doppelbindungscharakter der CE-Bindung im Chalkogenosemicarbazon zum Einfachbindungscharakter im Komplex. Da die entschirmende Wirkung des Schwefels auf das chalkogengebundene Kohlenstoffatom stärker ist als die des Selens, befinden sich die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Thioderivate zu den Selenanaloge jeweils im tieferen Feld (Tab. 3.5.1).

Aufgrund schlechter Löslichkeit der Komplexe konnte nur von  $[\text{Sb}(\text{Se}_2)\text{Cl}_2]$  ein  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum mit einem Signal bei 209 ppm erhalten werden. Damit ist es im Vergleich zum *EZ*-Isomer des Selenosemicarbazons tieffeldverschoben. Infolge der starken Entschirmung des Zentralatoms durch die Halogenide besitzt das Chalkogenatom im anionischen Liganden des Komplexes offenbar weniger Elektronendichte als das im Isomer mit dem verbrückenden Proton verbundenen. Verglichen mit den  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signalen der *E*- bzw. *Z*-Isomere verbleibt das des Komplexes weiterhin hochfeldverschoben.

Durch far-IR-spektroskopische Messungen bestätigt sich die Bindung der Halogenatome an das Metall. Bei ca. 150 und 220  $\text{cm}^{-1}$  treten die charakteristischen Banden für die M-Br bzw. M-Cl-Streckschwingungen auf.

Tabelle 3.5.1. Signifikante  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (ppm, DMSO- $d_6$ ) der schwefel- bzw. selengebunden Kohlenstoffatome der Indium-, Antimon- und Bismutsemicarbazonatokomplexe.

	$^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (L: S2, Se2)			
	Semicarbazone HE	$[\text{In}(\text{L})\text{Br}_2]$	$[\text{Sb}(\text{L})\text{Cl}_2]$	$[\text{Bi}(\text{L})\text{Br}_2]$
CS	185.8 <sup>a</sup>	176.6 <sup>b</sup>	172.4	174.3
CSe	183.5 <sup>[96]</sup>	173.5 <sup>c</sup>	170.3	-

(a)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , (b) Aceton- $d_6$ , (c)  $\text{CDCl}_3$ , - Substanz ist nicht ausreichend löslich.

Von den Thio- und Selenosemicarbazonatkomplexen des Antimons und Indiums werden die Molekülstrukturen in den Abbildung 3.5.2 und 3.5.3 dargestellt, wichtige Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 3.5.2. Im Komplex  $[\text{Sb}(\text{S}_2)\text{Cl}_2]$  können aufgrund der schlechten Kristallqualität nicht alle Atome im Rückgrat des Thiosemicarbazonatogerüsts

an-isotrop verfeinert werden. Für das Metallatom und die direkt daran gebundenen Atome gelang die anisotrope Verfeinerung jedoch.

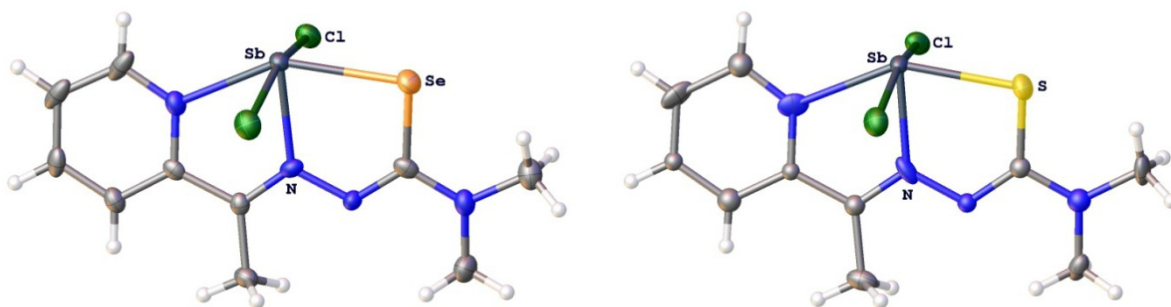


Abbildung 3.5.2. Olex2-Illustration der Molekülstrukturen der Antimonkomplexe  $[Sb(Se_2)Cl]$  und  $[Sb(Se_2)Cl]$ . Die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

Die Metallatome werden verzerrt oktaedrisch vom dreizähligen deprotonierten Chalkogenosemicarbazonat und zwei Halogenatomen (Cl bzw. Br) koordiniert, wobei die sechste Koordinationsstelle des Antimonkomplexes von einem einsamen Elektronenpaar in *trans*-Position zum Iminstickstoffatom besetzt ist. Die Chloratome stehen in axialer Position zur Ebene aus Chalkogenosemicarbazonat und Metallatom, sie werden vom einsamen Elektronenpaar in Richtung Azomethinstickstoffatom gezwungen. Das gleiche Strukturmerkmal wird auch bei ähnlichen Antimonthiosemicarbazonatokomplexen beobachtet.<sup>[275]</sup>

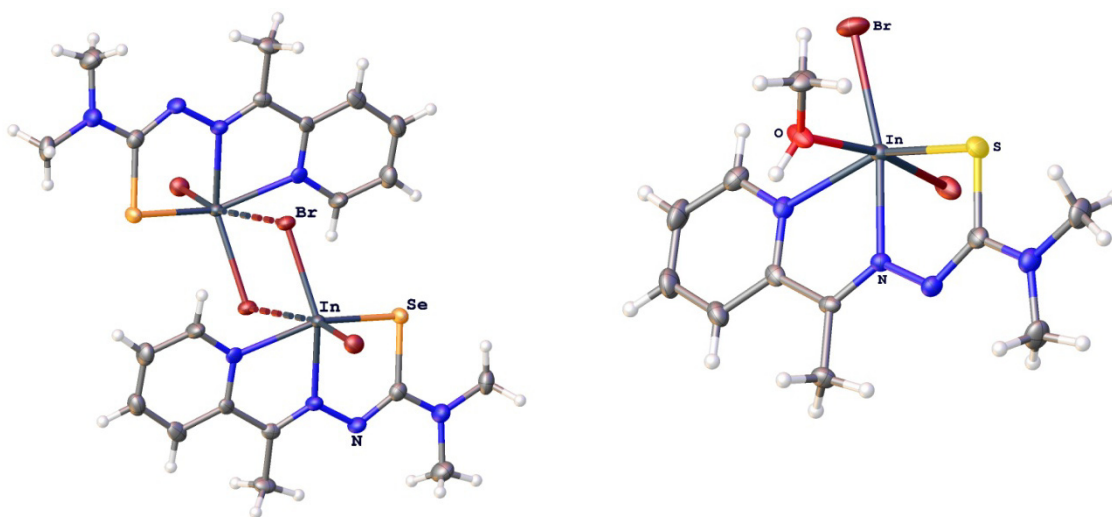


Abbildung 3.5.3. Olex2-Illustration der Molekülstrukturen der Indiumkomplexe  $[In(Se_2)Br_2]$  in Dimerenform und  $[In(Se_2)Br_2(MeOH)]$ . Die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

In all diesen Komplexen ist das Metallatom Teil einer Ebene, aufgespannt durch Schwefel- oder Selen- und den Pyridyl- und Iminstickstoffatomen im Semicarbazonatogerüst, die Abweichungen aus der Ebene sind gering (Tab. 3.5.2, Torsionswinkel). Im Indiumkomplex ragt

eines der beiden Bromatome nur wenig aus besagter Ebene heraus, das andere steht senkrecht zu ihr.

In der Packung des Selenderivats existieren van-der-Waals-Wechselwirkungen zum Halogenatom des benachbarten Komplexes. Im Thiosemicarbazonatoindiumkomplex koordiniert ein Methanolmolekül, wie es in ähnlichen Komplexen mehrfach beobachtet wurde.<sup>[269,271,272]</sup>

Tabelle 3.5.2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Thio- und Selenosemicarbazonatokomplexe [Sb(S2)Cl<sub>2</sub>], [Sb(Se2)Cl<sub>2</sub>], [In(S2)Br<sub>2</sub>(MeOH)] und [In(Se2)Br<sub>2</sub>].

	[Sb(S2)Cl <sub>2</sub> ]	[Sb(Se2)Cl <sub>2</sub> ]	[In(S2)Br <sub>2</sub> ]	[In(Se2)Br <sub>2</sub> ]
Bindungslängen (M: Sb, In; E: S, Se)				
M-X	2.542(2) 2.577(3)	2.5529(13) 2.5843(13)	2.5273(7) 2.6634(6)	2.5512(12) 2.5594(9)
M-E	2.536(2)	2.6462(7)	2.4792(14)	2.5677(9)
M-N(py)	2.353(8)	2.345(4)	2.265(4)	2.261(6)
M-N(N)	2.222(8)	2.231(4)	2.236(5)	2.258(7)
E-C	1.733(9)	1.881(5)	1.759(6)	1.908(8)
(E)C=N	1.319(9)	1.308(7)	1.336(7)	1.334(10)
N-N	1.376(8)	1.365(6)	1.355(6)	1.372(9)
Bindungs- und Torsionswinkel				
X-M-E	88.80(11) 90.86(11)	89.67(4) 90.32(4)	106.48(4) 101.04(4)	106.24(4) 104.01(3)
M-E-C	96.1(3)	91.71(17)	96.19(18)	91.9(2)
X-M-X	162.64(6)	162.10(4)	97.04(2)	104.40(4)
X-M-N(N)	83.0(2) 80.0(2)	82.80(10) 79.63(10)	167.57(10) 93.25(10)	101.3(2) 151.7(2)
E-C-N(N)	127.6(7)	126.9(4)	127.6(4)	127.1(6)
E-C-N-N	6(1)	5.4(7)	2.4(7)	8(1)
N(py)-C-C-N	2(1)	1.2(6)	1.2(7)	4(1)
E-M-N(py)-C(py)(CMe)	5.8(9)	3.5(5)	16.7(5)	35.4(8)

Die M-E-C-Winkel um die Chalkogenatome von 96° für die Schwefelverbindungen entsprechen vergleichbaren Literaturwerten,<sup>[269]</sup> der 92°-Winkel für die Selenverbindungen ist nah an 90°. Im Antimonkomplex beträgt der Winkel X-M-E um das Metallatom rund 90°, da das freie Elektronenpaar in trans-Position zum Iminstickstoffatom viel Raum beansprucht und die Halogenatome von sich wegdrückt. In den Indiumverbindungen ist der X-M-E-Winkel hingegen aufgeweitet auf 100-106°, das Sauerstoffatom koordinierenden Methanolmoleküls bzw.

das Bromatom des benachbarten Komplexes füllt die am Indium entstandene Elektronenlücke.

Die Metall-Selen- und die Selen-Kohlenstoffbindung sind erwartungsgemäß länger als ihre Analoga bei den Schwefelverbindungen. Im direkten Vergleich der Thio- und Selenokomplexe besteht ein Unterschied von etwa 0.10 Å (M-E) bzw. 0.15 Å (E-C) zwischen den Chalkogen-Metall- bzw. Chalkogen-Kohlenstoff-Bindungsabständen.

Die vergleichsweise starke Verschiebung von etwa 10 ppm der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für die Kohlenstoffatome der C-E-Einheit durch Deprotonierung und Koordination des Thio- bzw. Selenosemicarbazons an das Metall findet sich in den Bindungslängen kaum wieder. So sollte die Verschiebung durch eine deutliche Änderung der C-E-Bindungslänge vom freien im Vergleich zum gebundenen Liganden resultieren, so wie sich auch der Bindungscharakter von der partiellen Doppel- zur Einfachbindung ändern sollte. Der C-S und die C-Se-Bindungsabstand verlängert sich nur geringfügig. Gleiches ist an der C-N(N)-Bindungslänge zu beobachten, welche von einer Einfach- in eine Doppelbindung übergehen sollte, deren Länge sich kaum sichtbar verkürzt. Offenbar scheint sich die Elektronenverteilung im Chalkogenosemicarbazon nicht signifikant zu verändern, wenn es an diese Hauptgruppenelemente koordiniert. Die Metall-Stickstoffatombindungen entsprechen sowohl bei den Antimon-<sup>[275]</sup> als auch bei den Indiumthiokomplexen<sup>[272]</sup> den Literaturwerten und verändern sich auch nicht zwischen Selen- und Schwefelderivaten.

In der Packung des Indiumselenosemicarbazonatokomplexes bilden sich Dimere mit In-Br-Brückenbindungen von 3.474 Å (etwa 1 Å länger als der Bindungsabstand terminaler In-Br-Bindungslängen). Vergleichbare diamantartige Strukturmuster von Indium- und Bromatomen sind nach bestem Wissen in nur drei weiteren Molekülstrukturen zu finden. Im Dianion  $[\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}\text{InBr}(\mu\text{-Br})_2\text{InBr}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]^{2-}$  werden vergleichbare In-Br-Abständen von 2.72 und 2.65 Å für die verbrückenden bzw. terminalen Bromide beobachtet.<sup>[280]</sup> In diesem Fall sind sich die In-Br-Abstände sehr ähnlich, signifikante Unterschiede beider Abstände gibt es im Organoindiumkomplex  $[\{(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}\text{InBr}(\mu\text{-Br})_2\text{InBr}\{(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}]$  mit verbrückenden In-Br-Abständen von 3.154 Å und terminalen von 2.558 Å.<sup>[281]</sup> In einem Organoindiumtetramer sind die verbrückenden In-Br-Abstände mit 3.115 Å beträchtlich länger als die terminalen mit 2.561 Å.<sup>[282]</sup> Verglichen mit den Beispielen aus der Literatur sind die verbrückenden In-Br-Abstände des Komplexes  $[\text{In}(\text{Se}_2)\text{Br}_2]$  relativ groß, so dass es sich um relativ schwache Wechselwirkungen handelt.

#### 3.5.4 *Thermische Untersuchung der Indiumkomplexe*

Mit Hilfe von Experimenten mit der dynamischen Differenzkalorimetrie und der thermogravimetrischen Analyse wurde das thermische Verhalten der beiden Indiumkomplexe genauer untersucht.

Die Selenverbindung hat mit 262 °C einen deutlich höheren Schmelzpunkt als ihre analoge Schwefelverbindung bei 248 °C. Bei der TGA-Messung zeigt sich für  $[\text{InBr}_2(\text{Se}_2)(\text{HOMe})]$  bei 100 °C, dass das koordinierte Methanolmolekül abgespalten wird. In den Kurven beider Verbindungen folgt als nächstes der Verlust eines Bromatoms bei etwa 300°C. Danach differiert das thermische Verhalten beider Substanzen signifikant.

Die Masse der Schwefelverbindung nimmt von 400 °C an kontinuierlich ab, bis bei 600 °C ein Rest von etwa 45% zurückbleibt. Das optische Mikroskop enthüllt ein graues amorphes Material.

Die Selenverbindung verliert über 500 °C sehr schnell 60% der verbleibenden Masse, so dass über 600 °C nur 27% Masse der Substanz zurückbleiben. Unter dem optischen Mikroskop werden farblose und gelbe amorphe Partikel sichtbar.

Um herauszufinden, ob diese Substanz als Ausgangsstoff für Nanomaterialien geeignet ist, werden Probenreste in einem Reagenzglaschen mit einem Bunsenbrenner erhitzt. Eine Untersuchung des schwarzen Rückstands mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) verrät, dass der Zersetzungsprozess offenbar nicht beendet war, da Kohlenstoff-, Stickstoff- und Bromanteile noch enthalten sind. Weitere Studien zur Aufklärung, ob die Substanz unter stärker oxidierenden Bedingungen doch zur Herstellung von InSe Nanopartikeln geeignet wäre, werden zurzeit vorgenommen.

## 3.6 *Zinnkomplexe der Thio- und Selenosemicarbazonate*

### 3.6.1 *Literaturüberblick*

Die Zinnchemie hat sich heute auf die Materialwissenschaften, medizinische, Umweltaspekte und Katalyse ausgedehnt.<sup>[283]</sup> Die Literatur zu mono- und disubstituierten Zinnkomplexen mit protonierten oder deprotonierten Thiosemicarbazonliganden wurde vor kurzem zusammengefasst.<sup>[26,27]</sup> Deprotonierte pyridylsubstituierte Verbindungen mit verschiedenen Aminen und Variation des Methylrestes durch Protonen oder andere Gruppen wurden ab den 90er Jahren veröffentlicht.

Die ersten Synthesen erfolgten in zwei Schritten. Indem elementares Natrium oder Kalium mit dem Thiosemicarbazon in Methanol gelöst wurde, entstand das gelöste Salz des Liganden. Dieses wurde mit verschiedenen Zinnverbindungen durch Kochen unter Rückfluss zum Komplex umgesetzt.<sup>[198,284]</sup> Später wurden die Thiosemicarbazone direkt mit der Zinnverbindung umgesetzt. Selbst wenn das Thiosemicarbazon über mehr als ein Proton an Stickstoffatomen verfügte, z. B. in Form einer NH<sub>2</sub>-Gruppe,<sup>[274]</sup> blieb es bei einer einfachen Deprotonierung. Als Lösemittel wurde fast immer ein Alkohol eingesetzt,<sup>[285-288]</sup> einmal wurde Dichlormethan<sup>[289]</sup> verwendet.

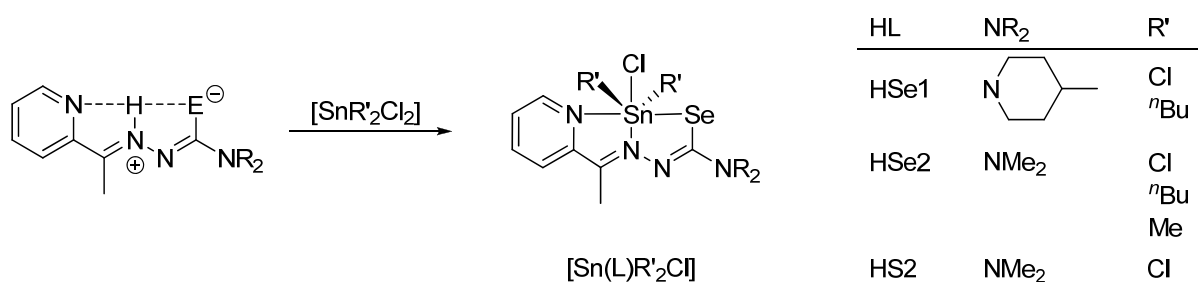
In vielen Veröffentlichungen werden Kristallstrukturanalysen zur Charakterisierung herangezogen, zahlreiche Gruppen verwenden die <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-Spektroskopie,<sup>[285,290-296]</sup> einige die <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektroskopie<sup>[284,285,295,297-299]</sup>.

1996 wurden pyridylsubstituierte Zinn(IV)thiosemicarbazonkomplexe auf ihre Wirkung gegen Leukämie und Tumore<sup>[289,298]</sup> getestet. Es folgten Untersuchungen ihrer fungiziden,<sup>[299-304]</sup> antibakteriellen,<sup>[304]</sup> antimikrobiellen und cytotoxischen Aktivität<sup>[296]</sup>.

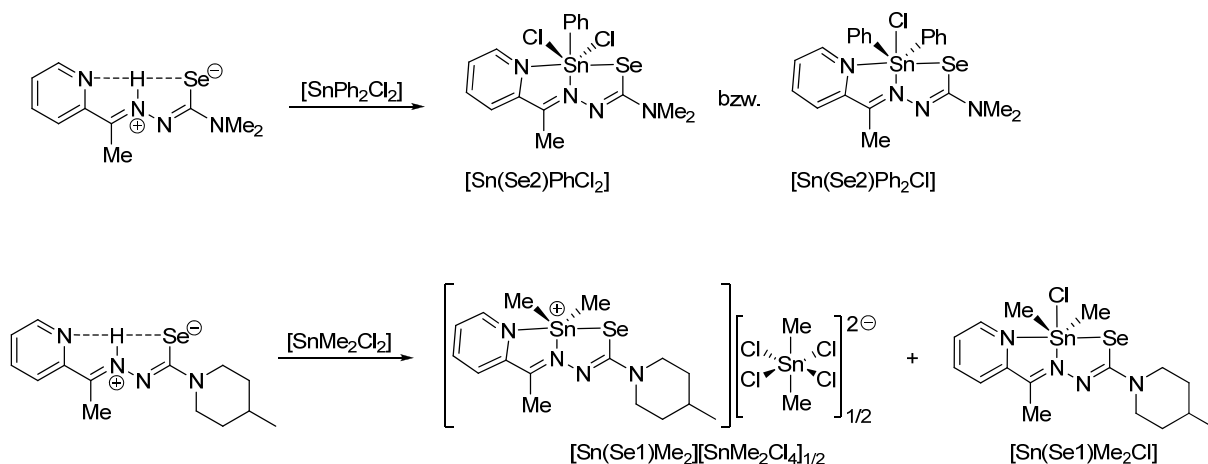
In dieser Arbeit werden erstmals pyridylsubstituierte Selenosemicarbazonderivate inklusive ihrer in vitro Studien gegen Tumore vorgestellt.

### 3.6.2 *Synthese*

Zinnkomplexe der Dimethylaminderivate HSe<sub>2</sub> bzw. HS<sub>2</sub> werden durch Refluxieren der Ausgangsmaterialien in Methanol unter Zusatz von Natriummethoxid erhalten. Als Zinnverbindungen werden Dibutyl-, Dimethyl- und Diphenylzinnchlorid sowie Zinntetrachlorid eingesetzt. Die in Form gelber Feststoffe vorliegenden Produkte entstehen generell in guten bis sehr guten Ausbeuten von rund 90%, allein die Ausbeuten der Butylderivate sind mit 50% bzw. 65% etwas geringer (Abb. 3.6.1). Die Base deprotoniert die Selen- bzw. Schwefelverbindungen, welche an die Zinnkomplexe unter Substitution eines Chloridions und Ausbildung zweier Fünfringe dreifach koordinieren.

Abbildung 3.6.1. Reaktion des *EZ*-Isomers zum sechsbindigen Zinnkomplex unter Abspaltung eines Protons.

Diese Regelmäßigkeit der Reaktionen von Diorganylzinnverbindungen mit Chalkogenosemicarbazonen, die in deprotonierter Form Chloride der Zinnderivate ersetzen werden, findet sich jedoch nicht bei allen Verbindungen (Abb. 3.6.2). Bei der Reaktion von HSe1 mit  $[\text{SnMe}_2\text{Cl}_2]$  bzw. HSe2 mit  $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2]$  werden die Zinnverbindungen  $[\text{Sn}(\text{Se1})\text{Me}_2][\text{SnMe}_2\text{Cl}_4]_{1/2}$  und  $[\text{Sn}(\text{Se2})\text{Cl}_2\text{Ph}]$  zweifelsfrei als Produkte nachgewiesen. Wahrscheinlich entstanden auch die erwarteten Zinnkomplexe  $[\text{Sn}(\text{Se1})\text{Me}_2\text{Cl}]$  und  $[\text{Sn}(\text{Se2})\text{Cl}_2\text{Ph}]$ , die Daten lassen darüber jedoch keine eindeutige Aussage zu.

Abbildung 3.6.2. Umsetzung von HSe1 mit  $[\text{SnMe}_2\text{Cl}_2]$  und von HSe2 mit  $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2]$  sowie die per Kristallstrukturanalyse eindeutig belegten Produkte  $[\text{Sn}(\text{Se1})\text{Me}_2][\text{SnMe}_2\text{Cl}_4]_{1/2}$  und  $[\text{Sn}(\text{Se2})\text{Cl}_2\text{Ph}]$ .

### 3.6.3 Charakterisierung

Die Umsetzung von HSe1 mit  $[\text{SnMe}_2\text{Cl}_2]$  scheint laut  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren zum erwarteten Produkt  $[\text{Sn}(\text{Se1})\text{Me}_2\text{Cl}]$  zu führen, die Röntgenstrukturanalyse zeigt jedoch ein Salz des Dimethylzinnseleosemicarbazonatokations  $[\text{Sn}(\text{Se1})\text{Me}_2]^+$  und seines Anions  $[\text{SnMe}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ . Dies deutet daraufhin, dass das Salz  $[\text{Sn}(\text{Se1})\text{Me}_2][\text{SnMe}_2\text{Cl}_4]_{1/2}$  nach mehreren Tagen als Nebenprodukt in der Dichlormethanolösung entsteht und besser auskristallisiert als der vermutlich ebenfalls vorliegende Komplex  $[\text{Sn}(\text{Se1})\text{Me}_2\text{Cl}]$ . Die Bildung ähnlicher

Salze<sup>[305,306]</sup> nach einer Stunde Kochen unter Rückfluss in einem Alkohol wurde bereits an Bis(semicarbazonato)verbindungen beobachtet (Abb. 3.6.3), das Signal des Dianions  $[\text{SnMe}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum wurde jedoch nie gemessen.

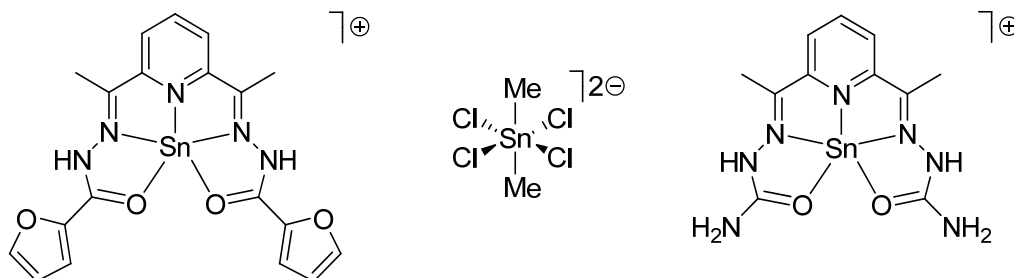


Abbildung 3.6.3. Bekannten Zinnbis(semicarbazonato)verbindungen mit  $[\text{SnMe}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  Gegenion, das Amin nach de Sousa et al.,<sup>[305]</sup> das Furanderivat nach Francisco et al.<sup>[306]</sup>

Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum des hier betrachteten Zinnderivates findet sich nur ein einziges Signal bei -202 ppm, welches wahrscheinlich dem Komplex  $[\text{Sn}(\text{Se}1)\text{Me}_2\text{Cl}]$  zuzuordnen ist. Ein dem tetrachlorierten Anion vergleichbares bromiertes Dianion  $[\text{SnMe}_2\text{Br}_4]^{2-}$  weist ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal bei -144 ppm auf,<sup>[307]</sup> das Signal des chlorierten Analogons konnte in diesem Bereich nicht beobachtet werden. Auch im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum findet sich genau ein Peak, nur 8 ppm verschoben zu dem des Komplexes  $[\text{Sn}(\text{Se}2)\text{Me}_2\text{Cl}]$ . Zusätzlich fehlen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die entsprechenden Methylgruppen des Anions und im Mößbauerspektrum wurde das Signal einer Monozinnverbindung gefunden (s. Abschnitt 3.6.4). All dies spricht für die Bildung des Produkts  $[\text{Sn}(\text{Se}1)\text{Me}_2\text{Cl}]$ , welches sich nach längerem Stehen der Substanz in einer Dichlormethanolösung in das Salz umwandelt und auskristallisiert.

Setzt man  $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2]$  und Selenosemicarbazon  $\text{HSe}2$  mit  $\text{NaOMe}$  um, so resultieren daraus andere Zinnspezies als bei gleichartiger Umsetzung ohne Zusatz von Base. In jedem Fall erhält man kaum aufklärbare Gemische. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum bleibt ein Signal bei -300 ppm, ein zweites taucht je nach Synthesebedingungen bei anderen Verschiebungen auf, die Intensitätsverhältnisse der Signale zueinander schwanken stark. Laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegt wahrscheinlich eine Mischung aus mono- und diphenylsubstituierten Produkten vor, die massenspektrometrischen Daten stehen damit im Einklang. Die beiden Spezies entstehen möglicherweise erst in der NMR-Lösung, aus der Kristalle des Komplexes  $[\text{Sn}(\text{Se}2)\text{Cl}_2\text{Ph}]$  auskristallisierten. Dies lässt darauf schließen, dass das Monophenylderivat schlechter löslich ist als das Diphenylderivat. Aufgrund der unterschiedlichen Differenzen zwischen den  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Daten der Selenosemicarbazonatoverbindungen und ähnlicher, aber nicht analoger Thioderivate, kann auch aus den Werten einer diphenylsubstituierten Thiosemicarbazonatozinnverbindung<sup>[295]</sup> nicht auf das Zinnsignal des Selenosemicarbazonats geschlossen werden.



Über alle hier beobachteten Zinnkomplexe betrachtet, scheint die Produktbildung von den zinngebundenen Gruppen der Ausgangsmaterialien abhängig zu sein. Bei den Alkylverbindungen ist offenbar das Chlorid die bessere Abgangsgruppe, bei dem Zinntetrachlorid bleibt nur das Chlorid. Die Phenylgruppen sind aufgrund ihrer Stabilität wegen des gut delokalisierten Elektronensystems möglicherweise bessere oder ebenso gute Abgangsgruppen wie die Chloridionen am Diphenylzinnchlorid. Dadurch könnte hier je nach Reaktionsbedingungen neben den Chloriden auch die Phenylgruppe substituiert werden.

Von allen Substanzen außer  $[\text{Sn}(\text{Se}1)\text{Cl}^i\text{Bu}_2]$  und  $[\text{Sn}(\text{Se}2)\text{ClMe}_2]$  stehen Daten der Röntgenstrukturanalyse zur Verfügung. Zusätzlich sind sie durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{77}\text{Se}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR sowie far-IR- und Mößbauer-Spektroskopie charakterisiert.

Im Vergleich zu den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen der *EZ*-Isomere der Chalkogenosemicarbazone (vgl. Abschnitt 3.1.3, Tab. 3.1.1), die mit ihren Molekülstrukturen den Liganden im Komplex am stärksten ähneln, sind die Signale (Tab. 3.6.1) der chalkogengebundenen Kohlenstoffatome aller Produkte um etwa 10 ppm ins hohe Feld verschoben. Da die nächste Umgebung dieser Kohlenstoffatome sich stark ähnelt, sind die Verschiebungsunterschiede vernachlässigbar klein. Die entsprechenden Signale ähnlicher Thiosemicarbazonatozinnkomplexe<sup>[297,301]</sup> liegen im gleichen Bereich von rund 166 bis 173 ppm wie die der Selenderivate.

Sind Alkylgruppen an das Zinnatom gebunden, weisen sie die typischen Zinnsatelliten der Isotope  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{117}\text{Sn}$  auf. Bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen der Methylgruppen am Zinn treten Kopplungskonstanten von etwa 800 Hz auf, im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind die Signale der Methylprotonen von Satelliten mit Kopplungskonstanten von ca. 90 Hz umgeben. Die Satelliten zu den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen der Butylgruppen weisen die gleichen Sprünge auf wie die ähnlicher butyl- und chloresubstituierter Zinnthiosemicarbazonatokomplexe,<sup>[296,301]</sup> so ist C- $\alpha$  mit Satelliten von 750 Hz, C- $\beta$  von 140 Hz, C- $\gamma$  von 40 Hz und C- $\delta$  von 10 Hz umgeben.

In den  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren führt die Substitution eines Chloratoms der Zinnedukte  $[\text{SnR}_2\text{Cl}_2]$  durch ein deprotoniertes Chalkogenosemicarbazon zu Hochfeldverschiebungen der Zinnsignale von 300 bis 400 ppm (Tab. 4.6.2). Unter den Trichlorverbindungen sind die Zinnsignale der Selenderivate im Vergleich zum Zinnedukt  $[\text{SnCl}_4]$  bei -157 ppm mit rund 400 ppm am stärksten ins hohe Feld auf fast -560 ppm verschoben. Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal des Schwefelderivats ist mit rund 300 ppm weniger stark verschoben, da die abschirmende Wirkung des Selenatoms erwartungsgemäß stärker ist als die des Schwefelatoms.

Aufgrund der unterschiedlichen Substituenten am Zinn findet man die Zinnsignale alkylsubstituierter Substanzen im Vergleich zu denen der Trichlorderivate im tieferem Feld bei ca. -200 ppm, da der Entschirmung durch das Chlor die Abschirmung durch die elektronenschiebenden Alkylreste entgegenwirkt. Die tieffeldverschiebende Wirkung der Methylgruppen ist etwas stärker als die der Butylgruppen, was sich hier mit etwa 10 ppm Unterschied in den Verschiebungen der Produkte zeigt. Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signalverschiebung vom Edukt

[SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] bei 139 ppm zu den dimethylsubstituierten Derivaten bei ca. -205 ppm beträgt etwa 350 ppm. Die der dibutylsubstituierten Komplexe ist mit rund 320 ppm zu dem Zinn-  
edukt [SnBu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] bei 126 ppm auf ca. -190 ppm verschoben.

Wie der Tabelle 3.6.1 zu entnehmen ist, sind die <sup>119</sup>Sn-NMR-Signale von trichlorierten Seleno- und Thiosemicarbazonatozinnkomplexen um rund 80 ppm voneinander getrennt. Das Signal der Schwefelsubstanz stimmt mit Literaturwerten ähnlicher Verbindungen<sup>[285,297,301]</sup> überein, die alle im selben Bereich um -470 bis -490 ppm erscheinen. Für dimethylsubstituierte Verbindungen sind keine Werte von Vergleichssubstanzen vorhanden. Das Signal einer dibutylsubstituierten Schwefelspezies befindet sich bei -197 ppm<sup>[301]</sup> und ist damit relativ nah an den ca. -190 ppm der Selenderivate. Für mono- und diphenylsubstituierte Thiosemicarbazonatozinnkomplexe sind zwar <sup>119</sup>Sn-NMR-Daten<sup>[295,297]</sup> bekannt, die Differenz zu einer entsprechenden Selenverbindung entzieht sich jedoch der Kenntnis, weshalb sie nicht zur Aufklärung des hier vorliegenden Gemisches herangezogen werden.

Beim <sup>119</sup>Sn-NMR-Signal der Verbindung [Sn(Se1)Cl<sub>3</sub>] bei -202 ppm lassen sich Selenatelliten (-202 ppm, <sup>1</sup>J<sub>Sn-77Se</sub> = 1005.8 Hz) beobachten. Ihre Kopplungskonstante entspricht denen der Zinnsatelliten von rund 1000 bis 1400 Hz, die in einigen <sup>77</sup>Se-NMR-Spektren wiederzufinden sind ([Sn(Se2)Cl<sub>3</sub>]: <sup>1</sup>J<sub>Sn-77Se</sub> = 1370 Hz; [Sn(Se1)Me<sub>2</sub>Cl]: <sup>1</sup>J<sub>119Sn-77Se</sub> = 1016.3 Hz, <sup>1</sup>J<sub>117Sn-77Se</sub> = 970.9 Hz; [Sn(Se1)<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>Cl]: <sup>1</sup>J<sub>119Sn-77Se</sub> = 1062.2 Hz, <sup>1</sup>J<sub>117Sn-77Se</sub> = 1021.7 Hz; [Sn(Se2)<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>Cl]: <sup>1</sup>J<sub>119Sn-77Se</sub> = 1043.8 Hz, <sup>1</sup>J<sub>117Sn-77Se</sub> = 999.7 Hz). Diese Konstanten wurden erstmals für Zinnselenosemicarbazonatokomplexen gemessen, sie sind mit denen von Zinnphenylselenidkomplexen<sup>[308]</sup> vergleichbar.

Tabelle 3.6.1. Signifikante NMR- Daten (ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) der Zinnkomplexe.

	<sup>13</sup> C-NMR-Daten (C-E, E: S, Se)			<sup>119</sup> Sn-NMR-Daten			<sup>77</sup> Se-NMR-Daten		
	Se1	Se2	S2	SnR <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Se1	Se2	S2	Se1	Se2
Chalkogeno- semicarbazone	182 <sup>a</sup>	181 <sup>a</sup>	184 <sup>a</sup>		-	-	-	65, 328	83, 322
Cl	169.1	170.8 <sup>a</sup>	171.8 <sup>a</sup>	-157 <sup>c</sup>	-558	-557 <sup>b</sup>	-474	185	192 <sup>b</sup>
Me	168.8	169.9		139	-202	-208		-9	-1
Bu	169.9	170.5		126	-193	-192		-49	-43

(a) CDCl<sub>3</sub> oder (b) DMSO-d<sub>6</sub>, (c) Literaturwert<sup>[309]</sup>, <sup>77</sup>Se-NMR-Spektren wurden gegen Me<sub>2</sub>Se referenziert.

Im <sup>77</sup>Se-NMR-Spektrum induzieren die elektronenziehenden Chloratome durch ihre polarisierende Wirkung auf das Zinnatom eine Zunahme der Elektronendichte am Selen. Dadurch befinden sich die <sup>77</sup>Se-NMR-Signale der trichlorierten Derivate im relativ tiefen Feld bei 185 bzw. 192 ppm. Damit liegen sie im hohen Feld gegenüber denen der *EZ*-Isomeren der

Chalkogenosemicarbazone, deren Chalkogenatome über das verbrückende Proton offenbar mehr Elektronendichte beziehen als diese Zinnderivate mit stark polarisiertem Zentralatom.

Substitution zweier Chloride durch Methylgruppen führt erwartungsgemäß zu einer stärkeren Abschirmung um weitere 90 ppm auf -9 und -1 ppm. Für die Butylgruppen wird eine zusätzliche Hochfeldverschiebung um 40 ppm auf -49 bzw. -43 ppm beobachtet.

Das Zinnatom ist in den hier gezeigten Komplexen und in strukturell ähnlichen Thiosemicarbazonatospezies<sup>[231,285-287,289,291-293,295-297,301]</sup> verzerrt oktaedrisch vom deprotonierten Chalkogenosemicarbazonatoligand sowie drei weiteren Liganden ( $\text{Cl}_3$ ,  $\text{Bu}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Me}_2\text{Cl}$  oder  $\text{PhCl}_2$ ) umgeben, wie in Abbildungen 3.6.4 und 3.6.5 dargestellt. Ein Vergleich der Molekülstrukturen der Zinnkomplexe (Tab. 3.6.2) mit denen der ungebundenen Thio- und Selenosemicarbazone zeigt, dass das hexakoordinierte Zinnatom das Proton im *EZ*-Isomer sehr gut ersetzt, denn es wechselwirkt mit den gleichen *N,N,E*-Bindungsstellen. An den Torsionswinkeln ist klar zu erkennen, dass das Chalkogenosemicarbazonatogerüst im Komplex ähnlich planar ist wie im ungebundenen Ligand.

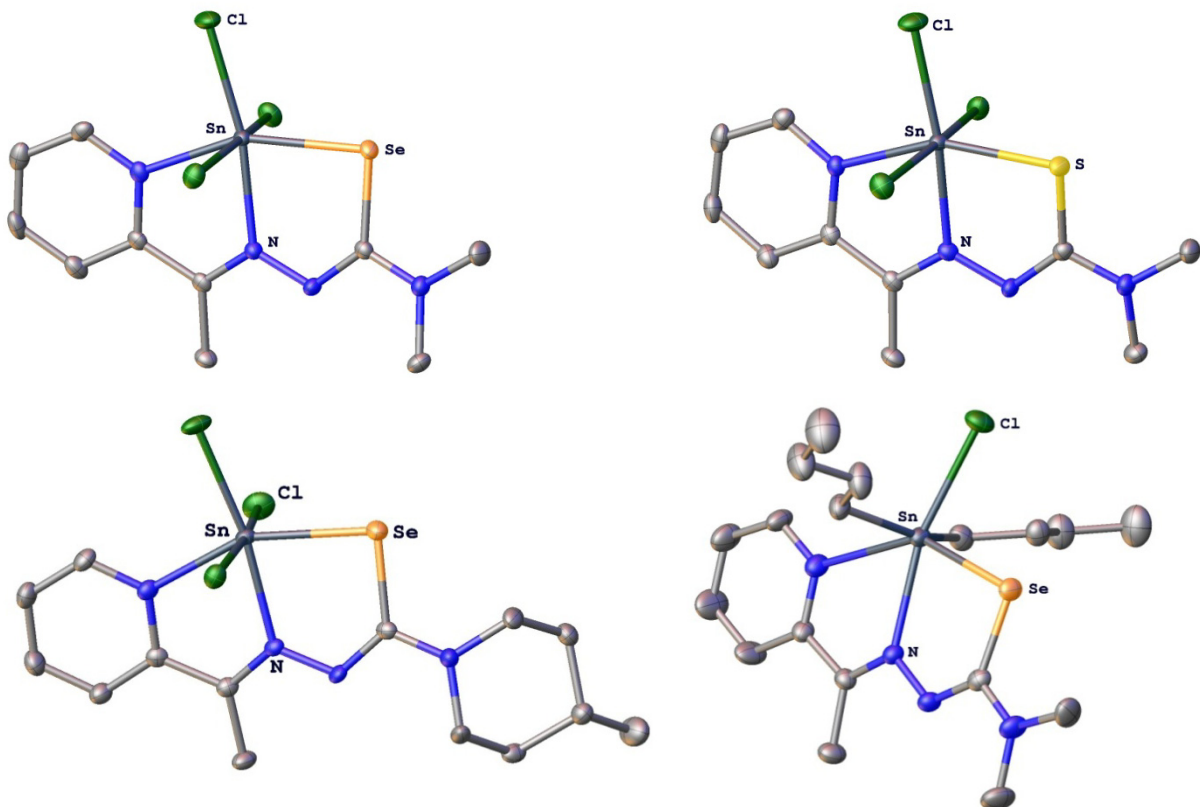


Abbildung 3.6.4. Olex2-Illustration von den Molekülstrukturen der Zinnkomplexe  $[\text{Sn}(\text{Se}_2)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Sn}(\text{S}_2)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Sn}(\text{Se}_1)\text{Cl}_3]$  und  $[\text{Sn}(\text{Se}_2)^n\text{Bu}_2\text{Cl}]$ . Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

Eine Ausnahmerscheinung ist das Salz  $[\text{Sn}(\text{Se}_1)\text{Me}_2][\text{SnMe}_2\text{Cl}_4]_{1/2}$ , das pro Einheit aus einem pentakoordinierten Zinnkation mit Selenosemicarbazonat und zwei Methylgruppen sowie einem halben, oktaedrisch koordinierten Zindianion  $[\text{SnMe}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  besteht. Salze von Bis(thiosemicarbazonato)komplexen mit diesem Gegenion sind bekannt,<sup>[291,305]</sup> die Sn-C- und Sn-Cl-Bindungslängen des Dianions (Tab. 3.6.2) entsprechen den Literaturwerten.

Generell stehen in den dialkylsubstituierten Verbindungen die Alkylsubstituenten axial zur von Zinn-, Chloratom und Chalkogenligand aufgespannten Ebene. Bei der phenylsubstituierten Verbindung liegt hingegen der Phenylring in der Ebene, die beiden Chloratome stehen senkrecht dazu. Bei allen Derivaten des Selenosemicarbazons HSe2 liegt der 2-Methylpiperidinring in der Sesselkonformation vor mit dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe in äquatorialer Position.

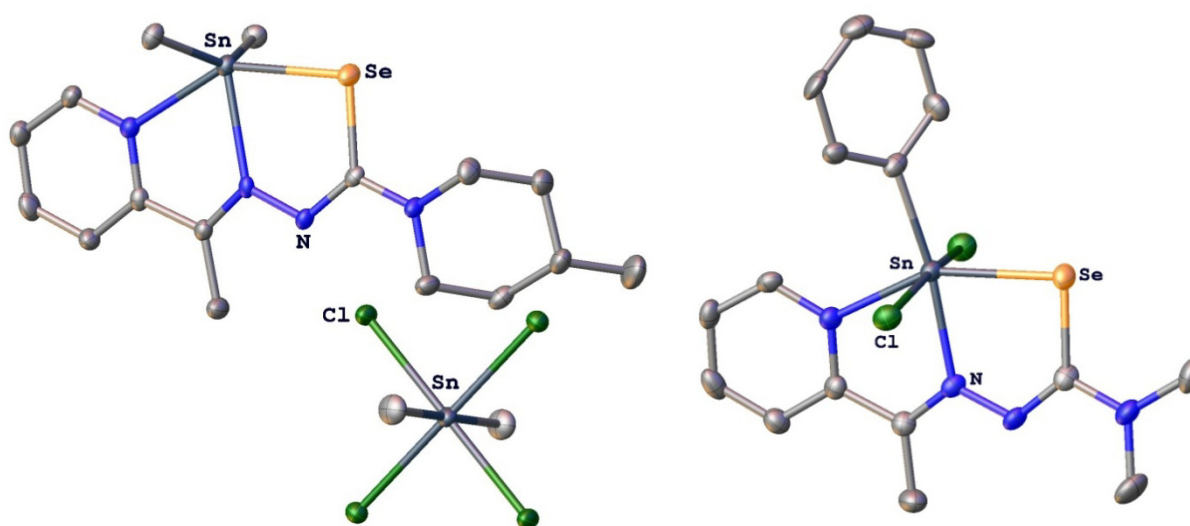


Abbildung 3.6.5. Olex2-Illustration von den Molekülstrukturen der Zinnkomplexe  $[\text{Sn}(\text{Se}_1)\text{Me}_2][\text{SnMe}_2\text{Cl}_4]_{1/2}$  und  $[\text{Sn}(\text{Se}_1)\text{PhCl}_2]$ . Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

Die Selen- bzw. Schwefel-Kohlenstoff-Bindung der Zinnkomplexe ist um 0.1 bis 0.2 Å länger als die der freien Semicarbazonen (Tab. 3.6.2), der Einfachbindungscharakter dieser Bindung nimmt stark zu. Dies steht in Kongruenz mit der Tatsache, dass das Elektronensystem im Komplex aufgrund des großen Metallatoms besser delokalisiert ist. Die CN- und NN-Bindungen bleiben fast unverändert.

Die beiden brasilianischen Gruppen von Beraldo et al.<sup>[231,285,296,297,301]</sup> und de Sousa et al.<sup>[287,291,292,295]</sup> sowie einige andere Gruppen<sup>[286,289,293]</sup> haben Molekülstrukturen ähnlicher Zinnkomplexe mit pyridylsubstituierten Thiosemicarbazonatoliganden veröffentlicht, bei denen ebenfalls *N,N,S*-dreizählige Koordination des deprotonierten pyridylsubstituierten Liganden an das Zinnatom vorliegt. Bei einer einzigen Molekülstruktur<sup>[198]</sup> sind Pyridylstickstoff- und Zinnatom weiter als in den anderen Komplexen voneinander entfernt. In diesem

Fall koordiniert ausnahmsweise ein pyridylsubstituiertes Thiosemicarbazonat im bidentaten Bindungsmodus über sein Azomethinstickstoff- und Schwefelatom an ein Zinnatom.

Die Daten der präsentierten Molekülstrukturen stehen im Einklang mit denen der anderen Gruppen.<sup>[231,285-287,289,291-293,295-297,301]</sup> Die Se-C-Abstände betragen 1.90 bis 1.93 Å, sie sind also rund 0.1 bis 0.2 Å länger als die der Schwefelspezies mit 1.7 bis 1.8 Å im Einklang mit dem größeren Atomradius des Selenatoms. Die Sn-Se-Bindungslänge ist mit 2.54 bis 2.60 Å deutlich verlängert zur Sn-S-Bindung mit 2.4 bis 2.5 Å. Die Sn-C-Abstände sind bei den Selenosemicarbazonatokomplexen etwa 2.11 und 2.15 Å lang, vergleichbar mit den Werten ähnlicher Thioderivate.

Tabelle 3.6.2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Thio- und Selenosemicarbazonatozinnkomplexe [Sn(Se2)PhCl<sub>2</sub>], [Sn(Se2)Cl<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>], [Sn(Se1)Me<sub>2</sub>][SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sub>1/2</sub> sowie [Sn(Se1)Cl<sub>3</sub>], [Sn(Se2)Cl<sub>3</sub>] und [Sn(S2)Cl<sub>3</sub>].

	[Sn(Se2)Ph Cl <sub>2</sub> ]	[Sn(Se2) Cl <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> ]	[Sn(Se1)Me <sub>2</sub> ] [SnMe <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ] <sub>1/2</sub>	[Sn(Se1) Cl <sub>3</sub> ]	[Sn(Se2) Cl <sub>3</sub> ]	[Sn(S2) Cl <sub>3</sub> ]
<b>Bindungslängen</b>						
Sn-Cl	2.4960(11) 2.4966(11)	2.6059(7)	2.6331(8) 2.5886(9)	2.4341(7) 2.4024(7) 2.3768(7)	2.5376(3) 2.4724(7) 2.4375(7)	2.4249(6) 2.4698(6) 2.3538(7)
Sn-C	2.145(5)	2.134(3) 2.142(3)	2.113(3) 2.104(3) 2.109(4)	-	-	-
Sn-E	2.5853(6)	2.5927(3)	2.5952(4)	2.5669(4)	2.5376(3)	2.4331(6)
Sn-N(N)	2.227(4)	2.382(2)	2.304(3)	2.204(2)	2.195(2)	2.175(2)
Sn-N(py)	2.246(3)	2.550(2)	2.393(3)	2.223(3)	2.208(2)	2.210(2)
E-C	1.908(5)	1.901(2)	1.899(3)	1.923(3)	1.926(2)	1.757(3)
(E)C-N(N)	1.327(7)	1.319(3)	1.320(4)	1.315(4)	1.328(3)	1.342(3)
N-N	1.346(6)	1.375(3)	1.371(4)	1.348(3)	1.359(3)	1.355(3)
N=C(C)	1.327(7)	1.308(3)	1.313(4)	1.298(3)	1.294(3)	1.301(3)
(E)C-NR <sub>2</sub>	1.366(6)	1.347(3)	1.314(4)	1.340(3)	1.343(3)	1.341(3)
<b>Bindungs- und Torsionswinkel</b>						
Sn-E-C	91.2(2)	95.78(7)	95.44(10)	91.00(9)	90.11(7)	94.24(8)
E-C-N(N)	127.7(4)	127.1(2)	125.5(2)	126.76(19)	128.05(17)	128.38(19)
E-C-N-N	1.6(6)	4.13	4.6(4)	0.9(4)	5.8(3)	6.0(3)
N(py)-C-C-N	2.1(7)	0.6(3)	0.3(5)	1.3(4)	0.2(3)	1.6(3)
E-Sn-N(py)- C(py)(CMe)	0.4(5)	8.2(2)	6.2(3)	4.9(3)	5.2(3)	6.4(1)

Die Sn-Cl-Bindungslänge beträgt zwischen 2.4 und 2.6 Å wie die ähnlicher chlosubstituierter Zinnthiosemicarbazonatokomplexe, z. B. von Beraldo<sup>[297]</sup>. Die Winkel um die Chalkogenatome sind bei den Selenverbindungen enger als bei den Thioanaloga. Dies lässt sich an den trichlosubstituierten Derivaten in Tabelle 3.6.2 gut erkennen.

Die Zinn-Stickstoffatombindungen entsprechen denen strukturell ähnlicher Thiosemicarbazonatozinnkomplexe im Falle des Phenyl-,<sup>[294,297]</sup> Butyl-,<sup>[301]</sup> Dimethylchlorid-<sup>[292]</sup> und Trichloroderivates<sup>[285,297,300]</sup>. Auffallend sind die besonders langen Sn-N(py)-Bindungsabstände in den methyl- und butylsubstituierten Zinnderivaten. Insgesamt werden die intermolekularen Wechselwirkungen in den Packungen aller Komplexe von van-der-Waals-Kräften zwischen Wasserstoff- und Chloratomen dominiert.

Selenderivat [Sn(Se2)Cl<sub>3</sub>] und Schwefelverbindung [Sn(S2)Cl<sub>3</sub>] weisen eine Vielzahl intermolekularer van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffatomen des einen und Chloratomen des Nachbarkomplexes auf sowie v. v. Die gleichen Wechselwirkungen sind auch in Komplex [Sn(Se1)Cl<sub>3</sub>] zu finden. Zusätzlich kommen schwache intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Pyridylstickstoff- und Wasserstoffatom H-3 und dem Selenatom des benachbarten Komplexes hinzu (Se...H 3.009 Å, Se...H-C 117.44°, Se...(H)C 3.59 Å). Ähnliche Wechselwirkungen tragen zur Packung von Komplex [Sn(Se2)Cl<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>] bei (Se...H 3.032 Å, Se...H-C 131.52°, Se...(H)C 3.731 Å). Neben intermolekularen van-der-Waals-Kräften zwischen Wasserstoff- und Chloratomen existieren Wechselwirkungen zwischen den Pyridylprotonen H-3 und H-4 und dem an die CE-Einheit gebundenen Stickstoffatoms des nächsten Komplexes.

Im Kristall von Verbindung [Sn(Se2)PhCl<sub>2</sub>] halten sowohl van-der-Waals-Kräfte zwischen Chlor- und Wasserstoffatomen (Cl...H 2.6-2.9 Å) verschiedener Komplexe als auch eingelagertes Dichlormethan die Packung zusammen. Die gleichen intermolekularen Wechselwirkungen treten im Salz [Sn(Se1)Me<sub>2</sub>][SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sub>1/2</sub> auf. Van-der-Waals-Kräfte wirken zwischen Chloratomen des Anions [SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> und den Zinnatomen der kationischen Spezies [Sn(Se1)Me<sub>2</sub>]<sup>+</sup> sowie zwischen den Methylpiperidylwasserstoffen und den Selenatomen verschiedener kationischer Untereinheiten (Se...H 3.009 Å).

### 3.6.4 <sup>119</sup>Sn-Mößbauerspektroskopie

Die <sup>119</sup>Sn-Mößbauerspektren der hier präsentierten Verbindungen sind in Abbildung 3.6.6 mit ihren Transmissionskurven angepasst durch Integralfunktionen zusammengefasst. Die entsprechenden Fitting Parameter sind in Tabelle 3.6.3 aufgeführt. Die Signale zeigen aufgrund der nicht-kubischen Umgebung der Zinnatome erwartungsgemäß elektrische Quadrupolaufspaltungsmuster. Die Isomerieverschiebungen und die Parameter der Quadrupolaufspaltung spiegeln die lokale elektronische Situation des Zinnatoms gut wieder.

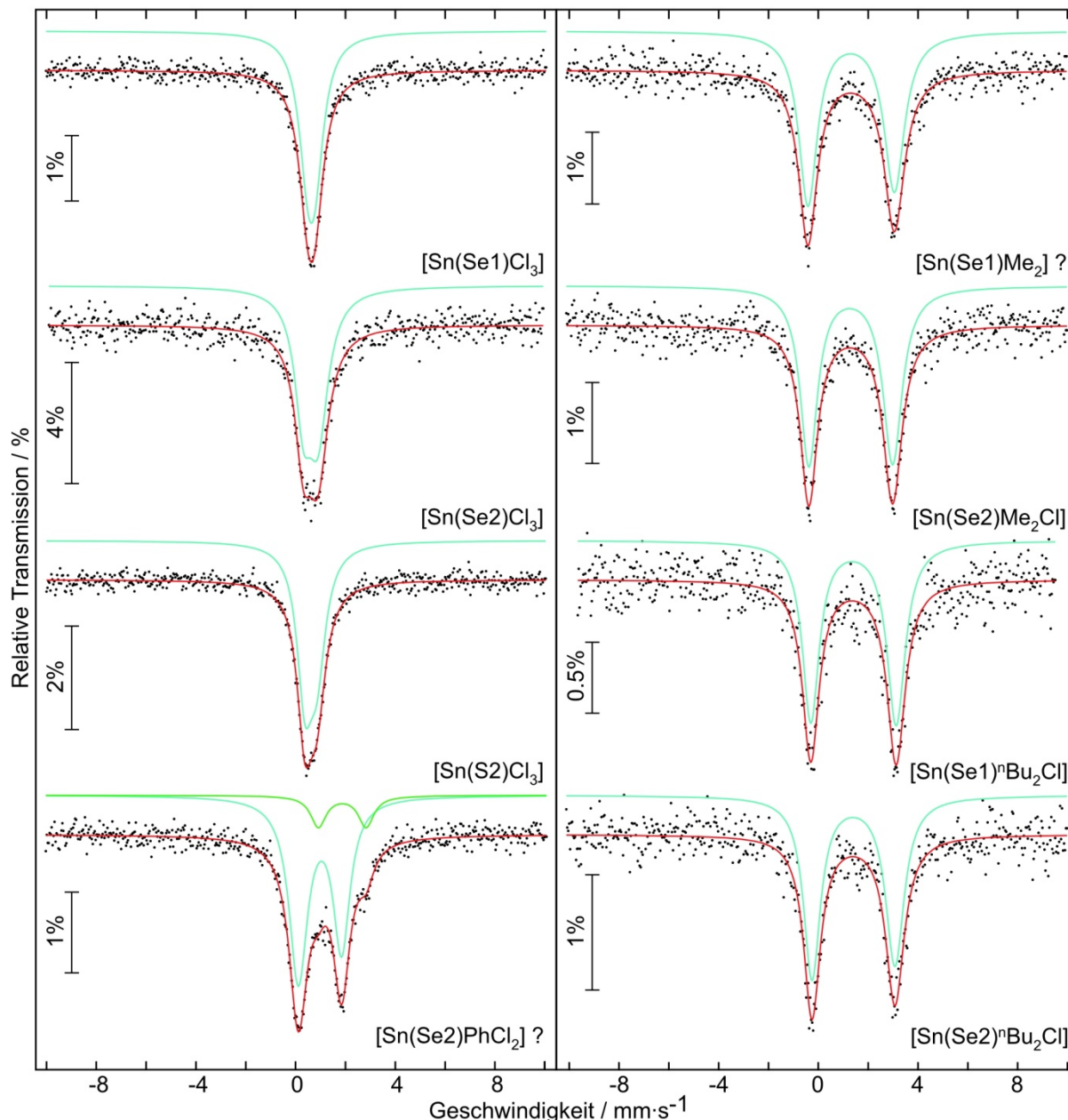


Abbildung 3.6.6.  $^{119}\text{Sn}$ -Mössbauerspektren der untersuchten Zinnverbindungen  $[\text{Sn}(\text{Se}1)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Sn}(\text{Se}2)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Sn}(\text{S}2)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Sn}(\text{Se}2)\text{PhCl}_2]$ ,  $[\text{Sn}(\text{Se}1)\text{Me}_2\text{Cl}]$ ,  $[\text{Sn}(\text{Se}2)\text{Me}_2\text{Cl}]$ ,  $[\text{Sn}(\text{Se}1)^m\text{Bu}_2\text{Cl}]$  und  $[\text{Sn}(\text{Se}1)^n\text{Bu}_2\text{Cl}]$ .

Die Komplexe  $[\text{Sn}(\text{Se}1)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Sn}(\text{Se}2)\text{Cl}_3]$  und  $[\text{Sn}(\text{S}2)\text{Cl}_3]$  besitzen aufgrund der stark elektronegativen Chloratome die geringste Isomerieverschiebung (ca.  $0.6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ), was mit der niedrigsten Elektronendichte um den Zinnkern harmonisiert. In Komplex  $[\text{Sn}(\text{Se}2)\text{PhCl}_2]$  mit einem Phenylsubstituent ist die Isomerieverschiebung schon etwas stärker und damit auch die lokale Elektronendichte. Dieser Trend setzt sich über die alkylsubstituierten Derivate  $[\text{Sn}(\text{Se}1)\text{Me}_2\text{Cl}]$ ,  $[\text{Sn}(\text{Se}2)\text{Me}_2\text{Cl}]$ ,  $[\text{Sn}(\text{Se}1)^m\text{Bu}_2\text{Cl}]$  und  $[\text{Sn}(\text{Se}1)^n\text{Bu}_2\text{Cl}]$  fort. Die geringen Elektronegativitätsunterschiede der Methyl- und Butylgruppen drücken sich in den Isomerieverschiebungen aus ( $1.4$  vs.  $1.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Die schrittweise Substitution der Chloride durch Methyl-, Butyl- und Phenylgruppen führt zu einer starken Abnahme der lokalen Symmetrie

und damit auch der Quadrupolaufspaltungsparameter von nur  $0.29 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  in  $[\text{Sn}(\text{Se}1)\text{Cl}_3]$  bis zu  $3.47 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  in  $[\text{Sn}(\text{Se}1)\text{Me}_2\text{Cl}]$ .

Tabelle 3.6.3. Fitting Parameter der bei 78 K aufgenommenen  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauermessungen der Verbindungen  $[\text{Sn}(\text{Se}1)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Sn}(\text{Se}2)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Sn}(\text{S}2)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Sn}(\text{Se}2)\text{PhCl}_2]$ ,  $[\text{Sn}(\text{Se}1)\text{Me}_2\text{Cl}]$ ,  $[\text{Sn}(\text{Se}2)\text{Me}_2\text{Cl}]$ ,  $[\text{Sn}(\text{Se}1)^n\text{Bu}_2\text{Cl}]$  und  $[\text{Sn}(\text{Se}1)^n\text{Bu}_2\text{Cl}]$ .  $\delta$ , Isomerieverschiebung;  $\Gamma$ , experimentelle Linienbreite;  $\Delta E_Q$ , elektrische Quadrupolaufspaltung.

Probe	$\delta \text{ (mm}\cdot\text{s}^{-1})$	$\Delta E_Q \text{ (mm}\cdot\text{s}^{-1})$	$\Gamma \text{ (mm}\cdot\text{s}^{-1})$
$[\text{Sn}(\text{Se}1)\text{Cl}_3]$	0.64(1)	0.29(2)	0.86(1)
$[\text{Sn}(\text{Se}2)\text{Cl}_3]$	0.60(3)	0.59(2)	0.79(8)
$[\text{Sn}(\text{S}2)\text{Cl}_3]$	0.61(2)	0.49(2)	0.75(4)
$[\text{Sn}(\text{Se}2)\text{PhCl}_2]^a$	0.98(1)	1.74(1)	0.91(2)
	1.88(3)	1.92(7)	0.8(1)
$[\text{Sn}(\text{Se}1)\text{Me}_2\text{Cl}]$	1.41(1)	3.47(1)	0.90(1)
$[\text{Sn}(\text{Se}2)\text{Me}_2\text{Cl}]$	1.39(1)	3.36(1)	0.84(3)
$[\text{Sn}(\text{Se}1)^n\text{Bu}_2\text{Cl}]$	1.50(1)	3.42(2)	0.81(4)
$[\text{Sn}(\text{Se}2)^n\text{Bu}_2\text{Cl}]$	1.50(1)	3.33(1)	0.82(3)

(a) Die beiden Signale haben ein Verhältnis von 86(3):14(3) zueinander.

Dieser Verlauf der Isomerieverschiebungen in Abhängigkeit der Chlor-, Methyl-,  $n$ -Butyl- bzw. Phenylsubstituenten ist stimmig mit der systematischen Aufstellung der  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauerdaten von Zinnchalkogenidkomplexen durch Lippens.<sup>[310]</sup> Die Isomerieverschiebungen aller acht Verbindungen fallen in den Bereich des tetravalenten Zinns.

Die Signale der Phenylspezies deuten darauf hin, dass es sich hier um zwei Verbindungen handelt. Da die Signale fast dieselbe Isomerieverschiebung aufweisen, müssen sie sich sehr ähnlich sein. Dies unterstützt die Vermutung, dass es sich um eine Mischung des mono- und diphenylsubstituierten Selenosemicarbazonatozinnkomplexes handelt.

Ein mit den hier präsentierten Zinnkomplexen vergleichbarer monophenylsubstituierter Thiosemicarbazonatokomplex besitzt eine Isomerieverschiebung von ca.  $0.96 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,<sup>[290]</sup> die dem für das Selenderivat gemessenen Wert von ca.  $0.98 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  entspricht. Der diphenylsubstituierte Schwefelkomplex analog des oben genannten monosubstituierten weist eine Isomerieverschiebung bei ca.  $1.42 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  auf, was von den gemessenen  $1.88 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  weit entfernt ist. Dieser Wert spricht gegen den entsprechenden diphenylsubstituierten Selenosemicarbazonatozinnkomplex.

Das Salz  $[\text{Sn}(\text{Se}1)\text{Me}_2][\text{SnMe}_2\text{Cl}_4]_{1/2}$  lässt sich in diesen Spektren nicht wiederfinden. Im Vergleich zu den literaturbekannten Bis(thiosemicarbazonato)zinnosalzen<sup>[291,305]</sup> mit gleichem Dianion  $[\text{SnMe}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  ist dessen Signal bei  $1.29 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  zu erwarten, das des Kations läge



wahrscheinlich bei etwa  $1.6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Zu beobachten ist jedoch genau eine Isomeriewerschiebung bei  $1.41 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , die sehr gut mit der von  $1.39 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  des Komplexes  $[\text{Sn}(\text{Se}2)\text{Me}_2\text{Cl}]$  mit variiertes Aminogruppe übereinstimmt. Dies lässt darauf schließen, dass der Komplex  $[\text{Sn}(\text{Se}1)\text{Me}_2\text{Cl}]$  vorliegt.

Vergleicht man die Signale der chlor-, methyl- bzw. butylsubstituierten Selenosemicarbazonatzinnkomplexe mit denen analoger oder ähnlicher Schwefelverbindungen, so kommen die Isomeriewerschiebungen beider in den gleichen Wertebereichen. Bei den Trichlorderivaten ist dies der Tabelle 3.6.3 zu entnehmen, weitere Vergleichswerte bietet die Literatur.<sup>[285,300]</sup> Für dimethylsubstituierte ( $1.38 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>[292]</sup> und dibutylsubstituierte ( $1.53 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>[300]</sup> Komplexe sind die Übereinstimmungen sehr gut. Es ist bezüglich der Isomeriewerschiebung im  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauerspektrum offenbar unerheblich, ob eine Organoschwefel- oder Organoselenpezies an ein Zinnatom gebunden ist. Dies steht mit den systematisch zusammengefassten Daten anorganischer Zinnchalkogenide im Einklang.<sup>[310]</sup>

### 3.7 *In vitro* Studien ausgewählter Substanzen gegen Krebs bzw. Malaria

#### 3.7.1 Die Wirksamkeit von Goldchalkogenosemicarbazonatokomplexen gegen Malaria

Erstmals wurde eine Auswahl selenosemicarbazonsubstituierter Triphenylphosphangoldkomplexe und ihre Thioanaloga *in vitro* auf ihre Wirkung gegen Malaria untersucht. Ihre  $IC_{50}$ -Werte gegen den Chloroquin-sensiblen Stamm 3D7 für *Plasmodium falciparum* sind in Tabelle 3.7.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.7.1.  $IC_{50}$ -Werte ausgewählter Goldkomplexe des Typs  $[Au(L)(PPh_3)]$  (L: S1, Se1, S2, Se2), sowie der Vergleichssubstanz Chloroquin bezüglich des 3D7-Stammes.

Substanzen	$IC_{50}$ [nM]
$[Au(S1)(PPh_3)]$	$10.7 \pm 1.44$
$[Au(Se1)(PPh_3)]$	$60.5 \pm 4.45$
$[Au(S2)(PPh_3)]$	$7.06 \pm 0.78$
$[Au(Se2)(PPh_3)]$	$135 \pm 13.4$
Chloroquin	$8.84 \pm 2.13$

E: S, Se

NR<sub>2</sub>: NMe<sub>2</sub>

Während die Selenderivate  $[Au(Se1)(PPh_3)]$  und  $[Au(Se2)(PPh_3)]$  eine mäßige Wirkung zeigen, weisen die Schwefelverbindungen eine sehr viel höhere Aktivität auf.  $[Au(S2)(PPh_3)]$  sticht mit einem  $IC_{50}$ -Werte von ca. 7.06 nM hervor, womit die Wirksamkeit der Verbindung in der Größenordnung des Chloroquins liegt.

Leider gibt es keine  $IC_{50}$ -Vergleichswerte für die Aktivität der freien Semicarbazone, entsprechende Untersuchungen werden zurzeit durchgeführt. Die in den 80er Jahren gemessenen Werte zur Wirksamkeit der freien Semicarbazone gegen Malaria aus der Gruppe um Klayman (vgl. Abschnitt 4.2.1) können nicht zum Vergleich herangezogen werden, da diese durch *in vivo* Studien an Mäusen erhalten wurden.

Die hier vorgestellten Goldkomplexe sind deutlich aktiver als die Chloroquingoldphosphankomplexe von Navarro,<sup>[218,220]</sup> allerdings ist kein direkter Vergleich der Daten möglich, da für die Tests unterschiedliche Malariastämme herangezogen wurden.

Die Selenverbindungen zerfallen in Lösung gewöhnlich nach etwa 12 bis 24 Stunden, die analogen Schwefelverbindungen sind deutlich stabiler. Vermutlich weisen letztere aufgrund ihrer höheren Stabilität eine stärkere Aktivität gegen Malaria auf. Möglicherweise gelangen die Selenderivate aufgrund des schnelleren Zerfalls nicht bis zu ihrem Wirkungsort.

### 3.7.2 Die Wirksamkeit von Zinnchalkogenosemicarbazonatokomplexen gegen Krebs

Thiosemicarbazonosubstituierte Zinn(IV)komplexe sind auf ihre Aktivität gegen verschiedene Krebszelllinien in vitro geprüft worden,<sup>[289,296,298,300]</sup> im Rahmen dieser Arbeit werden erstmals Selenderivate daraufhin untersucht. Aufgrund der unterschiedlichen Zelllinien sind die Werte nicht vergleichbar.

Vier Substanzen werden auf ihre Wirksamkeit gegen drei Zelllinien von Kopf- und Nackenkarzinom, Darmkarzinom und Lungenkarzinom untersucht. Neben den Selenderivaten HSe<sub>2</sub>, [Sn(Se<sub>2</sub>)Me<sub>2</sub>Cl] und [Sn(Se<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>] wird die Thioverbindung [Sn(S<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>] für die Vergleichbarkeit von Selen- mit Schwefelverbindungen hinzugenommen. Bei Beraldo et al.<sup>[300]</sup> hatten sich die Diorganozinnderivate im Verhältnis zu den Trichlorozinnspezies deutlich aktiver gezeigt. Diese Tendenzen sind bei den hier betrachteten Substanzen nicht wiederzufinden (Tab. 3.7.2).

Tabelle 3.7.2. Zusammenfassung der IC<sub>50</sub>-Werte ausgewählter Zinnkomplexe sowie relevanter Vergleichssubstanzen bezüglich der Zelllinien dreier verschiedener Karzinome.

	Kopf- und Nackenkarzinom Zelllinie A253	Darmkarzinom Zelllinie A549	Lungenkarzinom Zelllinie DLD-1
IC <sub>50</sub> [nM]			
HSe <sub>2</sub>	4.54 ± 0.15	4.93 ± 0.14	1.20 ± 0.05
[Sn(Se <sub>2</sub> )Cl <sub>3</sub> ]	2.02 ± 0.38	2.53 ± 0.45	0.50 ± 0.08
[Sn(Se <sub>2</sub> )Me <sub>2</sub> Cl]	2.80 ± 0.06	3.04 ± 0.12	0.94 ± 0.05
[Sn(S <sub>2</sub> )Cl <sub>3</sub> ]	4.84 ± 0.22	5.44 ± 0.32	2.03 ± 0.19
IC <sub>50</sub> [μM]			
Cisplatin	0.81 ± 0.02	1.51 ± 0.02	5.14 ± 2.20

Das Selenosemicarbazon HSe<sub>2</sub> und das Thioderivat [Sn(S<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>] weisen die geringste Aktivität gegen die drei Zelllinien auf, die Selenosemicarbazonatokomplexe sind wirksamer. Die restlichen Substituenten am Zinnatom, ob Chloratom oder Methylgruppe, scheinen nur eine untergeordnete Rolle zu spielen, am aktivsten ist die Trichlorselenspezies [Sn(Se<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>]. Die IC<sub>50</sub>-Werte aller Substanzen sind, im Gegensatz zu dem des Cisplatin, untereinander sehr ähnlich. Der IC<sub>50</sub>-Wert der Referenz Cisplatin unterscheidet sich um einen Faktor größer gleich 1000 von denen der Chalkogenverbindungen. Die Wirksamkeit der Zinnverbindungen, allen voran der selenosemicarbazonosubstituierten, ist folglich um ein Vielfaches höher. Speziell für das Lungenkarzinom lag der IC<sub>50</sub>-Wert für die Selenosemicarbazonatozinnverbindungen sogar unter 1 nM.

Vorstudien ergaben, dass diese Zinnverbindungen nicht generell aufgrund der Toxizität des Elementes Zinn wirken, sondern spezifisch in den Apoptose-Zyklus eingreifen, d. h. sie greifen direkt in den Mechanismus der Zellen ein und führen zu deren Zelltod.

## 4 Vergleich aller vorgestellten Seleno- und

### Thioamidverbindungen

#### 4.1 Überblick und Synthese

Um Seleno- mit Thioamidverbindungen der gemeinsamen Untereinheit NC(E)N (E: S, Se) und ihre Komplexe vergleichen zu können, werden acetylpyridylsubstituierte Chalkogeno- semicarbazone mit Dimethylamin- bzw. 4-Methylpiperidingruppe und *N,N*-Diethyl-*N'*-benzoylthioharnstoffe bzw. -selenoharnstoffe mit einer Nitro- bzw. Methylgruppe in *para*-Position des aromatischen Ringes herangezogen. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden einerseits Reihen homologer Goldphosphanverbindungen untersucht und andererseits einzelne Komplexe mit Metallen aus Haupt- und Nebengruppen betrachtet.

Durch Deprotonierung der Seleno- bzw. Thioamidverbindungen und Umsetzung mit einer Metallverbindung sind die entsprechenden Chalkogenoamidkomplexe synthetisierbar. In allen Reaktionen werden eine oder mehrere Abgangsgruppen des Metallsalzes von einem deprotonierten Seleno- oder Thioamidderivat substituiert (Abb. 4.3.1).

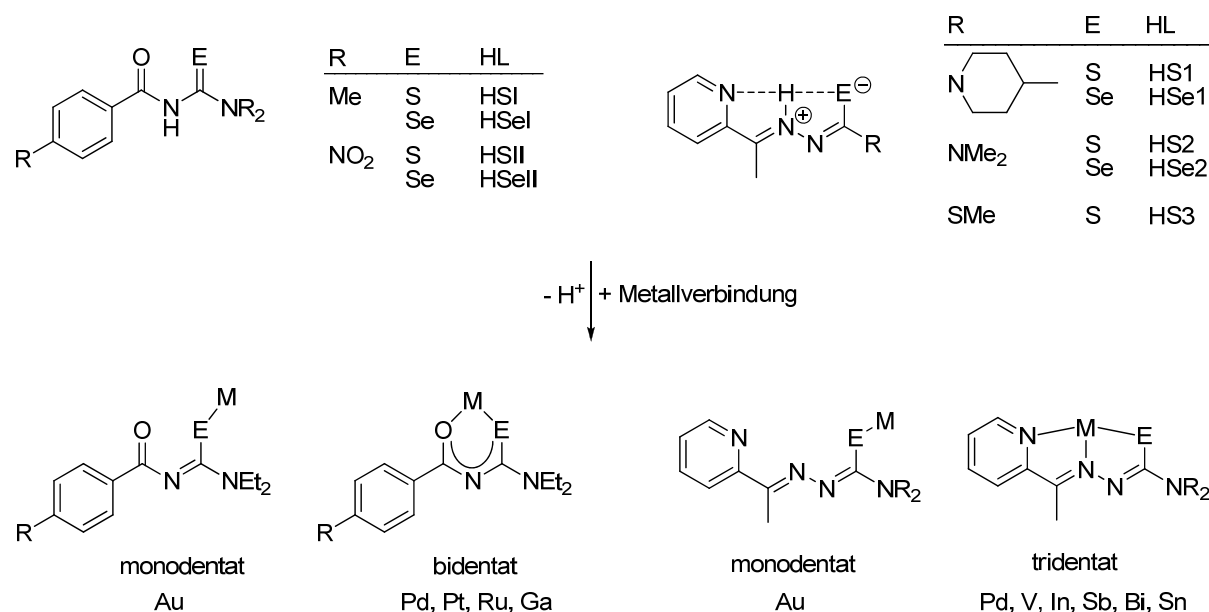


Abbildung 4.3.1. Substitutionsreaktion, welche die Grundlage aller durchgeführten Synthesen dieser Arbeit bildet, und die beobachteten Bindungsmodi der Liganden an die verschiedenen Metallatome.

In Abhängigkeit von Chalkogenverbindung und Metallsalz werden unterschiedliche Reaktionsbedingungen benötigt, wobei die Deprotonierung der Chalkogenoamide ein entscheidender Schritt zu sein scheint. Sind die Bedingungen zu harsch, zerfallen besonders die Selenverbindungen zu elementarem Selen und weiteren, nicht analysierten Nebenprodukten.

Zum Abschluss werden in diesem Kapitel die im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Komplexe mit Seleno- und Thioamidliganden einander gegenübergestellt. Natürlich sind die exakten Zahlenwerte in Abhängigkeit von Chalkogenoamidderivaten und Metallen nicht direkt und quantitativ vergleichbar, die Befunde werden qualitativ, auf Tendenzen und Charakteristika hin, betrachtet.

## 4.2 Spektroskopische Charakterisierung

Typisch für die Bildung der Metallkomplexe ist die Abwesenheit des Signals des NH-Protons der Chalkogenoamidderivate in den  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren der Produkte. Gleichzeitig verschiebt sich das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal des quartären Kohlenstoffatoms am Schwefel bzw. Selen ins hohe Feld (Abb. 4.3.2).

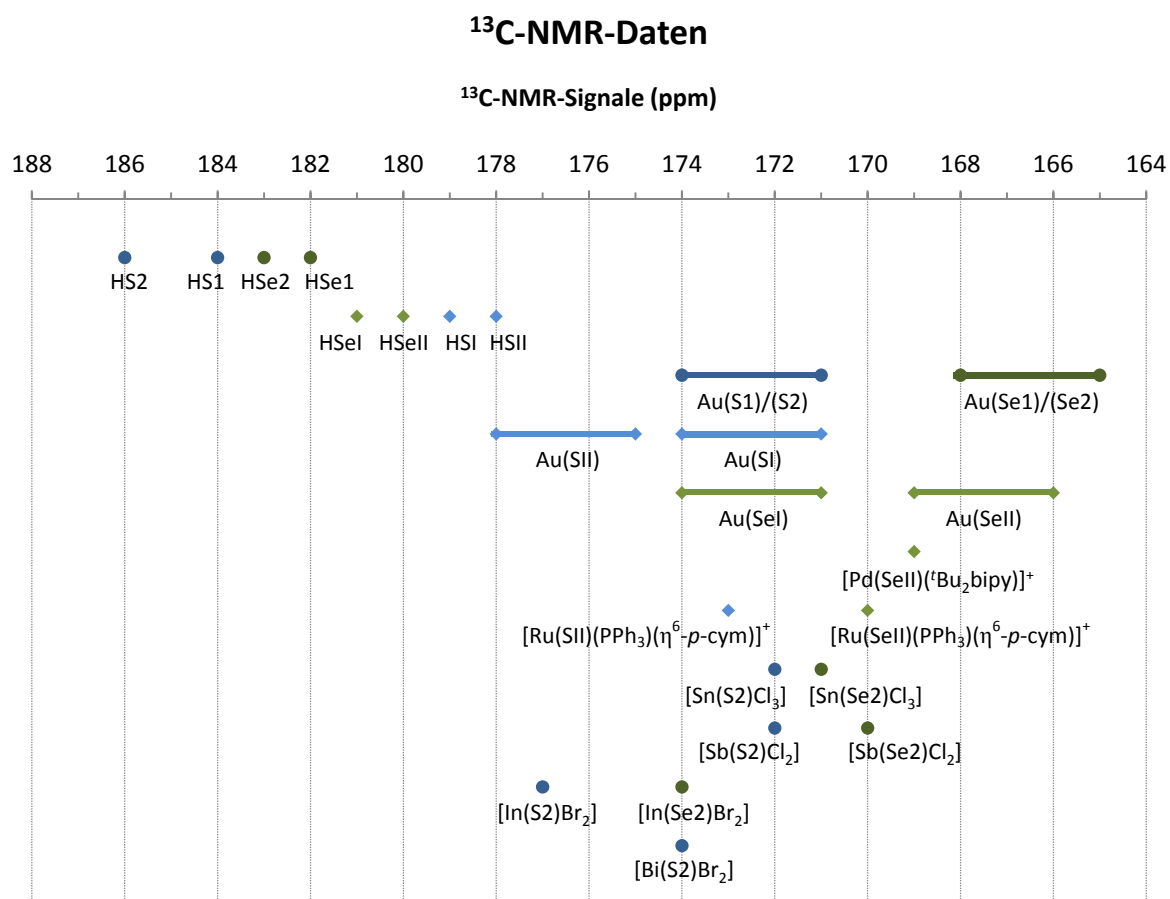


Abbildung 4.3.2. Übersicht der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale (ppm) der Chalkogenoharnstoffe HSI, HSII, HSeI, HSeII, der *EZ*-Isomere der Chalkogenosemicarbazone HS1, HSe1, HS2<sup>[96]</sup> und HSe2,<sup>[96]</sup> durch Linien angedeutete Verteilungen der Goldphosphankomplexe (vgl. Abschnitt 3.2.3 und 2.2.3) sowie Übergangsmetall- und Hauptgruppenmetallverbindungen. Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Selenverbindungen werden in grün, die der Schwefelverbindungen in blau wiedergegeben. Desweiteren werden die Werte der Chalkogenoharnstoffderivate mit karoförmigen, die der Chalkogenosemicarbazone kreisförmigen Symbolen dargestellt.

Dieses quartäre Kohlenstoffatom wird im Komplex stärker abgeschirmt, da der elektronenziehende Effekt durch die Koordination des Chalkogenatoms an das Metall durch die Neubildung der (E)CN(N/CO)-Doppelbindung und die Delokalisation der Elektronen überkompensiert wird.

Auch im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum wird das Signal des Selenatoms im Komplex im Vergleich zu dem des ungebundenen Chalkogenoamids hochfeldverschoben (Abb. 4.3.3). Im Komplex liegen die Chalkogenoamide deprotoniert vor, in Form anionischer Liganden. Die ungebundenen Chalkogenoamide sind protoniert und neutral, d. h. ihr Selenatom ist elektronenärmer als das der anionischen Liganden in den Komplexen. Gleichzeitig ist das Selenatom des *EZ*-Isomers der Selenosemicarbazone elektronenreicher als das des *Z*- bzw. *E*-Isomers, da das direkt an das Selenatom gebundene Proton Elektronendichte an dieses abgibt. Das  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signal verschiebt sich dadurch in den  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signalebereich der Komplexe.

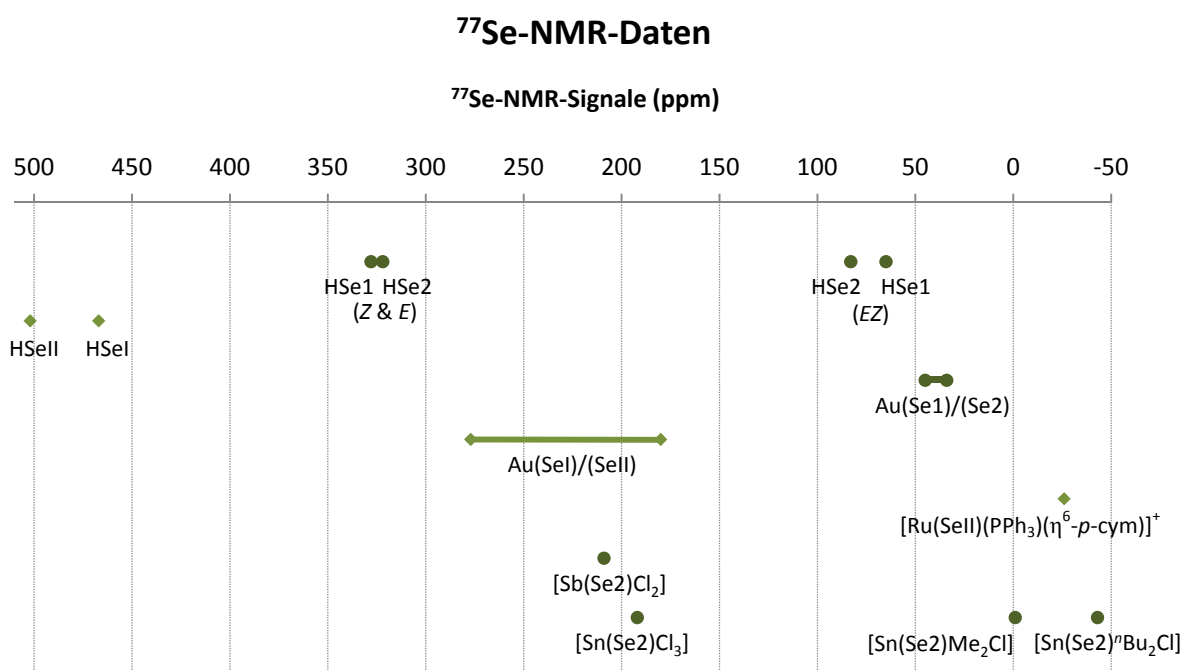


Abbildung 4.3.3. Übersicht der  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signale (ppm) der Selenoharnstoffe HSeI, HSeII, der Selenosemicarbazone HSe1, HSe2, des  $[\text{Ru}(\text{SeII})(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cym})]^+$ ,  $[\text{Sb}(\text{Se}_2)\text{Cl}_2]$  und der Zinnverbindungen  $[\text{Sn}(\text{Se}_2)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Sn}(\text{Se}_2)\text{Me}_2\text{Cl}]$  und  $[\text{Sn}(\text{Se}_2)^n\text{Bu}_2\text{Cl}]$ , durch Linien angedeutete Verteilungen der Goldselenosemicarbazonato-werte (vgl. Abschnitt 3.2.3) und -ureatowerte (vgl. Abschnitt 2.2.3). Die  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Daten der Selenoharnstoffderivate sind mit karoförmigen, die der Selenosemicarbazone kreisförmigen Symbolen dargestellt.

Im Gegensatz zu den Goldderivaten mit ihrem monodentaten Bindungsmodus über die Chalkogenatome liegt an anderen Metallen der bi- oder tridentate Bindungsmodus vor. Im Rahmen dieser Arbeit ließen sich zweizählige Chalkogenoureatokomplexe der Metalle Palladium, Platin, Ruthenium und Gallium sowie dreizählige Chalkogenosemicarbazonatoderivate der Metalle Palladium, Platin, Vanadium, Indium, Zinn, Antimon und Bismut beobachten.

Generell wird keine Beteiligung des Iminstickstoffatoms an der Koordination an das Metall beobachtet. Einerseits ist dies durch Pearsons HSAB-Konzept mit der bevorzugten Wechselwirkung der weichen Metallatome mit den weichen Chalkogenatomen zu erklären. Auf der anderen Seite würde eine Bindung speziell zu diesen Stickstoffatomen kleine Ringe mit hoher Ringspannung induzieren. Die beobachteten Fünfringe sind hingegen energetisch auf einem günstigeren Niveau.

### 4.3 Strukturelle Merkmale

In den Molekülstrukturen lässt sich anhand der Bindungslängen und -winkel verfolgen, wie das Elektronensystem des Chalkogenoamids vom ungebundenen zum koordinierten Zustand stärker delokalisiert wird. Dies zeigt sich in der allen Komplexen gemeinsamen Planarität der Chalkogenoamidliganden.

#### Übersicht über die C-N(N/CO)-Bindungslängen

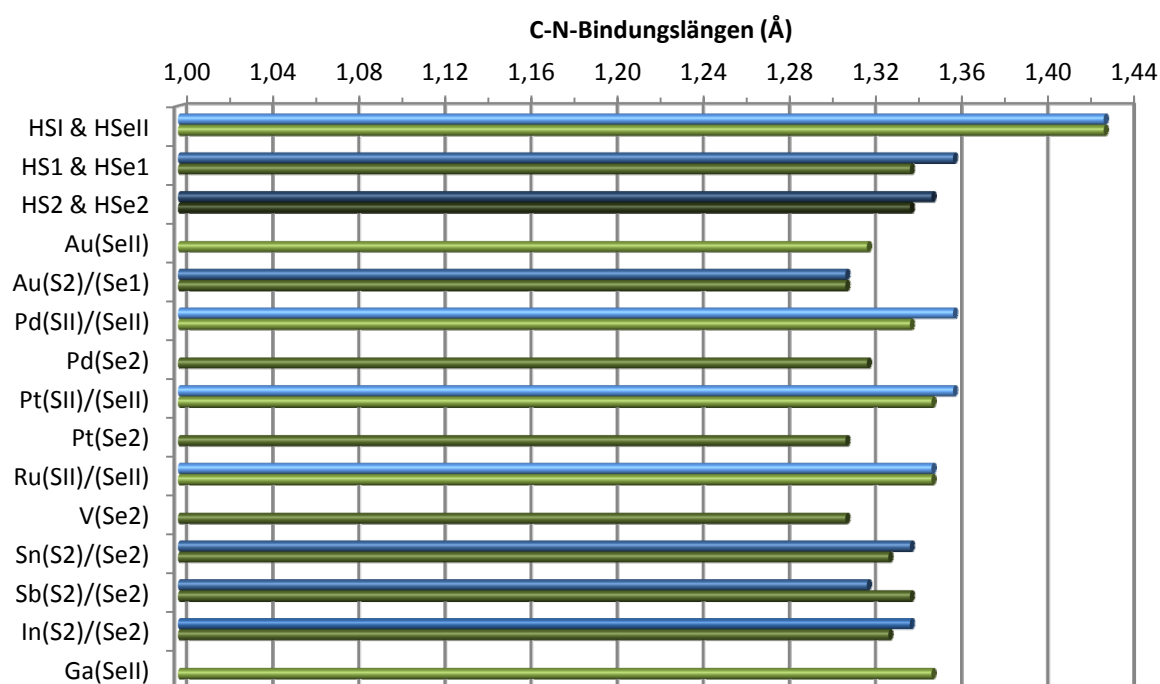


Abbildung 4.3.4. Qualitative Darstellung der (E)C-N(N/CO)-Bindungslängen (Å) der Chalkogenoamidine HSI, HSeI, der Chalkogenoamidcarbazone HS1, HSe1, HS2<sup>[96]</sup> und HSe2<sup>[96]</sup> sowie der Übergangsmetallkomplexe  $[\text{Au}_2(\text{SeII})_2(\mu\text{-dppf})]$ ,  $[\text{Au}(\text{S2})\text{PPh}_3]$ ,  $[\text{Au}_2(\text{Se1})_2(\mu\text{-dppf})]$ ,  $[\text{Pd}(\text{SII})(\text{Bu}_2\text{bipy})]^+$ ,  $[\text{Pd}(\text{SeII})(\text{Bu}_2\text{bipy})]^+$ ,  $[\text{Pd}(\text{Se2})\text{Cl}]$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{Se2})_2(\mu\text{-dppe})]^{2+}$ ,  $[\text{Pt}(\text{SII})(\text{Bu}_2\text{bipy})]^+$ ,  $[\text{Pt}(\text{SeII})(\text{Bu}_2\text{bipy})]^+$ ,  $[\text{Ru}(\text{SII})(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-p-cym})]^+$ ,  $[\text{Ru}(\text{SeII})(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-p-cym})]^+$ ,  $[\text{V}(\text{Se2})\text{O}_2]$  und der Hauptgruppenverbindungen  $[\text{Sn}(\text{S2})\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Sn}(\text{Se2})\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Sb}(\text{S2})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Sb}(\text{Se2})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{In}(\text{S2})\text{Br}_2(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{In}(\text{Se2})\text{Br}_2]$ ,  $[\text{Ga}(\text{SeII})_2\text{Cl}]$ . Die Längen der Selenverbindungen werden in grün, die der Schwefelverbindungen in blau wiedergegeben, die der Chalkogenoamidine hell, die der Chalkogenoamidcarbazone dunkel gefärbt.



Die ungebundenen Thio- und Selenosemicarbazone sind als *EZ*-Isomere bereits planar, ihr Elektronensystem ist gut delokalisiert. Anstelle des Metallatoms in den Komplexen mit Chalkogenosemicarbazonatoliganden findet man in ihren Molekülstrukturen ein Proton.

Die CN-Bindung liegt mit ca. 1.34 Å zwischen der einer C-N-Einfachbindung von etwa 1.43 Å und C=N-Doppelbindungen mit ca. 1.29 Å<sup>[124]</sup>. Dies wird auch an den Differenzen der (E)CN(N/CO)-Bindungslängen zwischen ungebundenem und gebundenem Ligand deutlich (Abb. 5.3.4). Während die CN-Bindung der Chalkogenoharnstoffe sich mit ca. 1.43 Å einer C-N-Einfachbindung zuordnen lässt, ist sie im Komplex um ca. 0.1 Å verkürzt, d. h. der Doppelbindungscharakter dominiert. Hingegen bestehen zwischen den Chalkogenosemicarbazonderivaten kaum messbare CN-Bindungslängenunterschiede. Allein bei den Goldverbindungen sind aufgrund des monodentaten Bindungsmodus die CN-Bindungen ein wenig stärker verkürzt als bei den anderen hier aufgeführten Metallverbindungen, da die Delokalisation der Elektronen etwas geringer ist als in den Chelatkomplexen.

### Übersicht über die C-E-Bindungslängen

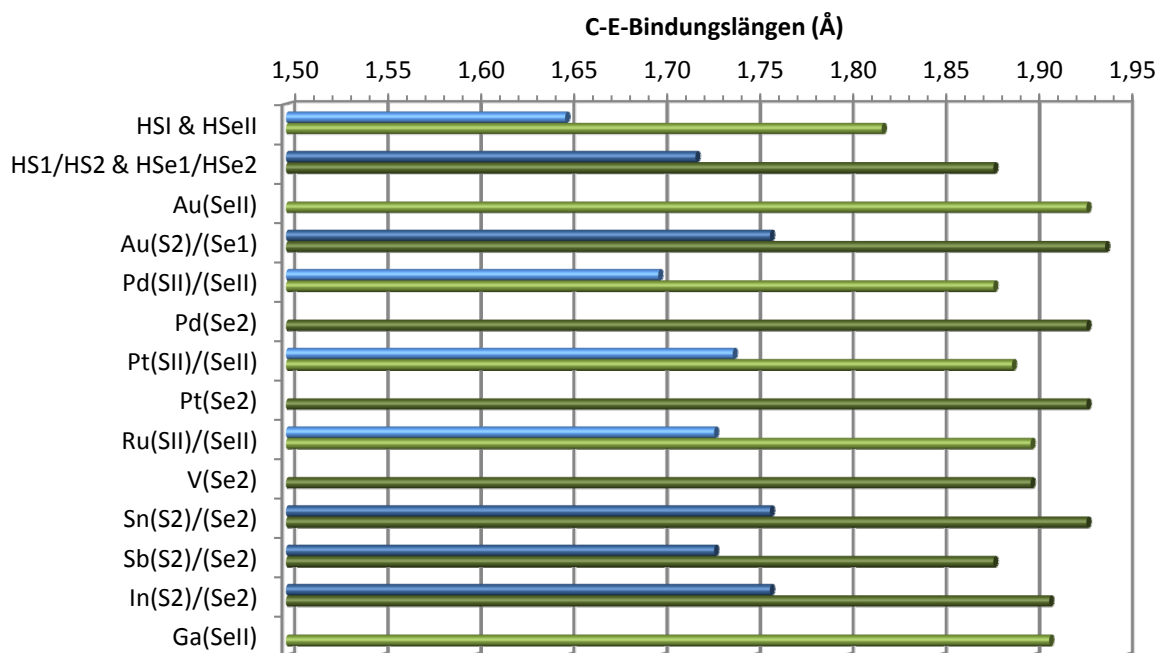


Abbildung 4.3.5. Qualitative Darstellung der C-E-Bindungslängen (Å) der Chalkogenoharnstoffe HSI, HSeII, der Chalkogenosemicarbazone HS1, HSe1, HS2<sup>[96]</sup> und HSe2<sup>[96]</sup> sowie der Übergangsmetallverbindungen [Au<sub>2</sub>(SeII)<sub>2</sub>(μ-dppf)], [Au(S2)PPh<sub>3</sub>], [Au<sub>2</sub>(Se1)<sub>2</sub>(μ-dppf)], [Pd(SeII)(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy)]<sup>+</sup>, [Pd(SeII)(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy)]<sup>+</sup>, [Pd(Se2)Cl], [Pt<sub>2</sub>(Se2)<sub>2</sub>(μ-dppe)]<sup>2+</sup>, [Pt(SeII)(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy)]<sup>+</sup>, [Pt(SeII)(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy)]<sup>+</sup>, [Ru(SeII)(PPh<sub>3</sub>)(η<sup>6</sup>-*p*-cym)]<sup>+</sup>, [Ru(SeII)(PPh<sub>3</sub>)(η<sup>6</sup>-*p*-cym)]<sup>+</sup>, [V(Se2)O<sub>2</sub>] und Hauptgruppenmetallverbindungen [Sn(S2)Cl<sub>3</sub>], [Sn(Se2)Cl<sub>3</sub>], [Sb(S2)Cl<sub>2</sub>], [Sb(Se2)Cl<sub>2</sub>], [In(S2)Br<sub>2</sub>(MeOH)], [In(Se2)Br<sub>2</sub>], [Ga(SeII)<sub>2</sub>Cl]. Die Längen der Selenverbindungen werden in grün, die der Schwefelverbindungen in blau wiedergegeben, die der Chalkogenoharnstoffe sind hell, die der Chalkogenosemicarbazone dunkel gefärbt.

Die CS oder CSe-Bindungen besitzen im Komplex vorherrschend Einfachbindungscharakter, d. h. der Bindungsabstand verlängert sich verglichen mit dem des ungebundenen

Chalkogenoamids (Abb. 4.3.5), während bei der NC(S) oder NC(Se)-Bindung die umgekehrte Tendenz hin zum Doppelbindungscharakter zu beobachten ist (Abb. 4.3.4). Diese Tatsachen passen zu den unterschiedlich starken Änderungen der partiellen Einfach- oder Doppelbindungscharaktere aufgrund der Delokalisation des Systems.

Die unterschiedlichen Dianionenradien vom Schwefel mit ca. 1.84 Å und Selen mit ca. 1.98 Å, spiegeln sich in den Bindungslängen ihrer Derivate wieder. So ist eine Differenz von etwa 0.15 bis 0.18 Å zwischen den C-E-Bindungslängen der Schwefel- und Selenverbindungen vorhanden (Abb. 4.3.5). Bei den M-E-Bindungslängen fällt dieser Unterschied mit ca. 0.09 bis 0.11 Å deutlich geringer aus, hier spielen die verschiedenen Metallatome eine Rolle (Abb. 4.3.6). Ein direkter Vergleich zwischen den Metallen ist jedoch nicht möglich, da deren unterschiedliche Oxidationszustände, Elektronegativitäten und Ionenradien zusätzlich beachtet werden müssten.

### Übersicht über die M-E-Bindungslängen

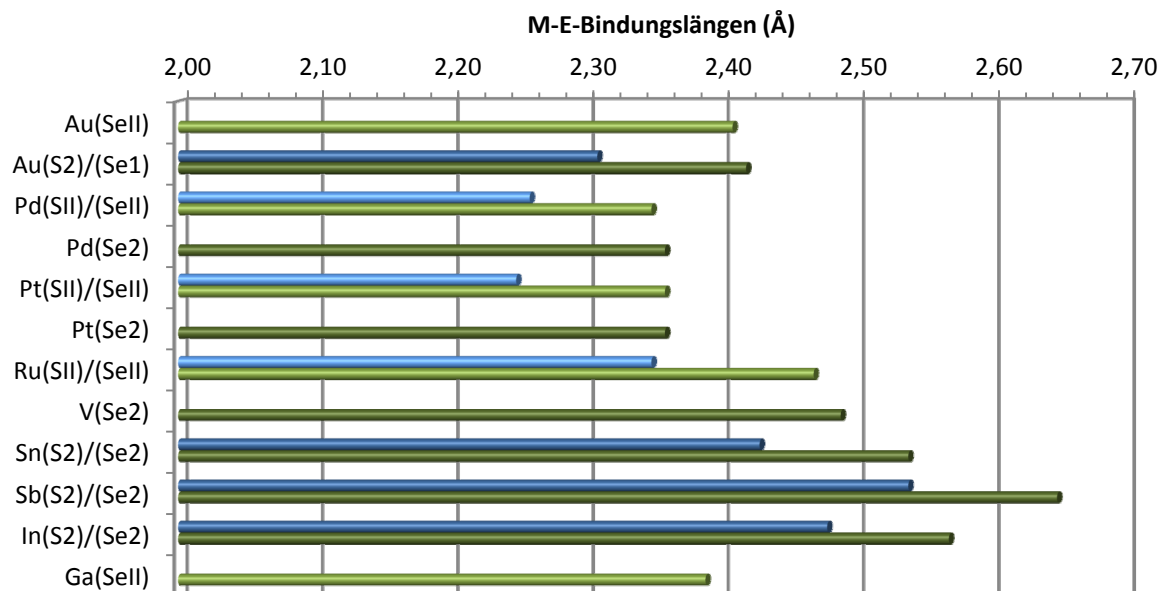


Abbildung 4.3.6. Qualitative Darstellung der M-E-Bindungslängen (Å) der Übergangsmetallkomplexe  $[\text{Au}_2(\text{SeII})_2(\mu\text{-dppf})]$ ,  $[\text{Au}(\text{S}_2)\text{PPh}_3]$ ,  $[\text{Au}_2(\text{SeI})_2(\mu\text{-dppf})]$ ,  $[\text{Pd}(\text{SII})(\text{Bu}_2\text{bipy})]^+$ ,  $[\text{Pd}(\text{SeII})(\text{Bu}_2\text{bipy})]^+$ ,  $[\text{Pd}(\text{Se}_2)\text{Cl}]$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{Se}_2)_2(\mu\text{-dppe})]^{2+}$ ,  $[\text{Pt}(\text{SII})(\text{Bu}_2\text{bipy})]^+$ ,  $[\text{Pt}(\text{SeII})(\text{Bu}_2\text{bipy})]^+$ ,  $[\text{Ru}(\text{SII})(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-p-cym})]^+$ ,  $[\text{Ru}(\text{SeII})(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-p-cym})]^+$ ,  $[\text{V}(\text{Se}_2)\text{O}_2]$  und der Hauptgruppenverbindungen  $[\text{Sn}(\text{S}_2)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Sn}(\text{Se}_2)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Sb}(\text{S}_2)\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Sb}(\text{Se}_2)\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{In}(\text{S}_2)\text{Br}_2(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{In}(\text{Se}_2)\text{Br}_2]$ ,  $[\text{Ga}(\text{SeII})_2\text{Cl}]$ . Die Längen der Selenverbindungen werden in grün, die der Schwefelverbindungen in blau wiedergegeben, die der Chalkogenoharnstoffe sind hell, die der Chalkogenosemicarbazone dunkel gefärbt.

Tendenziell zeigt sich, dass die Winkel um die Selenatome generell um ca.  $4^\circ$  enger sind als die um die Schwefelatome (Abb. 4.3.7). Ursache ist der größere Anteil an s-Atomorbitalcharakter der Hybridorbitale des Schwefels, woraus ein größerer Winkel gegenüber den Selenderivaten folgt, die stärkeren p-Atomorbitalcharakter und damit Winkel näher an  $90^\circ$  aufweisen.

## C-E-M-Winkel

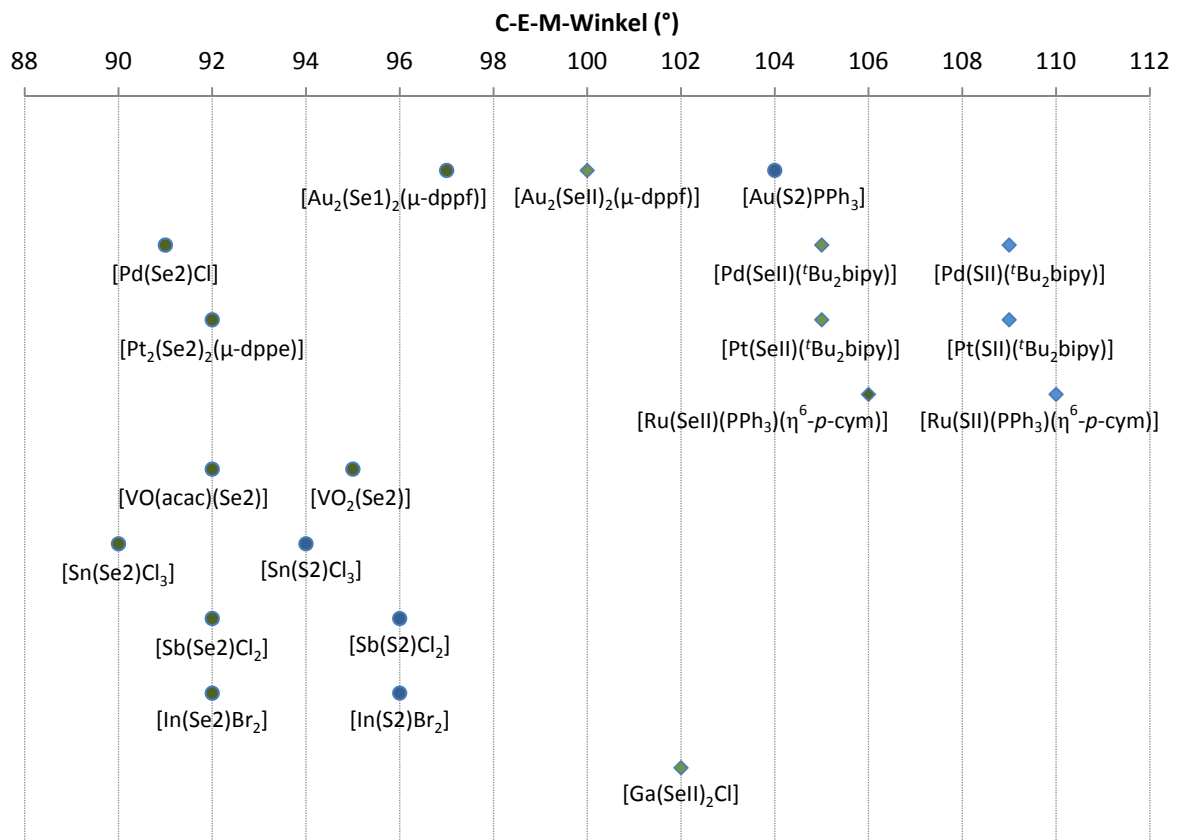


Abbildung 4.3.7. Qualitative Darstellung der C-E-M-Winkel (°) der Übergangsmetallkomplexe [Au<sub>2</sub>(SeII)<sub>2</sub>(μ-dppf)], [Au<sub>2</sub>(SeI)<sub>2</sub>(μ-dppf)], [Au(S2)PPh<sub>3</sub>], [Pd(SII)(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy)]<sup>+</sup> und [Pd(SeII)(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy)]<sup>+</sup>, [Pd(Se2)Cl], [Pt<sub>2</sub>(Se2)<sub>2</sub>(μ-dppe)]<sup>2+</sup>, [Pt(SII)(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy)]<sup>+</sup> und [Pt(SeII)(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy)]<sup>+</sup> sowie [Ru(SII)(PPh<sub>3</sub>)(η<sup>6</sup>-p-cym)]<sup>+</sup> und [Ru(SeII)(PPh<sub>3</sub>)(η<sup>6</sup>-p-cym)]<sup>+</sup>, [V(Se2)(acac)], [V(Se2)O<sub>2</sub>] und der Hauptgruppenverbindungen [Sn(S2)Cl<sub>3</sub>], [Sn(Se2)Cl<sub>3</sub>], [Sb(S2)Cl<sub>2</sub>], [Sb(Se2)Cl<sub>2</sub>], [In(S2)Br<sub>2</sub>(MeOH)], [In(Se2)Br<sub>2</sub>], [Ga(SeII)<sub>2</sub>Cl]. Die Winkel der Selenverbindungen werden in grün, die der Schwefelverbindungen in blau wiedergegeben, die der Chalkogenohalogenide sind hell, die der Chalkogenosemicarbazone dunkel gefärbt.

Interessanterweise liegen die Winkel der Chalkogenosemicarbazonatverbindungen mit Ausnahme des [Au(S2)PPh<sub>3</sub>] Komplexes deutlich unter 100°, wohingegen die der Chalkogeno-ureatverbindungen im Allgemeinen größere Werte besitzen. Dieses Phänomen könnte aufgrund der 1-, 2- bzw. 3-fachen Bindungsmodi der Liganden an die Metalle und die daraus resultierenden sterischen Effekte entstehen. Bei monodentaten Liganden, wie in den Goldkomplexen, ist die Bindung über das Chalkogenatom sehr flexibel, bei di- und tridentaten Liganden werden die Möglichkeiten, an das Metallatom zu koordinieren, geringer. Desweiteren spielt die Koordination des Zentralatoms eine Rolle (Abb. 4.3.8), ob z. B. linear wie beim Gold, quadratisch-planar wie bei Palladium und Platin oder oktaedrisch wie beim Zinn.

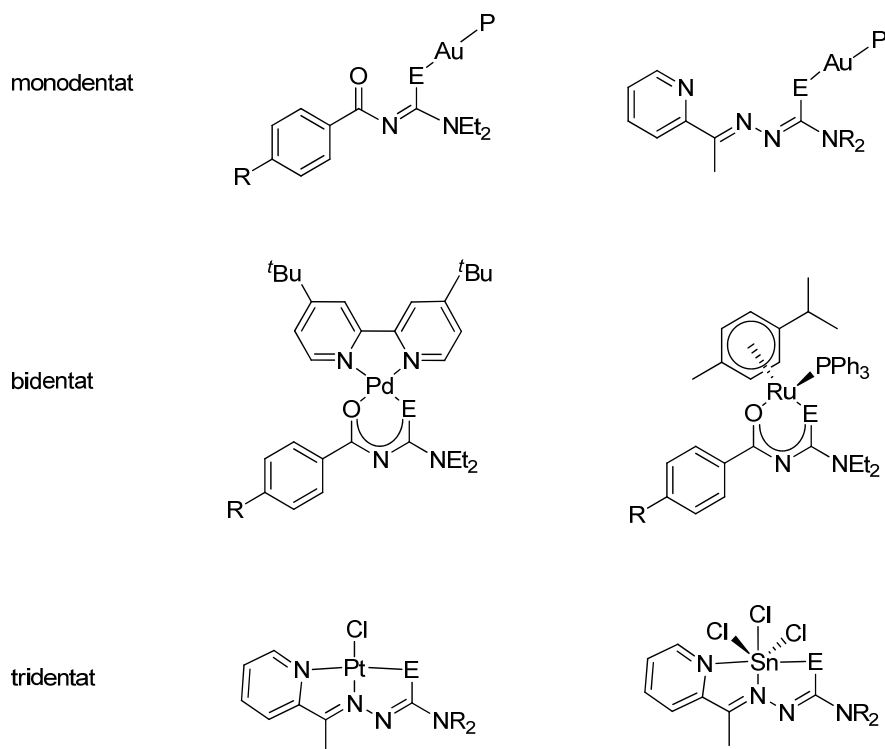


Abbildung 4.3.8. Die Zähigkeit der Liganden und Sterik verschiedener CEM-Winkel exemplarisch dargestellt an einigen Metallverbindungen.

Unter den Palladium-, Platin-, Ruthenium- und Goldchalkogenoureatokomplexen sowie zwischen den Gold-, Palladium-, Antimon-, Bismut-, Indium-, und Zinnchalkogenosemicarbazonat-spezies werden die erwarteten Analogien zwischen Schwefel- und Selenderivaten beobachtet, u. a. bezüglich  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen bestimmter Signale sowie Bindungsabständen und -winkeln.

#### 4.4 Die biologische Aktivität ausgewählter Chalkogenoamidkomplexe

An der Medizinischen Universität Wien konnte von Prof. Chiba gezeigt werden, dass Goldtriphenylphosphankomplexe mit Chalkogenosemicarbazonatoliganden in vitro Aktivität gegen den Malariaerreger *Plasmodium falciparum* zeigen. Im Fall des Komplexes  $[\text{Au}(\text{S}2)(\text{PPh}_3)]$  liegt diese im Wirksamkeitsbereich der Referenzsubstanz Chloroquin. Die Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass die Schwefelderivate verglichen mit deren Selenanaloga wirksamer sind, da sie in Lösung stabiler sind.

Von Prof. Dr. Paschke und seinen Mitarbeitern (An-Institut der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, BioSolutions Halle GmbH) wurde entdeckt, dass die Verbindung  $\text{HSe}_2$  und die verschiedenen Zinnkomplexen in 1000fach geringerer Konzentration die  $\text{IC}_{50}$ -Werte der Vergleichssubstanz Cisplatin erreichen. Ihre starke biologische Aktivität ist nicht auf die

Toxizität des Zinns sondern auf ein spezifisches Eingreifen dieser Derivate in den Apoptosezyklus zurückzuführen.

Kooperationspartnerin Privatdozentin Dr. Brigitte Kircher von der Medizinischen Universität Innsbruck fand heraus, dass Gold-, Ruthenium- und Palladiumkomplexe mit Seleno- und Thioureatoliganden in vitro gegen Zelllinien von Brustkrebs-, Ovarialkarzinomen und Leukämie wirken. In den meisten Fällen erwiesen sich die Ruthenium- und Palladiumseleno-ureatokomplexe als aktivste Spezies, derzeit werden Wirkmechanismen dieser Verbindungen erforscht.

## 4.5 *Ausblick*

Es zeigt sich, dass auf Grundlage dieser Chalkogenoamidkomplexe tatsächlich Verbindungen mit interessanten in vitro Aktivitäten erhalten werden. Die Resultate lassen darauf hoffen, dass auf diesem Gebiet die Forschung weiter vorangetrieben wird.

Dazu gehört auch die Optimierung der Synthesen, insbesondere die der Platinkomplexe. Interessant wäre es, das Verhalten der Vanadium(V)verbindung genauer zu durchleuchten, u. a. ihre Reaktion mit Sauerstoff aus der Luft oder einer Peroxidquelle. Die nähere Untersuchung der Phenylzinnverbindung und die Salzbildung des Methylderivates sind weitere Untersuchungen wert.

Die Studien der Komplexe mit Organoselenverbindungen können auf andere Metalle des Periodensystems ausgedehnt werden. So sind Organoselenverbindungen als Liganden von Seltenerdmetallen extrem selten. Auf diese Weise wäre die Erweiterung der Kenntnisse über die Eigenschaften von Selenverbindungen mit Chalkogenoamideinheiten in Komplexen im Vergleich zu ihren Schwefelanaloga möglich.



## 5 *Experimentelles*

### 5.1 *Arbeitstechniken und Chemikalien*

Zur Synthese unter Schutzgas wurde die Schlenkmethode mit ausgeheizten Glasgeräten und Stickstoffgas eingesetzt. Das Stickstoffgas wurde zur Trocknung durch Blaugel geführt. Wenn unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet wurde, ist dies in den Synthesevorschriften vermerkt.

Die verwendeten Chemikalien und Lösemittel (HPLC Qualität) wurden von den Firmen Acros, Alfa Aesar, Merck oder Sigma Aldrich erworben und, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Selenpulver (Reinheitsgrad 99.5%) wurde von der Retorte GmbH gespendet. KSeCN wurde, wie in der Literatur<sup>[74]</sup> beschrieben, aus elementarem Selen und KCN hergestellt.

Die Phosphangoldchloride vom Typ [AuClP] (P: PPh<sub>3</sub>, P(*o*-tol)<sub>3</sub>, P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>, PTA) und [Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(P-P)] (P-P:  $\mu$ -dppm,  $\mu$ -dppe,  $\mu$ -dppee,  $\mu$ -dppp,  $\mu$ -dppb und  $\mu$ -dppf) wurden nach Literatur<sup>[136]</sup> durch einstündiges Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss einer Dichlormethanolösung des [AuCl(tht)]<sup>[311]</sup> mit äquivalenten Mengen des Monophosphans oder einem halben Äquivalent des entsprechenden Diphosphans gewonnen.

Die Palladiumausgangsmaterialien vom Typ [PdCl<sub>2</sub>L] (mit L: (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy, 1,10-phen, 4,7-Me<sub>2</sub>-1,10-phen) wurden durch Rühren äquimolarer Mengen [Pd(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und der entsprechenden organischen Verbindung in Dichlormethan bei Raumtemperatur synthetisiert. Die Benzonitrilkomplexe und [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] wurden nach einer allgemeinen Vorschrift<sup>[312]</sup> hergestellt. Die Synthese der eingesetzten Bis(diphenylphosphino)ethanpalladiumkomplexe erfolgte ebenfalls in Anlehnung an die Literatur.<sup>[313]</sup>

Die Platinausgangsmaterialien wurden in Anlehnung an Hartley<sup>[312]</sup> hergestellt, indem K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] und die organische Verbindung, ein Bipyridin-, Phenanthrolin- oder Bis(diphenylphosphino)ethanplatinderivat, in Wasser vorgelegt und mit Salzsäure angesäuert wurde. Nach einer Stunde Refluxieren kann das Präzipitat abfiltriert und gewaschen werden.

Die Rutheniumverbindung [Ru(*p*-cymol)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> wurde nach Literaturvorschrift<sup>[328]</sup> synthetisiert.

### 5.2 *Analytik und Spektroskopie*

#### 5.2.1 *Kernresonanzspektroskopie (NMR)*

Die NMR-Spektren wurden auf den Geräten ARX-250 (250 MHz), Bruker Avance ARX-400 (400 MHz) bzw. Bruker Avance III 600 (600 MHz) Spektrometer der Firma Bruker bei 300 K

gemessen, insofern nicht anders angegeben. Die chemischen Verschiebungen wurden in  $\delta$ -Werten, bezogen auf das jeweils verwendete Lösungsmittel als interner Standard, in ppm angegeben. Als Referenz für die chemische Verschiebung wurden  $\text{SiMe}_4$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ),  $\text{SnMe}_4$  ( $^{119}\text{Sn}$ ),  $\text{VOCl}_3$  ( $^{51}\text{V}$ ),  $\text{KSeCN}$  bzw.  $\text{Me}_2\text{Se}$  ( $^{77}\text{Se}$ ) verwendet. Auf  $\text{KSeCN}$  referenzierte Werte sind bereits auf  $\text{Me}_2\text{Se}$  als Referenz umgerechnet. Die Signalmultiplizität ist durch die Symbole s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quin (Quintett) und m (Multipllett) angegeben. Die Kopplungskonstanten  $J$  wurden in Hz (Hertz) angegeben. In den Abbildungen 6.4.1 und 6.5.1 wird die Nummerierung der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome einiger Moleküle veranschaulicht.

### 5.2.2 *Schwingungsspektroskopie*

#### *Infrarotspektroskopie (IR)*

Alle IR Spektren wurden mit einem Tensor 27 FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Die Proben wurden in Form eines KBr Presslings aufgenommen.

#### *Far-Infrarotspektroskopie (Far-IR)*

Für die Spektrenaufnahme wurde ein Bruker IFS 66v FT Spektrometer genutzt, von den Proben wurden RbI Presslinge eingesetzt.

Die Signalbeschreibung erfolgt in beiden Spektren durch die Symbole s (strong), m (middle), w (weak), br (broad).

### 5.2.3 *Elementaranalyse*

Mit dem Mikroelementar Analysator Vario El II (CHNS) wurden die Elementaranalysen durch die Abteilung der Analytischen Chemie der Bergischen Universität Wuppertal gemessen. Die Elementaranalysen der Bismut- und Indiumkomplexe wurden von Elementar Applicationlab Hanau, mit einem varioMICRO CHNS gemessen.

### 5.2.4 *Thermogravimetrische und Differenzialthermoanalysen (TGA und DSC)*

Die DSC und TGA-Experimente wurden mit den Instrumenten Netzsch 24 und einem Netzsch-STA 409c durchgeführt.

### 5.2.5 *$^{119}\text{Sn}$ -Mößbauerspektroskopie*

Für die  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen stand eine  $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$  Quelle zur Verfügung. Die Proben wurden in ein dünnwandiges Plexiglasbehältnis mit einer Dicke



von ca. 10 mg Sn/cm<sup>2</sup> eingefüllt. Eine Palladiumfolie von 0.05 mm Dicke wurde zur Reduzierung der Zinn K Röntgenstrahlen, welche gleichzeitig aus der Quelle emittiert werden, eingesetzt. Gemessen wurde mit der gewöhnlichen Transmissionsgeometrie bei 78 K. Die Spektren wurden von Prof. Dr. Rainer Pöttgens Mitarbeiter Thomas Lange an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster aufgenommen.

### 5.2.6 Massenspektrometrie (MS)

Die Massenspektren wurden mit einem Bruker Daltonics MicroTOF Spektrometer im positiven oder negativen Modus mit hochaufgelöster Elektrosprayionisation Massenspektrometrie aufgenommen, die Verbindungen wurden dazu in Acetonitril gelöst.

### 5.2.7 Röntgenkristallographie

Die Röntgenbeugungsanalyse wurde bei tiefen Temperaturen mit einem Oxford Diffraction Gemini E Ultra Diffraktometer [Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )], ausgestattet mit einem EOS CCD Flächendetektor und einem Vier-Kreis-Kappa-Goniometer, durchgeführt. Datenintegration, Skalierung und empirische Absorptionkorrektur wurden mit dem Programm CrysAlis Pro<sup>[314]</sup> vorgenommen. Die Strukturlösung erfolgte mit Patterson oder Direkten Methoden und wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  verfeinert. Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatomlagen wurden aus der Geometrie der Umgebung berechnet und bei jedem Verfeinerungszyklus neu angepasst. Alle Berechnungen wurden mit dem Programm Olex2<sup>[315]</sup> ausgeführt.

Die Einkristallstrukturanalysen der Verbindungen HS1, [Au<sub>2</sub>(SeI)<sub>2</sub>( $\mu$ -dppf)] und [Au<sub>2</sub>(SeII)<sub>2</sub>( $\mu$ -dppf)] wurden durch Prof. Dr. Christian W. Lehmann bzw. Jörg Rust am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr gemessen. Röntgenbeugungsdaten wurden bei 100 K auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer [Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )] ausgestattet mit einer rotierenden Anode (Nonius FR591) zur Erzeugung der Röntgenstrahlung und einem Graphitmonochromator gesammelt. Datensammlung und -integration wurde mit einem *Collect*-Programmpaket kontrolliert.<sup>[316]</sup> Skalierung und Absorptionkorrektur wurden mit SADABS durchgeführt.<sup>[317]</sup> Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten-Methoden und wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  verfeinert. Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden an idealisierte Positionen platziert und verfeinert. Alle Berechnungen wurden mit dem Programm Olex2 ausgeführt.<sup>[315]</sup> Die kristallographischen Daten finden sich im Anschluss an die Versuchsvorschriften (Kapitel 7).

### **5.2.8 Messungen der magnetischen Suszeptibilität – SQUID und EPR-Spektroskopie**

SQUID und EPR-Messungen erfolgten durch Dr. Eckhardt Bill vom Max-Planck-Institut in Mülheim an der Ruhr.

Die magnetische Suszeptibilität der Verbindung [VO(acac)(Se<sub>2</sub>)] wurde an einer Pulverprobe in einem Temperaturbereich von 2 K bis 300 K unter Nutzung eines SQUID Suszeptometers mit einer Feldstärke von 1.0 T (MPMS-7, Quantum Design, kalibriert mit einer Palladium-Standardreferenzprobe, Fehler < 2%) gemessen. Der diamagnetische Beitrag der Probe wurde mit Hilfe von Pascal'schen Konstanten<sup>[318,319]</sup> von den experimentellen Daten abgezogen, ebenso wie der Beitrag vom temperaturunabhängigen Paramagnetismus.

X-Band EPR Spektren wurden mit einem Bruker ELEXSYS E500 Spektrometer aufgenommen. Die Probe wurde als Lösung in Dichlormethan bei 9.42 GHz (X-Band) und 300 K gemessen.

## **5.3 Biologische Studien**

### **5.3.1 Wirksamkeit von Goldphosphankomplexen gegen Malaria**

Die Goldchalkogenosemicarbazonatokomplexe wurden am Parasitenstamm 3D7 (*Plasmodium falciparum*) mit dem HRP2-Test (Histidin-reiches Protein II) in Verbindung mit einem enzymgekoppelter Immunadsorptionstest ELISA von Deepa Ganesh aus der Gruppe von Prof. Dr. Peter Chiba, Institut für Medizinische Chemie der Medizinischen Universität Wien, untersucht. Der Chloroquin-sensible Zellstamm 3D7 wurde von ATCC (Manassas, VA, US) bezogen. Nähere Angaben über Durchführung,<sup>[320]</sup> Theorie,<sup>[321]</sup> Auswertung<sup>[322]</sup> und Anwendungen<sup>[323]</sup> hinter diesen Tests finden sich in verschiedenen Veröffentlichungen.

### **5.3.2 Wirksamkeit von Zinnkomplexen gegen Tumore**

Die biologische Aktivität von Zinnchalkogenosemicarbazonatokomplexen [Sn(Se<sub>2</sub>)Me<sub>2</sub>Cl], [Sn(Se<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>] und [Sn(S<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>] sowie am Selenosemicarbazon HSe<sub>2</sub> und der Vergleichssubstanz Cisplatin wurde von Dr. Reinhard Paschke, Dr. Goran N. Kaluđerović, Harish Kommera, An-Institut der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (BioSolutions Halle GmbH) an verschiedenen Zelllinien durch Sulforhodamin-B (SRB) Assays (Sigma Aldrich) kolorimetrisch analysiert.<sup>[324]</sup> Die Zelllinien A235 (Kopf- und Nackenkarzinom), DLD-1 (Darmkarzinom) und A549 (Lungenkarzinom) wurden von Dr. Thomas Müller, Fachbereich für Hämatologie und Onkologie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale) für Tests zur Verfügung gestellt.

### 5.3.3 *Wirksamkeit von Gold-, Palladium- und Rutheniumkomplexen gegen Tumore*

Die Gold-, Ruthenium- und Palladiumkomplexe von nitrosubstituierten Thio- und Seleno-ureaten sowie die ungebundenen Chalkogenoharnstoffe wurden durch Priv.-Doz. Dr. Brigitte Kircher und ihre Mitarbeiter in der Abteilung Hämatologie und Onkologie der Medizinischen Universität Innsbruck untersucht.

Die Zelllinien der akuten myeloischen Leukämie HL-60, der chronischen myeloischen K-562 und der akuten lymphatischen Leukämie SUP-B15 wurden von der DSMZ (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen, Braunschweig) bezogen. Die Mammakarzinomzelllinien MCF-7 (positiver Östrogenrezeptor) und MDA-MB231 (negativer Östrogenrezeptor) wurden freundlicherweise vom Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin zur Verfügung gestellt und die Ovarialkarzinomzelllinie A2780 vom Department der Gynäkologie der Medizinischen Universität Innsbruck. Viabilität, Proliferation und Apoptose der Zelllinien wurden quantitativ analysiert.

Die Vitalität wird mittels modifiziertem MTT (3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyl-tetrazoliumbromid)-Test (EZ4U Kit; Biomedica, Wien, Österreich) gemessen. Die zelluläre Proliferation wird über die  $H^3$ -Thymidin-Aufnahme analysiert, die Apoptose über die Formierung doppelsträngiger DNA in einem ELISA-Test (ssDNA Apoptose Kit; Chemicon International, Hofheim, Deutschland).<sup>[325-327]</sup>

## 5.4 *Synthesevorschriften und charakteristische Daten der Selen- und Thioharnstoffderivate*

### 5.4.1 *Benennung einiger <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale der Thio- und Selenharnstoffderivate*

Die Nummerierung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale erfolgt wie in Abbildung 5.4.1 dargestellt.

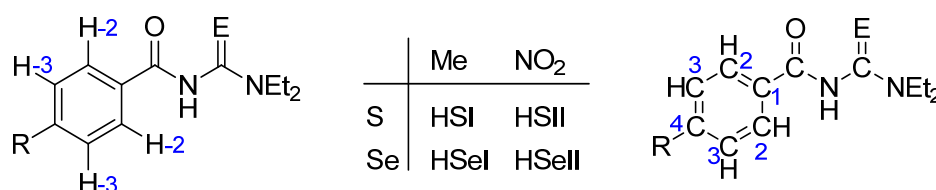


Abbildung 5.4.1. Illustration der Protonen- bzw. Kohlenstoffatombenennung in den Molekülstrukturen der Chalkogenharnstoffe und ihrer Derivate.

### 5.4.2 *Nitrosubstituierter N,N-Diethyl-N'-benzoylselenoharnstoff*

HSI, HSII<sup>[101,103]</sup> und HSeI<sup>[100]</sup> wie in der Literatur beschrieben synthetisiert.

**HSeII** Zu einer Suspension aus KSeCN (2.88 g, 20 mmol) und 0.28 mL PEG-400 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) wurde eine Lösung aus 4-Nitrobenzoylchlorid (3.71 g, 20 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) hinzugefügt. Nach ca. 15 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde Et<sub>2</sub>NH (2.07 mL, 20 mmol) zugetropft und die Mischung für eine Stunde lichtgeschützt gerührt. Die orangefarbene Mischung wurde filtriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in Ethanol umkristallisiert: 2.29 g (35%) orange Kristalle.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.33 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.41 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.60 (br. s, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.14 (br. s, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.03 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-2), 8.32 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-3), 8.65 (br. s, 1H, NH) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.9 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 48.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 51.4 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 124.1 (C-3), 129.1 (C-2), 137.9 (C-1), 150.4 (C-4), 160.4 (C=O), 179.8 (C=Se) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 502 ppm. IR (KBr Pressling) ν: 1347 (*s*, NO<sub>2</sub>), 1526 (*s*, NO<sub>2</sub>), 1649 (*s*, C=O Amidoharnstoff), 2933 (*w*, C<sub>sp3</sub>-H), 2975 (*w*, C<sub>sp3</sub>-H), 3055 (*w*, C<sub>sp2</sub>-H), 3289 (*m*, N-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Se (328.23 g/mol): C 43.91, H 4.61, N 12.80; gefunden C 43.22, H 4.49, N 13.02. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch langsames Verdampfen einer gesättigten Ethanolösung des Komplexes erhalten werden.

### 5.4.3 Goldkomplexe der Thio- und Selenoureate

Zu einer methanolischen Lösung (10 mL) des entsprechenden Thio- bzw. Selenoharnstoffs (HSI, HSII, HSeI oder HSeII) wird Natriummethoxid (1.1 Äquivalente) gegeben. Nachdem die Mischung 15 Minuten gerührt hat, wird das feste Phosphangoldchlorid (0.9 Äquivalente) hinzugefügt. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht unter Lichtausschluss gerührt.

Zwei Aufreinigungsmethoden wurden genutzt:

A) War eine Suspension mit viel Feststoff entstanden, so wurde dieser abfiltriert und mit kleinen Mengen Methanol, destilliertem Wasser und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

B) War eine Suspension mit wenig Feststoff oder eine Lösung vorhanden, so wurde das Lösemittel im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan gelöst und durch Celite filtriert. Nach Einengen der Lösung wurde das Produkt mit einem geeigneten Lösemittel wie Diethylether, Hexan oder Pentan gefällt. Das Präzipitat wurde abfiltriert, mit wenig Lösemittel gewaschen und an der Luft getrocknet.

**[Au(SI)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: farbloser Feststoff. Ausbeute: 0.039 g (54%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.28 (m, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.74 (br. s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.82 (br. s, 2H, H-2), 7.34-7.37 (m, 12H, *o*-PPh<sub>3</sub>, *m*-PPh<sub>3</sub>), 7.44 (m, 3H, *p*-PPh<sub>3</sub>), 7.73 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 38.0 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 45.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 128.2 (C-2), 128.9 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 11.6 Hz, *m*-PPh<sub>3</sub>), 129.4 (d, *J*<sub>P-C</sub> = 57.6 Hz, *i*-PPh<sub>3</sub>), 129.5 (C-3), 131.3 (*p*-PPh<sub>3</sub>), 134.2 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 13.9 Hz, *o*-PPh<sub>3</sub>), 135.8 (C-1), 134.0 (C-4), 170.0 (C=O), 172.2 (C-S) ppm. IR (KBr Pressling) ν: 1600 (m, C=O), 2928 (w, C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H), 2972 (w, C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H), 3051 (w, C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>AuOPS (708.60 g/mol): C 52.54, H 4.55, N 3.95, S 4.53; gefunden: C 52.05, H 4.18, N 3.84, S 3.81.

**[Au(SI)P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: farbloser Feststoff. Ausbeute: 0.044 g (62%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.25 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.46 (s, 9H, CH<sub>3</sub> P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 3.72 (q, *J* = 6.0 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.75 (d, *J* = 8.00 Hz, 2H, H-3), 6.82 (m, 3H, H-6' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.11 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, H-5' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.25 (m, 3H, H-3' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.40 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, H-4' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.64 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-2) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.4 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 23.1 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 11.1 Hz, CH<sub>3</sub> P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 45.5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 125.7 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 56.0 Hz, C-1' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 126.3 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 9.9 Hz, C-5' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 127.9 (C-3), 129.1 (C-2), 131.3 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 2.2 Hz, C-4' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 132.1 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 8.7 Hz, C-3' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 133.5 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 9.3 Hz, C-6' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 136.0 (C-1), 139.4 (C-4), 143.3 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 12.4 Hz, C-2' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 171.1 (C=O), 171.7 (C-

S) ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1605 (m, C=O), 2929 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 2967 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 3056 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>AuOPS (750.68 g/mol): C 54.40, H 5.10, N 3.73, S 4.27; gefunden: C 53.25, H 5.57, N 3.56, S 4.03.

**Au(SI)P(*p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]** Aufarbeitungsmethode B: gewaschen mit Hexan: hellgelber Feststoff. Ausbeute: 0.032 g (47%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.27 (s, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.76 (br. s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.81 (s, 9H, OCH<sub>3</sub>), 6.85 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 8H, H-3, H-3' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 7.26 (m, 6H, H-2' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 7.75 (br. s, 2H, H-2) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 34.4 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>), 45.7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 55.3 (OCH<sub>3</sub>), 114.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 12.8 Hz, C-3' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 121.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 63.3 Hz, C-1' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 128.2 (C-3), 129.5 (C-2), 133.9 (C-1), 135.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 15.4 Hz, C-2' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 139.9 (C-4), 161.9 (C-4' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 171.2 (C=O), 171.7 (C-S) ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1594 (s, C=O), 2929 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 2967 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 3061 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>.

**[Au(SI)(PTA)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.060 g (39%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.24 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.68 (br. s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.93 (s, 6H, PCH<sub>2</sub>N), 4.39 (ABquart,  $J$  = 13.0 Hz, 6H, NCH<sub>2</sub>N), 7.25 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2H, H-2), 7.97 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 2H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = - 50.8 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 45.8 (br. s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 51.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 19.9 Hz, PCH<sub>2</sub>N), 72.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 7.8 Hz, NCH<sub>2</sub>N), 128.7 (C-2), 129.5 (C-3), 135.8 (C-1), 140.9 (C-4), 170.5 (C=O), 172.3 (C-S) ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1599 (s, C=O), 2931 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 2969 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 3054 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>AuOPS (603.47 g/mol): C 37.82, H 4.84, N 11.61, S 5.31; gefunden: C 37.88, H 4.12, N 11.49, S 5.13.

**[Au<sub>2</sub>(SI)<sub>2</sub>( $\mu$ -dppm)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: farbloser Feststoff. Ausbeute: 0.106 g (71%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.30 (br. s, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.19 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.22 (ABX-t, 2H, PCH<sub>2</sub>), 3.77 (br. s, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.81 (br. s, 4H, H-2), 7.21 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 8H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.34 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 4H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.45 (m, 8H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.69 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 4H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 28.9 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>), 28.1 (t, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 28.1 Hz, PCH<sub>2</sub>P), 46.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 128.2 (C-2), 128.3 (m, *i*-PPh<sub>2</sub>), 128.9 (ABX-t, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.2 (C-3), 131.5 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.4 (ABX-t, *o*-PPh<sub>2</sub>), 134.7 (C-1), 139.9 (C-4), 169.4 (C=O), 174.1 (C-S) ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1592 (m, C=O), 2929 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 2971 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 3052 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>51</sub>H<sub>56</sub>N<sub>4</sub>Au<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (1277.03 g/mol): C 47.97, H 4.2, N 4.39, S 5.02; gefunden: C 46.98, H 4.67, N 4.17, S 4.54.

**[Au<sub>2</sub>(SI)<sub>2</sub>( $\mu$ -dppe)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.135 g (90%). <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.33 (br. s, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.29 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.71 (s, 4H, PCH<sub>2</sub>), 3.79 (br. s, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.88 (s, 4H, H-3), 7.37 (s, 8H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.46 (s, 4H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.62 (s, 8H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.75 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 4H, H-2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 36.4$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.2$  (br. s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ), 23.6 ( $\text{PCH}_2$ ), 45.5 (br. s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 128.5 (C-3), 129.3 (*m*- $\text{PPh}_2$ ), 129.4 (C-2), 131.8 (*p*- $\text{PPh}_2$ ), 133.5 (*o*- $\text{PPh}_2$ ), 135.6 (C-1), 140.5 (C-4), 168.8 (C=O), 172.5 (C-S) ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1595 (s, C=O), 2929 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 2971 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 3052 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Elementaranalyse, berechnet (%) für  $\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{Au}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$  (1291.05 g/mol): C 48.38, H 4.53, N 4.34, S 4.97; gefunden: C 48.12, H 4.54, N 4.17, S 4.79.

**[ $\text{Au}_2(\text{SI})_2(\mu\text{-dppee})$ ]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.127 g (85%).  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.30$  (br. s, 12H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.23 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.76 (br. s, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 6.80 (m, 6H, H-2, PCH), 7.28 (m, 8H, *m*- $\text{PPh}_2$ ), 7.37 (m, 8H, *o*- $\text{PPh}_2$ ), 7.40 (m, 4H, *p*- $\text{PPh}_2$ ), 7.74 (d,  $J = 7.5$  Hz, 4H, H-3) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.2$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.5$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 21.3 ( $\text{CH}_3$ ), 45.6 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 127.9 (C-2), 129.1 (ABX-t, *m*- $\text{PPh}_2$ ), 129.5 (m, *i*- $\text{PPh}_2$ ), 129.7 (C-3), 131.4 (*p*- $\text{PPh}_2$ ), 133.6 (ABX-t, *o*- $\text{PPh}_2$ ), 136.3 (C-1), 139.5 (C-4), 140.1 (m,  $\text{PCH}_2$ ), 170.8 (C=O), 171.6 (C-S) ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1601 (s, C=O), 2928 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 2971 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 3052 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Elementaranalyse, berechnet (%) für  $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{Au}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$  (1289.04 g/mol): C 48.45, H 4.38, N 4.35, S 4.98; gefunden: C 47.71, H 4.92, N 4.16, S 4.66.

**[ $\text{Au}_2(\text{SI})_2(\mu\text{-dppee})$ ]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Pentan: farbloser Feststoff. Ausbeute: 0.025 g (34%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.29$  (s, 12H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.64 (br. s, 2H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.27 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.42 (br. s, 4H,  $\text{PCH}_2$ ), 3.75 (br. s, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 6.96 (br. s, 4H, H-3), 7.34 (m, 8H, *m*- $\text{PPh}_2$ ), 7.50 (m, 4H, *p*- $\text{PPh}_2$ ), 7.78 (m, 8H, *o*- $\text{PPh}_2$ ), 7.79 (d,  $J = 7.1$  Hz, 4H, H-2) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 32.1$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.2$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 19.6 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ), 27.8 (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 34.5$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 12.5$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 45.9 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 127.2 (C-3), 128.7 (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 11.5$  Hz, *m*- $\text{PPh}_2$ ), 129.0 (C-2), 129.4 (*p*- $\text{PPh}_2$ ), 133.3 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 13.4$  Hz, *o*- $\text{PPh}_2$ ) ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1592 (m, C=O), 2929 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 2972 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 3054 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**[ $\text{Au}_2(\text{SI})_2(\mu\text{-dppb})$ ]** Aufarbeitungsmethode A: farbloser Feststoff. Ausbeute: 0.094 g (59%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.28$  (br. s, 12H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.54 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.05 (s, 4H,  $\text{PCH}_2$ ), 2.22 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.74 (br. s, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 6.84 (d,  $J = 5.9$  Hz, 4H, H-2), 7.37 (m, 8H, *m*- $\text{PPh}_2$ ), 7.43 (m, 4H, *p*- $\text{PPh}_2$ ), 7.50 (m, 8H, *o*- $\text{PPh}_2$ ), 7.77 (d,  $J = 7.6$  Hz, 4H, H-3) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 34.5$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.2$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 21.3 ( $\text{CH}_3$ ), 26.6 (dd,  $^2J_{\text{P-C}} = 19.0$  Hz,  $^3J_{\text{P-C}} = 4.5$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2$ ), 27.5 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 34.7$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 45.7 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 128.3 (C-2), 129.0 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 11.6$  Hz, *m*- $\text{PPh}_2$ ), 129.8 (C-3), 129.9 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 54.9$  Hz, *i*- $\text{PPh}_2$ ), 131.3 (*p*- $\text{PPh}_2$ ), 133.2 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 13.5$  Hz, *o*- $\text{PPh}_2$ ), 136.0 (C-1), 140.2 (C-4) ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1591 (m, C=O), 2928 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 2971 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 3053 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Elementaranalyse, berechnet (%) für  $\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{Au}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$  (1319.11 g/mol): C 49.17, H 4.74, N 4.25, S 4.86; gefunden: C 48.75, H 4.80, N 4.68, S 5.26.

**[Au<sub>2</sub>(SI)<sub>2</sub>(μ-dppf)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.080 g (56%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.27 (br. s, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.74 (br. s, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.09 (s, 4H, H-2' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.64 (s, 4H, H-3' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.95 (br. s, 4H, H-3), 7.36 (m, 20H, PPh<sub>2</sub>), 7.80 (br. s, 4H, H-2) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 32.6 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.2 (CH<sub>3</sub>), 45.7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 71.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 66.5 Hz, C-1' PC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>), 74.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13.2 Hz, C-2' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 75.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 7.8 Hz, C-3' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 128.2 (C-2), 128.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.4 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.3 (C-3), 130.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 68.4 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 131.0 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13.9 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 135.3 (C-1), 140.4 (C-4), 168.0 (C=O), 171.3 (C-S) ppm. IR (KBr Pressling) ν: 1591 (m, C=O), 2928 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 2971 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 3053 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>60</sub>H<sub>62</sub>N<sub>4</sub>Au<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (1447.02 g/mol): C 49.80, H 4.32, N 3.87, S 4.43; gefunden: C 49.70, H 4.33, N 3.95, S 4.09.

**[Au(SII)(PPh<sub>3</sub>)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.064 g (86%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.26 (br. s, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.68 (br. s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.31 (m, 6H, *o*-PPh<sub>3</sub>), 7.31 (m, 6H, *m*-PPh<sub>3</sub>), 7.45 (m, 3H, *p*-PPh<sub>3</sub>), 7.79 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H-2), 7.93 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 37.5 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 46.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 46.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 122.5 (C-2), 128.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 57.8 Hz, *i*-PPh<sub>3</sub>), 129.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.6 Hz, *m*-PPh<sub>3</sub>), 129.8 (C-3), 131.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 2.4 Hz, *p*-PPh<sub>3</sub>), 134.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13.9 Hz, *o*-PPh<sub>3</sub>), 144.6 (C-1), 148.4 (C-4), 167.3 (C=O), 177.5 (C-S) ppm. IR (KBr Pressling) ν: 1342 (s, NO<sub>2</sub>), 1516 (s, NO<sub>2</sub>), 1568 (s, C=O), 2929 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 2966 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 3050 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>AuO<sub>3</sub>PS (739.57 g/mol): C 48.72, H 3.95, N 5.68, S 4.34; gefunden: C 48.28, H 4.35, N 5.89, S 4.31.

**[Au(SII)P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: farbloser Feststoff. Ausbeute: 0.0174 g (24%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.27 (br. s, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.46 (s, 9H, CH<sub>3</sub> P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 3.65 (br. s, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.81 (br. s, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.78 (m, 3H, H-6' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.11 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, H-5' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.24 (m, 3H, H-3' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.40 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, H-4' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.79 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-2), 7.89 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.6 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 23.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.1 Hz, CH<sub>3</sub> P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 46.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 122.4 (C-2), 125.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 54.9 Hz, C-1' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 126.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 10.0 Hz, C-5' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 129.5 (C-3), 131.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 2.2 Hz, H-4' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 132.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 8.8 Hz, C-3' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 133.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 9.3 Hz, C-6' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 143.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 12.4 Hz, C-2' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 144.9 (C-1), 148.3 (C-4), 166.5 (C=O), 178.2 (C-S) ppm. IR (KBr Pressling) ν: 1341 (s, NO<sub>2</sub>), 1517 (s, NO<sub>2</sub>), 1575 (s, C=O), 2932 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 2973 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 3059 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>33</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>AuO<sub>3</sub>PS·0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (824.12 g/mol): C 48.82, H 4.40, N 5.10, S 3.90; gefunden: C 48.90, H 4.61, N 5.12, S 3.74.

**Au(SI)P(*p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]** Aufarbeitungsmethode B: gewaschen mit Hexan: hellgelber Feststoff. Ausbeute: 0.047 g (67%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.31 (br. s, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),



3.67 (br. s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.79 (s, 11H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ , OMe), 6.83 (br. s, 6H, H-3' P(*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ )<sub>3</sub>), 7.22 (br. s, 6H, H-2' P(*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ )<sub>3</sub>), 7.80 (br. s, 2H, H-2), 7.98 (br. s, 2H, H-3) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 34.0$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.1$  ( $\text{NCCH}_3$ ), 46.5 ( $\text{NCH}_2$ ), 55.3 (OMe), 114.5 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 12.6$  Hz, C-3' P(*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ )<sub>3</sub>), 120.6 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 64.3$  Hz, C-1' P(*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ )<sub>3</sub>), 122.5 (C-2), 129.9 (C-3), 135.5 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 15.3$  Hz, C-2' P(*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ )<sub>3</sub>), 144.7 (C-1), 148.4 (C-4), 162.1 (C-4' P(*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ )<sub>3</sub>), 168.8 (C=O, C-S) ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1342 (s,  $\text{NO}_2$ ), 1519 (s,  $\text{NO}_2$ ), 1576 (s, C=O), 2932 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 2971 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 3066 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Elementaranalyse, berechnet (%) für  $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{AuO}_6\text{PS} \cdot 0.75\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (893.35 g/mol): C 45.38, H 4.12, N 4.70, S 3.59; gefunden: C 44.98, H 4.12, N 5.19, S 3.67.

**[Au(II)(PTA)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.135 g (83%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.26$  (br. s, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.63 (br. s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.80 (br. s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.02 (s, 6H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 4.40 (AB-q,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$  Hz, 6H,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 8.24 (4H, H-2, H-3) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -51.7$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.9$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 46.1 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 46.5 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 51.9 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 20.0$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 72.8 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 7.9$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 123.0 (C-2), 129.9 (C-3), 143.8 (C-1), 149.0 (C-4), 166.0 (C=O), 176.8 (C-S) ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1343 (s,  $\text{NO}_2$ ), 1518 (s,  $\text{NO}_2$ ), 1567 (s, C=O), 2933 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 2970 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 3067 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Elementaranalyse, berechnet (%) für  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{AuO}_3\text{PS}$  (634.44 g/mol): C 34.08, H 4.13, N 13.25, S 4.86; gefunden: C 33.75, H 4.44, N 12.77, S 4.86.

**[Au(II)(PEt<sub>3</sub>)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.075 g (89%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.99$  (m, 9H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.28 (br. s, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.56 (m, 6H,  $\text{PCH}_2$ ), 3.68 (br. s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.81 (br. s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 8.19 (d,  $J = 8.5, 1.0$  Hz, 2H, H-2), 8.24 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, H-3) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 36.2$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.6$  ( $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 13.0 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 17.7 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 33.9$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 46.3 (br. s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 122.7 (C-2), 130.0 (C-3), 144.5 (C-1), 148.8 (C-4), 166.1 (C=O), 177.5 (C-S) ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1341 (s,  $\text{NO}_2$ ), 1519 (s,  $\text{NO}_2$ ), 1569 (s, C=O), 2933 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 2969 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 3074 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Elementaranalyse, berechnet (%) für  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{AuO}_3\text{PS}$  (595.45 g/mol): C 36.31, H 4.91, N 7.06, S 5.39; gefunden: C 36.14, H 4.72, N 7.28, S 5.59.

**[Au<sub>2</sub>(II)<sub>2</sub>( $\mu$ -dppm)]** Aufarbeitungsmethode A: farbloser Feststoff. Ausbeute: 0.054 g (34%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.27$  (br. s, 12H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.40 (br. s, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.05 (ABX-t, 2H,  $\text{PCH}_2$ ), 3.66 (br. s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.92 (br. s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.17 (t,  $J = 7.4$  Hz, 8H, *m*- $\text{PPh}_2$ ), 7.33 (m, 12H, *p*- $\text{PPh}_2$ , *o*- $\text{PPh}_2$ ), 7.62 (d,  $J = 8.2$  Hz, 4H, H-2), 7.85 (d,  $J = 8.6$  Hz, 4H, H-3) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 29.9$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.2$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 29.5 (ABX-t,  $\text{PCH}_2$ ), 46.2 (br. s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 46.5 (br. s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 122.3 (C-2), 127.8 (m, *i*- $\text{PPh}_2$ ), 129.0 (ABX-t, *m*- $\text{PPh}_2$ ), 129.7 (C-3), 131.9 (*p*- $\text{PPh}_2$ ), 133.2 (ABX-t, *o*- $\text{PPh}_2$ ), 144.7 (C-1), 148.2 (C-4), 166.0 (C=O), 178.2 (C-S) ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1342 (s,  $\text{NO}_2$ ), 1515 (s,  $\text{NO}_2$ ), 1567 (s, C=O), 2932 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 2974

(w, C<sub>sp3</sub>-H), 3053 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>49</sub>H<sub>50</sub>N<sub>6</sub>Au<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (1338.97 g/mol): C 43.95, H 3.76, N 6.28, S 4.79; gefunden: C 43.34, H 3.82, N 6.14, S 4.54.

**[Au<sub>2</sub>(SII)<sub>2</sub>(μ-dppe)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.062 g (80%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.29 (br. s, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.59 (s, 4H, PCH<sub>2</sub>), 3.69 (br. s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.86 (br. s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.33 (t, *J* = 7.3 Hz, 8H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.44 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.51 (q, *J* = 12.3, 5.9 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.82 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H, H-2), 7.93 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 36.8 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 23.7 (ABX-t, PCH<sub>2</sub>), 46.1 (br. s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 122.7 (C-2), 128.2 (m, *i*-PPh<sub>2</sub>), 129.3 (ABX-t, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.7 (C-3), 132.0 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.2 (ABX-t, *o*-PPh<sub>2</sub>), 144.4 (C-1), 148.6 (C-4), 167.4 (C=O), 175.6 (C-S) ppm. IR (KBr Pressling) ν: 1342 (s, NO<sub>2</sub>), 1517 (s, NO<sub>2</sub>), 1569 (s, C=O), 2931 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 2974 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 3054 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>50</sub>H<sub>52</sub>N<sub>6</sub>Au<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>·0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1395.46 g/mol): C 43.47, H 3.83, N 6.02, S 4.44; gefunden: C 43.23, H 3.83, N 5.91, S 4.44.

**[Au<sub>2</sub>(SII)<sub>2</sub>(μ-dppee)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.067 g (85%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.29 (br. s, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.68 (br. s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.83 (br. s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.89 (m, 2H, PCH), 7.24 (m, 4H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.34 (m, 16H, *o*-PPh<sub>2</sub>, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.77 (br. s, 4H, H-2), 7.91 (d, *J* = 6.5 Hz, 4H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.5 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 46.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 122.5 (C-2), 129.0 (m, *J* = 59.2 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 129.2 (ABX-t, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.8 (C-3), 131.8 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.3 (ABX-t, *o*-PPh<sub>2</sub>), 140.4 (m, PCH), 144.3 (C-1), 148.4 (C-4), 166.1 (C=O), 177.1 (C-S) ppm. IR (KBr Pressling) ν: 1341 (s, NO<sub>2</sub>), 1516 (s, NO<sub>2</sub>), 1568 (s, C=O), 2931 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 2973 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 3051 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>50</sub>H<sub>50</sub>N<sub>6</sub>Au<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (1350.98 g/mol): C 44.45, H 3.73, N 6.22, S 4.75; gefunden: C 44.30, H 3.93, N 6.49, S 4.76.

**[Au<sub>2</sub>(SII)<sub>2</sub>(μ-dppp)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit einer Mischung aus Diethylether und Hexan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.053 g (68%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.29 (br. s, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.66 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.52 (d, *J* = 7.3 Hz, 4H, PCH<sub>2</sub>), 3.68 (br. s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.84 (br. s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.31 (m, 8H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.39-7.48 (m, 12H, *p*-PPh<sub>2</sub>, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.86 (br. s, 4H, H-2), 7.97 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 31.1 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19.7 (CH<sub>2</sub>), 28.2 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 34.7, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.6, PCH<sub>2</sub>), 46.3 (br. s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 122.7 (C-2), 128.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 56.2 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 129.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.4 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.8 (C-3), 131.7 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13.4 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 144.3 (C-1), 148.7 (C-4), 166.8 (C=O), 176.6 (C-S) ppm. IR (KBr Pressling) ν: 1342 (s, NO<sub>2</sub>), 1517 (s, NO<sub>2</sub>), 1569 (s, C=O), 2931 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 2974 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 3053 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>51</sub>H<sub>54</sub>N<sub>6</sub>Au<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>·1.25CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1473.19 g/mol): C 42.60, H 3.87, N 5.70, S 4.35; gefunden: C 42.36, H 3.87, N 5.87, S 4.27.

**[Au<sub>2</sub>(SII)<sub>2</sub>(μ-dppb)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.063 g (81%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.27 (br. s, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.55 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.13 (s, 4H, PCH<sub>2</sub>), 3.66 (br. s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.80 (br. s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.34 (m, 8H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.43 (m, 12H, *p*-PPh<sub>2</sub>, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.80 (d, *J* = 4.8 Hz, 4H, H-2), 7.97 (d, *J* = 4.8 Hz, 4H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 34.1 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26.6 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 18.3 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 4.1 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.2 (dd, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 34.7, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 11.6, PCH<sub>2</sub>), 46.3 (br. s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 122.7 (C-2), 128.9 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 56.2 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 129.3 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 11.4 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.8 (C-3), 131.7 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.2 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 13.4 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 144.3 (C-1), 148.7 (C-4), 166.8 (C=O), 176.6 (C-S) ppm. IR (KBr Pressling) ν: 1342 (s, NO<sub>2</sub>), 1518 (s, NO<sub>2</sub>), 1577 (s, C=O), 2931 (w, C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H), 2976 (w, C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H), 3053 (w, C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>52</sub>H<sub>56</sub>N<sub>6</sub>Au<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (1381.05 g/mol): C 45.22, H 4.09, N 6.09, S 4.64; gefunden: C 44.12, H 4.22, N 5.84, S 4.43.

**[Au<sub>2</sub>(SII)<sub>2</sub>(μ-dppf)]** Aufarbeitungsmethode A: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.129 g (87%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.30 (br. s, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.71 (br. s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.83 (br. s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.18 (s, 4H, H-2' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.62 (s, 4H, H-3' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.26 - 7.30 (m, 16H, *o*-PPh<sub>2</sub>, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.39 (m, 4H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.83 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, H-2), 7.94 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 32.5 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 46.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 71.6 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 66.8 Hz, C-1' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 74.7 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 13.2 Hz, C-2' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 75.0 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 8.3 Hz, C-3' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 122.5 (C-2), 128.7 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 11.6 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.8 (C-3), 130.3 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 59.3 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 131.4 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.3 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 14.0 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 144.7 (C-1), 148.4 (C-4), 167.1 (C=O), 176.2 (C-S) ppm. IR (KBr Pressling) ν: 1342 (s, NO<sub>2</sub>), 1518 (s, NO<sub>2</sub>), 1571 (s, C=O), 2931 (w, C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H), 2976 (w, C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H), 3054 (w, C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>58</sub>H<sub>56</sub>N<sub>6</sub>Au<sub>2</sub>FeO<sub>6</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (1508.96 g/mol): C 46.17, H 3.74, N 5.57, S 4.25; gefunden: C 45.86, H 3.48, N 5.57, S 4.40.

**[Au(SeI)(PPh<sub>3</sub>)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Pentan: farbloser Feststoff. Ausbeute: 0.081 g (53%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.29 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.75 (d, *J* = 7.0 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.80 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-2), 7.33-7.41 (m, 12H, *o*-PPh<sub>3</sub>, *m*-PPh<sub>3</sub>), 7.46 (m, 3H, *p*-PPh<sub>3</sub>), 7.69 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 38.6 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 46.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 128.2 (C-2), 128.5 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 62 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 128.9 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 11.6 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.8 (C-3), 131.3 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 134.2 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 13.8 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 135.1 (C-1), 140.4 (C-4), 158.5 (C=O), 173.5 (C-Se) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 197 ppm. IR (KBr Pressling) ν: 1590 (m, C=O), 2927 (w, C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H), 2971 (w, C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H), 3052 (w, C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>AuOPSe (755.50 g/mol): C 49.28, H 4.27, N 3.71; gefunden: C 49.14, H 4.37, N 3.81.

**[Au(SeI)P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.054 g (72%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.24 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),

2.22 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.47 (s, 9H, CH<sub>3</sub> P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 3.73 (q,  $J = 6.7$  Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.77 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, H-2), 6.85 (dd,  $J = 12.6, 7.7$  Hz, 3H, H-6' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.13 (t,  $J = 7.6$  Hz, 3H, H-5' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.28 (d, 3H, H-3' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.42 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H, H-4' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.64 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 20.5$  ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.5$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 23.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.1 Hz, CH<sub>3</sub> P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 46.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 126.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 54.4 Hz, C-1' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 126.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 9.7 Hz, C-5' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 128.1 (C-2), 129.4 (C-3), 131.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 2.1 Hz, C-4' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 132.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 8.7 Hz, C-6' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 133.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 9.2 Hz, C-6' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 135.3 (C-1), 139.9 (C-4), 143.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 12.5 Hz, C-2' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 159.3 (C=O), 172.8 (C-Se) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (114 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 181$  ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1590 (m, C=O), 2929 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 2965 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 3056 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>AuOPSe · 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (840.04 g/mol): C 49.33, H 4.68, N 3.33; gefunden: C 49.33, H 4.68, N 3.33.

**[Au(SeI)(PTA)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.048 g (58%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.26$  (t,  $J = 6.7$  Hz, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.69 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.93 (s, 6H, PCH<sub>2</sub>N), 4.40 (q,  $J = 13$  Hz, 6H, NCH<sub>2</sub>N), 7.27 (d,  $J = 5.9$  Hz, 2H, H-2), 7.95 (d,  $J = 7.1$  Hz, 2H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -48.8$  ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.4$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 46.7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 52.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 18.7 Hz, PCH<sub>2</sub>N), 72.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 7.7 Hz, NCH<sub>2</sub>N), 128.8 (C-2), 129.9 (C-3), 135.9 (C-1), 141.1 (C-4), 157.7 (C=O), 171.9 (C-Se) ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1578 (m, C=O), 2931 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 2971 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 3056 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>AuOPSe (650.37 g/mol): C 35.09, H 4.49, N 10.77; gefunden: C 34.82, H 4.67, N 10.54.

**[Au<sub>2</sub>(SeI)<sub>2</sub>( $\mu$ -dppm)]** Aufarbeitungsmethode A: farbloser Feststoff. Ausbeute: 0.064 g (79%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.28$  (t,  $J = 6.9$  Hz, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.20 (ABX-t, 2H, PCH<sub>2</sub>), 3.76 (br. s, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.71 (d,  $J = 7.9$  Hz, 4H, H-2), 7.22 (t,  $J = 7.4$  Hz, 8H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.35 (t,  $J = 7.3$  Hz, 4H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.46 (m, 8H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.61 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 29.4$  ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.7$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>), 28.6 (t, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 25.9 Hz, PCH<sub>2</sub>P), 46.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 128.1 (C-2), 128.9 (ABX-t, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 58.9 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 129.8 (C-3), 131.4 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.6 (ABX-t, *o*-PPh<sub>2</sub>), 135.4 (C-1), 139.9 (C-4), 160.6 (C=O), 172.1 (C-Se) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (114 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 240$  ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1584 (s, C=O), 2928 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 2962 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 3052 (m, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>51</sub>H<sub>56</sub>N<sub>4</sub>Au<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1370.82 g/mol): C 44.68, H 4.12, N 4.09; gefunden: C 44.35, H 3.93, N 3.94.

**[Au<sub>2</sub>(SeI)<sub>2</sub>( $\mu$ -dppe)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.073 g (91%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.32$  (t,  $J = 6.4$  Hz, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.77 (s, 4H, PCH<sub>2</sub>), 3.78 (br. s, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.86 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H, H-2), 7.37 (m, 8H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.44 (m, 4H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.65 (m, 8H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.71 (d,  $J = 7.8$  Hz,

4H, H-3) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 37.0$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.6$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ), 23.4 (ABX-t,  $\text{PCH}_2$ ), 46.2 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 128.4 (C-2), 129.1 (ABX-t, *m*- $\text{PPh}_2$ ; d,  $^1J_{\text{P-C}} = 54.6$  Hz, *i*- $\text{PPh}_2$ ), 129.7 (C-3), 131.5 (*p*- $\text{PPh}_2$ ), 133.6 (ABX-t, *o*- $\text{PPh}_2$ ), 135.0 (C-1), 140.7 (C-4), 157.7 (C=O), 173.6 (C-Se) ppm.  $^{77}\text{Se}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 197$  ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1592 (s, C=O), 2928 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 2970 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 3052 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Elementaranalyse, berechnet (%) für  $\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{Au}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Se}_2$  (1384.84 g/mol): C 45.10, H 4.05, N 4.22; gefunden: C 44.98, H 4.43, N 3.99.

**[ $\text{Au}_2(\text{SeI})_2(\mu\text{-dppee})$ ]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.057 g (72%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.27$  (t,  $J = 6.0$  Hz, 12H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.19 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.74 (br. s, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 6.77 (d,  $J = 7.3$  Hz, 4H, H-2), 6.87 (m, 2H, PCH), 7.30 (m, 8H, *m*- $\text{PPh}_2$ ), 7.38 (m, 8H, *o*- $\text{PPh}_2$ ), 7.39 (m, 4H, *p*- $\text{PPh}_2$ ), 7.69 (d,  $J = 7.5$  Hz, 4H, H-3) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.2$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.7$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ), 46.1 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 128.0 (C-2), 128.9 (C-3), 129.0 (ABX-t, *m*- $\text{PPh}_2$ ), 130.0 (m, *i*- $\text{PPh}_2$ ), 131.4 (*p*- $\text{PPh}_2$ ), 133.5 (ABX-t, *o*- $\text{PPh}_2$ ), 135.7 (C-1), 139.8 (C-4), 140.4 (m, PCH), 160.5 (C=O), 172.2 (C-Se) ppm.  $^{77}\text{Se}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 228$  ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1590 (s, C=O), 2928 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 2970 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 3051 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Elementaranalyse, berechnet (%) für  $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{Au}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Se}_2$  (1382.83 g/mol): C 45.17, H 4.08, N 4.05; gefunden: C 45.34, H 3.95, N 4.50.

**[ $\text{Au}_2(\text{SeI})_2(\mu\text{-dpppp})$ ]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.041 g (51%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.29$  (t,  $J = 6.7$  Hz, 12H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.69 (m, 2H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.23 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.47 (m, 4H,  $\text{PCH}_2$ ), 3.74 (br. s, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 6.87 (d,  $J = 7.3$  Hz, 4H, H-2), 7.34 (t,  $J = 6.7$ , 1.5 Hz, 8H, *m*- $\text{PPh}_2$ ), 7.42 (dt,  $J = 6.9$ , 1.9 Hz, 4H, *p*- $\text{PPh}_2$ ), 7.54 (m, 8H, *o*- $\text{PPh}_2$ ), 7.74 (d,  $J = 8.1$  Hz, 4H, H-3) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 32.9$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.5$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 19.7 ( $\text{PCH}_2\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ), 28.2 (dd,  $J_{\text{P-C}} = 33.5$ , 12.2 Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 46.1 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 128.5 (C-2), 129.0 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 11.3$  Hz, *m*- $\text{PPh}_2$ ), 129.8 (C-3), 129.9 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 54.2$  Hz, *i*- $\text{PPh}_2$ ), 131.3 (d,  $^4J_{\text{P-C}} = 2.1$  Hz, *p*- $\text{PPh}_2$ ), 133.5 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 13.5$  Hz, *o*- $\text{PPh}_2$ ), 135.3 (C-1), 140.6 (C-4), 159.1 (C=O), 172.9 (C-Se) ppm.  $^{77}\text{Se}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 252$  ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1592 (s, C=O), 2929 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 2972 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 3052 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Elementaranalyse, berechnet (%) für  $\text{C}_{53}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{Au}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Se}_2$  (1398.87 g/mol): C 45.51, H 4.32, N 4.01; gefunden: C 45.49, H 4.28, N 4.17.

**[ $\text{Au}_2(\text{SeI})_2(\mu\text{-dpppb})$ ]** Aufarbeitungsmethode A: farbloser Feststoff. Ausbeute: 0.116 g (73%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.28$  (t,  $J = 7.0$  Hz, 12H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.59 (br. s, 4H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.09 (br. s, 4H,  $\text{PCH}_2$ ), 2.19 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.73 (br. s, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 6.80 (d,  $J = 7.9$  Hz, 4H, H-2), 7.38 (t,  $J = 7.6$ , 1.8 Hz, 8H, *m*- $\text{PPh}_2$ ), 7.44 (m, 4H, *p*- $\text{PPh}_2$ ), 7.52 (m, 8H, *o*- $\text{PPh}_2$ ), 7.72 (d,  $J = 8.1$  Hz, 4H, H-3) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 34.9$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.6$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ), 26.6 (dd,  $^2J_{\text{P-C}} = 18.5$  Hz,  $^3J_{\text{P-C}} = 4.5$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2$ ), 27.7 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 33.7$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 46.1 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 128.3 (C-2),

129.0 (d,  $^3J_{P-C} = 11.4$  Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.7 (C-3), 130.3 (d,  $^1J_{P-C} = 53.6$  Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 131.3 (d,  $^4J_{P-C} = 1.6$  Hz, *p*-PPh<sub>2</sub>), 133.2 (d,  $^2J_{P-C} = 13.5$  Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 135.4 (C-1), 140.5 (C-4), 159.3 (C=O), 172.9 (C-Se) ppm.  $^{77}\text{Se}$  NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 207$  ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1588 (s, C=O), 2929 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 2971 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 3052 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>54</sub>H<sub>62</sub>N<sub>4</sub>Au<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1412.90 g/mol): C 45.90, H 4.42, N 3.97; gefunden: C 45.49, H 4.45, N 3.86.

**[Au<sub>2</sub>(SeI)<sub>2</sub>( $\mu$ -dppf)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.065 g (86%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.29$  (t,  $J = 6.5$  Hz, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.77 (br. s, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.13 (s, 4H, H-2' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.67 (s, 4H, H-3' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.89 (d,  $J = 7.4$  Hz, 4H, H-2), 7.29 - 7.49 (m, 20H, PPh<sub>2</sub>), 7.77 (d,  $J = 7.6$  Hz, 4H, H-3) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 33.4$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.5$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 46.1 (br. s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 71.8 (d,  $^1J_{P-C} = 65.4$  Hz, C-1' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 74.6 (d,  $^2J_{P-C} = 13.3$  Hz, C-2' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 75.3 (d,  $^3J_{P-C} = 8.1$  Hz, C-3' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 128.3 (C-2), 128.6 (d,  $^3J_{P-C} = 11.5$  Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.8 (C-3), 131.1 (d,  $^4J_{P-C} = 1.6$  Hz, *p*-PPh<sub>2</sub>), 131.2 (d,  $^1J_{P-C} = 57.1$  Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 133.6 (d,  $^2J_{P-C} = 14.1$  Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 135.2 (C-1), 140.5 (C-4), 168.0 (C=O), 173.3 (C-Se) ppm.  $^{77}\text{Se}$  NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 193$  ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1592 (s, C=O), 2929 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 2971 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 3053 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>60</sub>H<sub>66</sub>N<sub>4</sub>Au<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1544.84 g/mol): C 46.65, H 4.31, N 3.63; gefunden: C 46.61, H 4.28, N 3.69.

**[Au(SeII)(PPh<sub>3</sub>)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.124 g (78%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.30$  (br. s, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.77 (br. s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.31-7.36 (m, 12H, *o*-PPh<sub>3</sub>, *m*-PPh<sub>3</sub>), 7.45 (m, 3H, *p*-PPh<sub>3</sub>), 7.74 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2H, H-3), 7.93 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, H-2) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 38.1$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.4$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 45.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 47.9 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 122.5 (C-3), 129.0 (d,  $^3J_{P-C} = 11.5$  Hz, *m*-PPh<sub>3</sub>), 129.3 (d,  $^1J_{P-C} = 56.4$  Hz, *i*-PPh<sub>3</sub>), 130.0 (C-2), 131.5 (d,  $^4J_{P-C} = 2.4$  Hz, *p*-PPh<sub>3</sub>), 134.0 (d,  $^2J_{P-C} = 13.9$  Hz, *o*-PPh<sub>3</sub>), 144.1 (C-1), 148.5 (C-4), 166.2 (C=O), 168.6 (C-Se) ppm.  $^{77}\text{Se}$  NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 236 ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1343 (s, NO<sub>2</sub>), 1519 (s, NO<sub>2</sub>), 1579 (m, C=O), 2931 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 2974 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 3053 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>AuO<sub>3</sub>PSe (786.47 g/mol): C 45.81, H 3.72, N 5.34; gefunden: C 46.45, H 3.74, N 5.04.

**[Au(SeII)P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: farbloser Feststoff, der in Dichlormethan eine gelbe Lösung ergibt. Ausbeute: 0.129 g (77%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.27$  (br. s, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.45 (s, 9H, CH<sub>3</sub> P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 3.70 (br. s, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.81 (br. s, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.90 (m, 3H, H-6' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.12 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H, H-5' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.25 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H, H-3' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.41 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H, H-4' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.78 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, H-2), 7.88 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, H-3) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 19.7$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.3$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 23.0 (d,  $^3J_{P-C} = 11.1$  Hz, CH<sub>3</sub> P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 45.5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 47.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 122.4 (C-2), 125.6 (d,  $^1J_{P-C} = 54.9$  Hz, C-1' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 126.5 (d,  $^3J_{P-C} = 9.8$  Hz, C-5' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 129.6

(C-3), 131.5 (d,  $^4J_{P-C} = 1.6$  Hz, C-4' P(*o*-tolyl) $_3$ ), 132.1 (d,  $^3J_{P-C} = 8.7$  Hz, C-3' P(*o*-tolyl) $_3$ ), 133.4 (d,  $^2J_{P-C} = 9.3$  Hz, C-6' P(*o*-tolyl) $_3$ ), 142.9 (d,  $^2J_{P-C} = 12.5$  Hz, C-2' P(*o*-tolyl) $_3$ ), 144.3 (C-1), 148.4 (C-4), 167.5 (C=O), 167.8 (C-Se) ppm.  $^{77}\text{Se}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 219 ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1342 (s,  $\text{NO}_2$ ), 1519 (s,  $\text{NO}_2$ ), 1579 (m, C=O), 2931 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$ ), 2972 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$ ), 3058 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^2\text{-H}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Elementaranalyse, berechnet (%) für  $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{AuO}_3\text{PSe}$  (828.55 g/mol): C 47.84, H 4.26, N 5.07; gefunden: C 47.38, H 3.93, N 4.84.

**Au(SI)P(*p*-MeOC $_6$ H $_4$ ) $_3$ ]** Aufarbeitungsmethode B: gewaschen mit Pentan: hellgelber Feststoff. Ausbeute: 0.058 g (39%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.31$  (br. s, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.71 (br. s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.82 (s, 9H, OMe), 6.86 (d,  $J = 7.7$  Hz, 6H, H-3' P(*p*-C $_6$ H $_4$ OMe) $_3$ ), 7.24 (m, 6H, H-2' P(*p*-C $_6$ H $_4$ OMe) $_3$ ), 7.77 (d,  $J = 6.0$  Hz, 2H, H-2), 7.95 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, H-3) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 34.5$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.1$  ( $\text{NCCH}_3$ ), 46.1 ( $\text{NCH}_2$ ), 48.0 ( $\text{NCH}_2$ ), 55.4 (OMe), 114.5 (d,  $^3J_{P-C} = 12.7$  Hz, C-3' P(*p*-C $_6$ H $_4$ OMe) $_3$ ), 120.9 (d,  $^1J_{P-C} = 62.4$  Hz, C-1' P(*p*-C $_6$ H $_4$ OMe) $_3$ ), 122.5 (C-2), 130.1 (C-3), 135.4 (d,  $^2J_{P-C} = 15.5$  Hz, C-2' P(*p*-C $_6$ H $_4$ OMe) $_3$ ), 144.1 (C-1), 148.5 (C-4), 162.1 (d,  $^4J_{P-C} = 2.2$ , C-4' P(*p*-C $_6$ H $_4$ OMe) $_3$ ), 168.3 (C=O oder C-Se) ppm.  $^{77}\text{Se}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 238 ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1342 (s,  $\text{NO}_2$ ), 1520 (s,  $\text{NO}_2$ ), 1569 (s, C=O), 2931 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$ ), 2969 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$ ), 3065 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^2\text{-H}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**[Au(SeII)(PTA)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.150 g (86%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.28$  (br. s, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.66 (br. s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.81 (br. s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.02 (s, 6H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 4.42 (q,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$  Hz, 6H,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 8.21 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, H-3), 8.28 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, H-2) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -49.8$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.0$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 13.4 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 46.0 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 48.4 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 52.3 (d,  $^1J_{P-C} = 18.7$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 72.9 (d,  $^3J_{P-C} = 7.7$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 123.1 (C-2), 130.2 (C-3), 143.7 (C-4), 149.2 (C-1), 163.1 (C=O), 167.1 (C-Se) ppm.  $^{77}\text{Se}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 244 ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1342 (s,  $\text{NO}_2$ ), 1520 (s,  $\text{NO}_2$ ), 1569 (s, C=O), 2932 (m,  $\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$ ), 2972 (m,  $\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$ ), 3058 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^2\text{-H}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Elementaranalyse, berechnet (%) für  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{AuO}_3\text{PSe}$  (681.34 g/mol): C 31.73, H 3.85, N 12.33; gefunden: C 32.10, H 3.83, N 12.35.

**[Au(SeII)(PEt $_3$ )]** Aufarbeitungsmethode B, aufgrund Ölbildung ist Waschen nicht möglich: gelbes Öl. Ausbeute: 0.267 g (97%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.84$  (dt,  $^3J_{\text{H-P}} = 18.5$  Hz,  $J = 7.6$  Hz, 9H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.10 (br. s, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.43 (dq,  $^2J_{\text{H-P}} = 9.8$  Hz,  $J = 7.7$  Hz, 6H,  $\text{PCH}_2$ ), 3.51 (br. s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.64 (br. s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 8.01 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, H-3), 8.06 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, H-2) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 35.9$  ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.2$  ( $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 12.7 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 12.9 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 17.2 (d,  $^1J_{P-C} = 32.7$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 45.0 (br. s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 47.6 (br. s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 122.3 (C-3), 129.8 (C-2), 144.1 (C-1), 148.3 (C-4), 166.6 (C=O), 167.1 (C-Se) ppm.  $^{77}\text{Se}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 242 ppm. IR (KBr Pressling)  $\nu$ : 1342 (s,  $\text{NO}_2$ ), 1519 (s,  $\text{NO}_2$ ), 1576 (m, C=O), 2932 (m,  $\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$ ), 2967 (m,  $\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$ ), 3068 (w,  $\text{C}_{\text{sp}^2\text{-H}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Elemen-

taranalyse, berechnet (%) für  $C_{18}H_{29}N_3AuO_3PSe$  (642.34 g/mol): C 33.66, H 4.55, N 6.54; gefunden: C 34.08, H 4.88, N 6.61.

**[Au<sub>2</sub>(SeII)<sub>2</sub>(μ-dppm)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.137 g (81%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.30 (br. s, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.07 (ABX-t, 2H, PCH<sub>2</sub>), 3.66 (br. s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.92 (br. s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.19 (m, 8H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.29 - 7.41 (m, 12H, *o*-PPh<sub>2</sub>, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.66 (d, *J* = 7.4 Hz, 4H, H-2), 7.84 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 30.1 ppm. <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.2 (br. s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29.5 (ABX-t, PCH<sub>2</sub>), 46.0 (br. s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 48.3 (br. s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 122.4 (C-2), 128.2 (m, *i*-PPh<sub>2</sub>), 129.0 (ABX-t, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.9 (C-3), 131.8 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.2 (ABX-t, *o*-PPh<sub>2</sub>), 143.8 (C-1), 148.4 (C-4), 163.2 (C=O), 166.7 (C-Se) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 277 ppm. IR (KBr Pressling) ν: 1342 (s, NO<sub>2</sub>), 1518 (s, NO<sub>2</sub>), 1569 (s, C=O), 2931 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 2973 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 3052 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für  $C_{49}H_{50}N_6Au_2O_6P_2Se_2$  (1432.76 g/mol): C 41.08, H 3.52, N 5.87; gefunden: C 40.91, H 3.15, N 6.03.

**[Au<sub>2</sub>(SeII)<sub>2</sub>(μ-dppe)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit MeOH: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.167 g (100%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.31 (br. s, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.66 (s, 4H, PCH<sub>2</sub>), 3.79 (br. s, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.35 (t, *J* = 7.3 Hz, 8H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.44 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.55 (t, *J* = 6.1 Hz, 8H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.79 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, H-2), 7.88 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 37.3 ppm. <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.4 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 23.7 (ABX-t, PCH<sub>2</sub>), 47.9 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 122.7 (C-2), 128.7 (m, *i*-PPh<sub>2</sub>), 129.2 (ABX-t, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.9 (C-3), 131.9 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.3 (ABX-t, *o*-PPh<sub>2</sub>), 144.0 (C-1), 148.7 (C-4), 164.3 (C=O), 168.7 (C-Se) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 231 ppm. IR (KBr Pressling) ν: 1342 (s, NO<sub>2</sub>), 1518 (s, NO<sub>2</sub>), 1582 (s, C=O), 2932 (m, C<sub>sp3</sub>-H), 2964 (m, C<sub>sp3</sub>-H), 3058 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für  $C_{50}H_{52}N_6Au_2O_6P_2Se_2$  (1446.79 g/mol): C 41.51, H 3.62, N 5.81; gefunden: C 41.29, H 3.46, N 5.68.

**[Au<sub>2</sub>(SeII)<sub>2</sub>(μ-dppp)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.130 g (78%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.31 (br. s, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.71 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.57 (s, 4H, PCH<sub>2</sub>), 3.77 (br. s, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.34 (dt, *J* = 7.5, 1.7 Hz, 8H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.34 (m, 4H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.50 (m, 8H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.82 (br. s, 4H, H-2), 7.88 (br. s, 4H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 31.6 ppm. <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19.5 (m, CH<sub>2</sub>), 28.3 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 33.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.5 Hz, PCH<sub>2</sub>), 46.0 (br. s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 48.2 (br. s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 122.7 (C-2), 129.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.3 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 54.2 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 130.0 (C-3), 131.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 2.3 Hz, *p*-PPh<sub>2</sub>), 133.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13.4 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 143.8 (C-1), 148.7 (C-4), 166.0 (C=O), 167.9 (C-Se) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 242 ppm. IR (KBr Pressling) ν: 1342 (s, NO<sub>2</sub>), 1519 (s, NO<sub>2</sub>), 1569 (s, C=O), 2930 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 2972 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 3052 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für  $C_{51}H_{54}N_6Au_2O_6P_2Se_2$  (1460.81 g/mol): C 41.93, H 3.73, N 5.75; gefunden: C 41.69, H 3.77, N 5.88.



**[Au<sub>2</sub>(SeII)<sub>2</sub>(μ-dppb)]** Aufarbeitungsmethode A: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.118 g (34%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.31 (br. s, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.18 (s, 4H, PCH<sub>2</sub>), 3.68 (br. s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.90 (br. s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.34 - 7.44 (m, 8H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.41-7.48 (m, 12H, *p*-PPh<sub>2</sub>, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.89 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H, H-2), 7.97 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 34.6 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26.5 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 18.0 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 4.3 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.8 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 34.1 Hz, PCH<sub>2</sub>), 46.2 (br. s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 48.7 (br. s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 122.8 (C-2), 129.0 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 11.5 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.3 (*i*-PPh<sub>2</sub>), 129.9 (C-3), 131.5 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.5 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 13.5 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 142.9 (C-1), 148.9 (C-4), 164.3 (C=O), 166.7 (C-Se) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (114 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 240 ppm. IR (KBr Pressling) ν: 1343 (s, NO<sub>2</sub>), 1519 (s, NO<sub>2</sub>), 1583 (s, C=O), 2930 (m, C<sub>sp3</sub>-H), 2974 (m, C<sub>sp3</sub>-H), 3054 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>52</sub>H<sub>56</sub>N<sub>6</sub>Au<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1474.84 g/mol): C 42.35, H 3.83, N 5.70; gefunden: C 41.27, H 3.81, N 5.38.

**[Au<sub>2</sub>(SeII)<sub>2</sub>(μ-dppf)]** Aufarbeitungsmethode A: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.158 g (100%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.30 (br. s, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.76 (br. s, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.21 (s, 4H, H-2' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.60 (s, 4H, H-3' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.29 - 7.35 (m, 16H, *o*-PPh<sub>2</sub>, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.40-7.43 (m, 4H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.80 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, H-2), 7.94 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 32.8 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 45.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 47.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 72.1 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 65.0 Hz, C-1' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 74.7 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 8.1 Hz, C-3' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 74.8 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 12.9 Hz, C-2' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 122.6 (C-2), 128.7 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 11.6 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 130.0 (C-3), 130.6 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 57.5 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 131.3 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 2.2 Hz, *p*-PPh<sub>2</sub>), 133.4 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 14.1 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 144.1 (C-1), 148.6 (C-4), 165.8 (C=O), 168.4 (C-Se) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (114 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 235 ppm. IR (KBr Pressling) ν: 1342 (s, NO<sub>2</sub>), 1519 (s, NO<sub>2</sub>), 1574 (m, C=O), 2930 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 2974 (w, C<sub>sp3</sub>-H), 3052 (w, C<sub>sp2</sub>-H) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>58</sub>H<sub>56</sub>N<sub>6</sub>Au<sub>2</sub>FeO<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1602.75 g/mol): C 43.46, H 3.52, N 5.24; gefunden: C 43.31, H 3.45, N 5.24. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethanolösung des Komplexes erhalten werden.

#### 5.4.4 Palladium- und Platinkomplexe der Seleno- und Thioureate

Eine Mischung aus dem Metallchlorokomplex (0.050 g) des Typs [PdCl<sub>2</sub>(L)] (L: (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>, <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy, 1,10-phen, 4,7-Me<sub>2</sub>-1,10-phen) bzw. [PtCl<sub>2</sub>(L)] (L: (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>, <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy, 1,10-phen), dem Thio- oder Selenoharnstoffderivat HSII bzw. HSeII (1 Äq.), Natriumacetat (1.1 Äq.) und NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (1.1 Äq.) wurden in MeCN (10 mL) refluxiert, bis eine klare Lösung entstanden ist. Diese wird im Vakuum auf ca. 3 mL aufkonzentriert. Die Komplexe vom Typ [M(SII)(L)]PF<sub>6</sub> bzw. [M(SeII)(L)]PF<sub>6</sub> (M: Pd, Pt) wurden daraus mit Wasser gefällt, abfiltriert und mit destilliertem Wasser und Diethylether gewaschen sowie an der Luft getrocknet.

**cis-[Pd(II)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>** gelber Feststoff. Ausbeute: 0.070 g (93%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.02 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.29 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.51 (quart, *J* = 6.9 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.85 (quart, *J* = 6.9 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.25-7.30 (m, 14H, H-2, *o*-PPh<sub>3</sub>, *m*-PPh<sub>3</sub>), 7.35 (m, 6H, *o*-PPh<sub>3</sub>), 7.43 (m, 3H, *p*-PPh<sub>3</sub>), 7.50-7.57 (m, 9H, *p*-PPh<sub>3</sub>, *o*-PPh<sub>3</sub>), 7.81 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -144.3 (sept, *J* = 712.4 Hz, PF<sub>6</sub>), 28.3 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-P</sub> = 30.7 Hz), 39.9 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-P</sub> = 30.7 Hz) ppm. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Acetonlösung des Komplexes erhalten werden.

**cis-[Pd(II)(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy)]PF<sub>6</sub>** gelber Feststoff. Ausbeute 0.069 g (77%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 1.29 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.41 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 9H, CH<sub>3</sub>-<sup>t</sup>Bu), 1.48 (s, 9H, CH<sub>3</sub>-<sup>t</sup>Bu), 3.91 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.95 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.63 (dd, *J* = 6.1, 2.1 Hz, 1 H, H5-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy), 7.90 (dd, *J* = 5.9, 2.0 Hz, 1 H, H5'-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy), 8.23 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H-2), 8.25 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, H6-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy), 8.29 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H3-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy), 8.32 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H3), 8.33 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, H3'-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy), 8.70 (d, *J* = 5.9 Hz, 1 H, H6'-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 300 K): δ = -144.6 (sept, *J* = 706.3 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 300K): δ = -144.6 (sept, *J* = 706.3 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm. HR-ESI-MS: *m/z* (beobachtet, berechnet) = 654.1735, 654.1730 [*M*]<sup>+</sup>. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch langsames Verdampfen einer gesättigten Acetonitrillösung des Komplexes erhalten werden.

**cis-[Pd(II)(1,10-phen)]PF<sub>6</sub>** gelber Feststoff. Ausbeute: 0.078 g (79%). <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1.28 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.41 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.92 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.97 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.06 (dd, *J* = 8.1, 5.3 Hz, 1H, H3- oder H8-phen), 8.22 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, H5- oder H6-phen), 8.25 (dd, *J* = 8.2, 5.1 Hz, 1H, H8- oder H3-phen), 8.27 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, H5- oder H6-phen), 8.30 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-2), 8.33 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-3), 8.66 (dd, *J* = 5.3, 1.0 Hz, 1H, H2- oder H9-phen), 8.73 (dd, *J* = 8.2, 0.9 Hz, 1H, H4- oder H7-phen), 8.99 (dd, *J* = 8.2, 1.0 Hz, 1H, H4- oder H7-phen), 9.02 (dd, *J* = 5.1, 1.1 Hz, 1H, H2- oder H9-phen) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = -144.2 (sept, *J* = 711.2 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm. HR-ESI-MS: *m/z* (beobachtet, berechnet) = 566.0474, 566.0478 [*M*]<sup>+</sup>. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Acetonitrillösung des Komplexes erhalten werden.

**cis-[Pd(II)(4,7-Me<sub>2</sub>phen)]PF<sub>6</sub>** gelber Feststoff. Ausbeute: 0.083 g (86%). <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.20 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.38 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.79 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-Me<sub>2</sub>phen), 2.85 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-Me<sub>2</sub>phen), 3.78 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.88 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.73 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H, H3- oder H8-Me<sub>2</sub>phen), 7.93 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H3- oder H8-Me<sub>2</sub>phen), 8.06 (dd, *J* = 9.1, 1.1 Hz, 1H, H5- oder H6-Me<sub>2</sub>phen), 8.12 (m, 3H, H-2, H5- oder H6-Me<sub>2</sub>phen), 8.16 (m, 1H, H2- oder H9-Me<sub>2</sub>phen), 8.21 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-3), 8.61 (m, 1H, H2- oder H9-Me<sub>2</sub>phen) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz,

CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -144.2$  (sept,  $J = 711.4$  Hz, PF<sub>6</sub>) ppm. HR-ESI-MS:  $m/z$  (beobachtet, berechnet) = 594.0787, 594.0795 [ $M$ ]<sup>+</sup>.

**cis-[Pd(SeII)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>** rote Kristalle. Ausbeute: 0.077 g (98%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.16$  (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.29 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.70 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.87 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.21-7.31 (m, 12H, *o*-PPh<sub>3</sub>, *m*-PPh<sub>3</sub>), 7.29 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, H-2), 7.34 (dt,  $J = 7.8, 2.7$  Hz, 6H, *m*-PPh<sub>3</sub>), 7.41 (m, 3H, *p*-PPh<sub>3</sub>), 7.53 (dt,  $J = 7.5, 1.8$  Hz, 3H, *p*-PPh<sub>3</sub>), 7.57 (dd,  $J = 12.6, 7.3$  Hz, 6H, *o*-PPh<sub>3</sub>), 7.80 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -144.3$  (sept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 712.4 Hz, PF<sub>6</sub>), 24.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 27.2 Hz, PPh<sub>3</sub>), 36.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 27.2 Hz, PPh<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 12.4$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 47.4 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 49.7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 122.7 (C-3), 126.5 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 58.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 2.4 Hz, *i*-PPh<sub>3</sub>), 127.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 45.5 Hz, *i*-PPh<sub>3</sub>), 128.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 12.0 Hz, *m*-PPh<sub>3</sub>), 129.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 10.9 Hz, *m*-PPh<sub>3</sub>), 130.1 (C-2), 131.7 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 2.6 Hz, *p*-PPh<sub>3</sub>), 132.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 2.7 Hz, *p*-PPh<sub>3</sub>), 134.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.3 Hz, *o*-PPh<sub>3</sub>), 134.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.1 Hz, *o*-PPh<sub>3</sub>), 141.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 6.3 Hz, C-1), 149.3 (C-4), 168.3 (C=O), 168.7 (C-Se) ppm. HR-ESI-MS:  $m/z$  (beobachtet, berechnet) = 958.1120, 958.1058 [ $M$ ]<sup>+</sup>. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Acetonlösung des Komplexes erhalten werden.

**cis-[Pd(SeII)(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy)]PF<sub>6</sub>** oranger Feststoff. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta = -144.2$  (sept,  $J = 707.4$  Hz, PF<sub>6</sub>) ppm. HR-ESI-MS:  $m/z$  (beobachtet, berechnet) = 702.1175, 702.1190 [ $M$ ]<sup>+</sup>. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Acetonlösung des Komplexes erhalten werden.

**cis-[Pd(SeII)(1,10-phen)]PF<sub>6</sub>** oranger Feststoff. 0.098 g (93%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 32 °C):  $\delta = 1.28$  (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.42 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.94 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.97 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.98 (dd,  $J = 8.1, 5.3$  Hz, 1H, H3- oder H8-phen), 8.24 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H, H3- oder H8-phen), 8.30 (m, 4H, H-2, H-3), 8.62 (dd,  $J = 5.3, 0.9$  Hz, 1H, H2- oder H9-phen), 8.91 (dd,  $J = 8.1, 0.6$  Hz, 1H, H4- oder H7-phen), 8.97 (m, 2H, H4- oder H7-phen) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta = -144.2$  (sept,  $J = 711.2$  Hz, PF<sub>6</sub>) ppm. HR-ESI-MS:  $m/z$  (beobachtet, berechnet) = 613.9920, 613.9923 [ $M$ ]<sup>+</sup>. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte DMSO-Lösung des Komplexes erhalten werden.

**cis-[Pd(SeII)(4,7-Me<sub>2</sub>phen)]PF<sub>6</sub>** ockerfärbener Feststoff. Ausbeute: 0.093 g (91%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 1.23$  (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.40 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-Me<sub>2</sub>phen), 2.88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-Me<sub>2</sub>phen), 3.85 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.93 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.71 (d,  $J = 5.6$  Hz, 1H, H3- oder H8-Me<sub>2</sub>phen), 7.99 (d,  $J = 5.6$  Hz, 1H, H3- oder H8-Me<sub>2</sub>phen), 8.11 (d,  $J = 9.1$  Hz, 1H, H5- oder

H6-Me<sub>2</sub>phen), 8.17 (d,  $J = 9.1$  Hz, 1H, H5- oder H6-Me<sub>2</sub>phen), 8.19 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, H-2), 8.23 (m, 1H, H2- oder H9-Me<sub>2</sub>phen), 8.24 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, H-3), 8.69 (d,  $J = 5.2$  Hz, 1H, H2- oder H9-Me<sub>2</sub>phen) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = -144.2$  (sept,  $J = 711.2$  Hz, PF<sub>6</sub>) ppm. HR-ESI-MS:  $m/z$  (beobachtet, berechnet) = 642.0235, 642.0245 [ $M$ ]<sup>+</sup>.

**cis-[Pt(II)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>** rote Kristalle. Ausbeute: 0.070 g (97%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 32 °C):  $\delta = 1.02$  (t,  $J = 6.7$  Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.30 (t,  $J = 6.7$  Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.48 (q,  $J = 6.7$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.85 (q,  $J = 6.9$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.24-7.30 (m, 8H, H-2, *m*-PPh<sub>3</sub>), 7.31-7.39 (m, 12H, *m*-PPh<sub>3</sub>, *o*-PPh<sub>3</sub>), 7.40 (dt,  $J = 7.6, 1.6$  Hz, 3H, *p*-PPh<sub>3</sub>), 7.53 (dt,  $J = 7.5, 1.6$  Hz, 3H, *p*-PPh<sub>3</sub>), 7.57 (dd,  $J = 12.6, 7.3$  Hz, 6H, *o*-PPh<sub>3</sub>), 7.80 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = -144.3$  (sept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 712.4 Hz, PF<sub>6</sub>), 10.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 25.3 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 3847.2 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 3850.7 Hz, PPh<sub>3</sub>), 21.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 25.3 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 3111.3 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 3107.3 Hz, PPh<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz, 300 K):  $\delta = 11.8$  (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 47.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 47.9 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 122.8 (C-3), 125.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 68.9 Hz, *i*-PPh<sub>3</sub>), 127.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 57.9 Hz, *i*-PPh<sub>3</sub>), 128.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.8 Hz, *m*-PPh<sub>3</sub>), 129.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.1 Hz, *m*-PPh<sub>3</sub>), 130.0 (C-2), 131.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 2.5 Hz, *p*-PPh<sub>3</sub>), 132.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 2.5 Hz, *p*-PPh<sub>3</sub>), 134.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 10.7 Hz, *o*-PPh<sub>3</sub>), 134.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 10.7 Hz, *o*-PPh<sub>3</sub>), 141.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 6.4 Hz, C-1), 149.4 (C-4), 165.7 (C=O), 166.9 (C-S) ppm. HR-ESI-MS:  $m/z$  (beobachtet, berechnet) = 999.2226, 999.2230 [ $M$ ]<sup>+</sup>. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung des Komplexes aus CDCl<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten werden.

**cis-[Pt(II)(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy)]PF<sub>6</sub>** gelber Feststoff. Ausbeute: 0.070 g (84%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta = 1.39$  (m, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.47 (s, 9H, CH<sub>3</sub>-<sup>t</sup>Bu), 1.51 (s, 9H, CH<sub>3</sub>-<sup>t</sup>Bu), 4.06 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.08 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.88 (dd,  $J = 6.3, 2.2$  Hz, 1H, H5'-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy), 8.16 (dd,  $J = 6.1, 2.0$  Hz, 1 H, H5'-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy), 8.34 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, H-2), 8.54 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, H-3), 8.76 d,  $J = 2.0$  Hz, 1H, H3'-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy), 8.79 (d,  $J = 6.3$  Hz, 1H, H6'-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy), 8.83 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H, H3'-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy), 9.21 (d,  $J = 6.2$  Hz, 1H, H6'-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy) ppm. HR-ESI-MS:  $m/z$  (beobachtet, berechnet) = 743.2191, 743.2294 [ $M$ ]<sup>+</sup>. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Chloroformlösung des Komplexes erhalten werden.

**cis-[Pt(II)(phen)]PF<sub>6</sub>** gelber Feststoff. Ausbeute: 0.050 g (56%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, MeCN-d<sub>3</sub>):  $\delta = 1.34$  (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.47 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.87 (dq,  $J = 11.8, 1.7$  Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.80 (m, 1H, H7- oder H4-phen), 7.99 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H, H5- oder H6-phen), 8.05 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H, H5- oder H6-phen), 8.16 (m, 1H, H4- oder H7-phen), 8.20 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H, H-2 oder H-3), 8.20 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, H-2 oder H-3), 8.69 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H, H3- oder H8-phen), 8.72 (m, 1H, H2- oder H9-phen), 8.78 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H, H3- oder H8-phen), 9.02 (m, 1H, H2- oder H9-phen) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = -144.2$  (sept,  $J = 711.2$  Hz, PF<sub>6</sub>) ppm. HR-ESI-MS:  $m/z$  (beobachtet, berechnet) = 655.1092, 655.1092 [ $M$ ]<sup>+</sup>.

**cis-[Pt(SeII)(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy)]PF<sub>6</sub>** oranger Feststoff. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -144.6 (sept, *J* = 706.3 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm. HR-ESI-MS: *m/z* (beobachtet, berechnet) = 791.1798, 791.1788 [M]<sup>+</sup>. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Acetonitrillösung des Komplexes erhalten werden.

**cis-[Pt(SeII)(phen)]PF<sub>6</sub>** brauner Feststoff. Ausbeute: 0.046 g (48%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 32 °C): δ = 1.29 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.44 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.94 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.99 (dd, *J* = 8.1, 5.5 Hz, 1H, H3- oder H8-phen), 8.25 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, H5- oder H6-phen), 8.31 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, H5- oder H6-phen), 8.34 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-2 oder H-3), 8.37 (m, 3H, H-2 oder H-3, H3- oder H8-phen), 8.93 (dd, *J* = 5.5, 0.9 Hz, 1H, H2- oder H9-phen), 8.99 (dd, *J* = 8.2, 0.7 Hz, 1H, H4- oder H7-phen), 9.09 (dd, *J* = 8.2, 0.9 Hz, 1H, H4- oder H7-phen), 9.21 (dd, *J* = 5.1, 0.9 Hz, 1H, H2- oder H9-phen) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = -144.2 (sept, *J* = 711.2 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm. HR-ESI-MS: *m/z* (beobachtet, berechnet) = 702.0520, 702.0546 [M]<sup>+</sup>

#### 5.4.5 Rutheniumkomplexe der Thio- und Selenoureate

**[Ru(η<sup>6</sup>-p-cym)(SeII)(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>** [Ru(η<sup>6</sup>-p-cym)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (50 mg, 0.082 mmol), HSeII (53.6 mg, 0.163 mmol), NEt<sub>3</sub> (23 μL, 0.165 mmol), PPh<sub>3</sub> (43 mg, 0.165 mmol) und NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (29 mg, 0.179 mmol) wurden in Methanol (10 mL) für 15 Minuten refluxiert. Zugabe von destilliertem Wasser in die klare rote Lösung führt zu einer orangen Suspension. Diese wird abfiltriert, der orange Feststoff wird mit Wasser und Diethylether gewaschen und bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet. Ausbeute 0.132 g (84%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.11 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.20 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.28 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.40 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.91 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 2.54 (sept, *J* = 6.9 Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.67 (dq, *J* = 13.2, 7.1 Hz, 1H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.92 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.35 (dq, *J* = 14.2, 7.1 Hz, 1H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.17 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H, H-3 cym), 5.65 (m, 2H, H-2 cym, H-3' cym), 5.72 (dd, *J* = 6.2, 1.0 Hz, 1H, H-2' cym), 7.33-7.46 (m, 15H, PPh<sub>3</sub>), 7.61 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-2), 8.03 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 39.5 (PPh<sub>3</sub>), -144.2 (sept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 716.1 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.4 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.0 (CCH<sub>3</sub>), 22.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.2 (CH), 46.4 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 49.5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 89.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 3.2 Hz, C-3 cym), 90.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 7.1 Hz, C-2 cym), 90.9 (C-3' cym), 92.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 1.5 Hz, C-2' cym), 98.7 (C-4 cym), 114.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 4.2 Hz, C-1 cym), 122.8 (C-3), 128.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 10.1 Hz, *m*-PPh<sub>3</sub>), 129.7 (C-2), 131.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 47.8 Hz, *i*-PPh<sub>3</sub>), 131.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 2.4 Hz, *p*-PPh<sub>3</sub>), 133.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 9.8 Hz, *o*-PPh<sub>3</sub>), 141.5 (C-1), 149.3 (C-4), 169.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 4.2 Hz, C-Se), 170.7 (C-O) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = -26 ppm. HR-ESI-MS: *m/z* (beobachtet, berechnet) = 826.1241, 826.1251 [M]<sup>+</sup>, 564.0341, 564.0339 [M-PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch Diffusi-

on von Diethylether in eine gesättigte Lösung des Komplexes in einer Mischung aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CDCl}_3$  erhalten werden.

**[Ru( $\eta^6$ -p-cym)(SII)(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>** [Ru( $\eta^6$ -p-cym)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (50 mg, 0.082 mmol), HSII (46.4 mg, 0.165 mmol), NEt<sub>3</sub> (23  $\mu\text{L}$ , 0.165 mmol), PPh<sub>3</sub> (43 mg, 0.165 mmol) und NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (29 mg, 0.179 mmol) wurden in Methanol (10 mL) für 15 Minuten refluxiert. Zugabe von destilliertem Wasser in die klare rote Lösung führt zu einer orangen Suspension. Diese wird abfiltriert, der rote Feststoff wird mit Wasser und Diethylether gewaschen sowie bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet. Ausbeute 0.058 g (38%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.17 (d,  $J$  = 6.9 Hz, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.20 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.22 (d,  $J$  = 6.9 Hz, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.32 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.83 (s, 3H, CCH<sub>3</sub> cym), 2.66 (sept,  $J$  = 6.9 Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.67 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.86 (dq,  $J$  = 14.2, 7.1 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.03 (dq,  $J$  = 14.2, 7.1 Hz, 1H, NCH<sub>2</sub>), 5.26 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 1H, H-3 cym, H-3' cym), 5.42 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 1H, H-3 cym, H-3' cym), 5.70 (dd,  $J$  = 6.1, 0.9 Hz, 1H, H-2 cym, H-2' cym), 5.82 (d,  $J$  = 6.2, 1.0 Hz, 1H, H-2 cym, H-2' cym), 7.34-7.45 (m, 15H, PPh<sub>3</sub>), 7.81 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H, H-2), 8.11 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H, H-3) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 37.9 (PPh<sub>3</sub>), -144.1 (sept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 716.1 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 12.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.0 (CCH<sub>3</sub>), 21.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.0 (CH), 46.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 47.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 87.8 (C-3 cym), 91.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 5.8 Hz, C-2 cym), 92.7 (C-3' cym), 93.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 2.7 Hz, C-2' cym), 102.2 (C-4 cym), 115.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 6.4 Hz, C-1 cym), 123.0 (C-3), 128.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 10.1 Hz, *m*-PPh<sub>3</sub>), 129.7 (C-2), 130.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 47.9 Hz, *i*-PPh<sub>3</sub>), 131.2 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 2.4 Hz, *p*-PPh<sub>3</sub>), 134.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 9.6 Hz, *o*-PPh<sub>3</sub>), 142.0 (C-1), 149.4 (C-4), 169.2 (C-O), 173.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 2.0 Hz, C-S) ppm. HR-ESI-MS:  $m/z$  (beobachtet, berechnet) = 778.1791, 778.1806 [M]<sup>+</sup>, 516.0889, 516.0895 [M-PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung des Komplexes in einer Mischung aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CDCl}_3$  erhalten werden.

#### 5.4.6 Galliumkomplex eines Selenoureates

[Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (17.3 mg, 0.07 mmol) und 3 Äquivalente des Selenoharnstoffs HSeII (120.4 mg, 0.37 mmol) wurden in Ethanol (15 mL) unter Rückfluss erhitzt und auf unterschiedliche Weise aufgearbeitet.

Nach 30 bis 45 Minuten Erhitzen in Ethanol und langsamem Abkühlen bilden sich nach einiger Zeit farblose Kristalle des Ethyl-4-Nitrobenzoats 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(O)OEt, dessen Molekülstruktur röntgenkristallographisch ermittelt wurde. Ob der Tris(selenoureato)galliumkomplex in der Mutterlauge vorhanden war, wurde nicht weiter untersucht.

In einem weiteren Ansatz wurde das Reaktionsgemisch aufkonzentriert. Dies führte zu einer gelben viskosen Masse, in der kleine Mengen gelber Kristalle und schwarzen Präzipitats

entstehen. Die Einkristallstrukturanalyse zeigt die Molekülstruktur des Galliumkomplexes  $[\text{Ga}(\text{SeII})_2\text{Cl}]$ . Folgendes ist aus den NMR-Daten der Lösung, aus der die Kristalle stammen, herauszulesen:

$^1\text{H}$ -NMR (114 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.26$  (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 3.54 (br. s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.89 (br. s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 8.23 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, H-2 oder -3), 8.29 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, H-2 oder -3) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.5$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 12.7 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 44.0 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 51.3 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 123.4 (C-3), 130.6 (C-2), 136.0 (C-1), 150.5 (C-4), 164.6 (C-O), 170.8 (C-Se) ppm.  $^{77}\text{Se}$  NMR (114 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 150.3$ , 267.8 (br. s) ppm.

Aus dem  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die Signale von einem oder mehr deprotonierten Selenoharnstoffliganden an einem Metallatom ablesbar. Damit unvereinbar sind die beiden Signale im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum, die auf zwei unterschiedliche Selenspezies schließen lassen. Aus der NMR-Probe kristallisierte eine Substanz aus, die als  $[\text{Ga}(\text{SeII})_2\text{Cl}]$  identifiziert werden konnte.

## 5.5 Synthesevorschriften und charakteristische Daten der Seleno- und Thiosemicarbazonderivate

### 5.5.1 Benennung einiger $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Thio- und Selenosemicarbazonatoderivate

Die Nummerierung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale erfolgt wie in Abbildung 5.5.1 dargestellt.

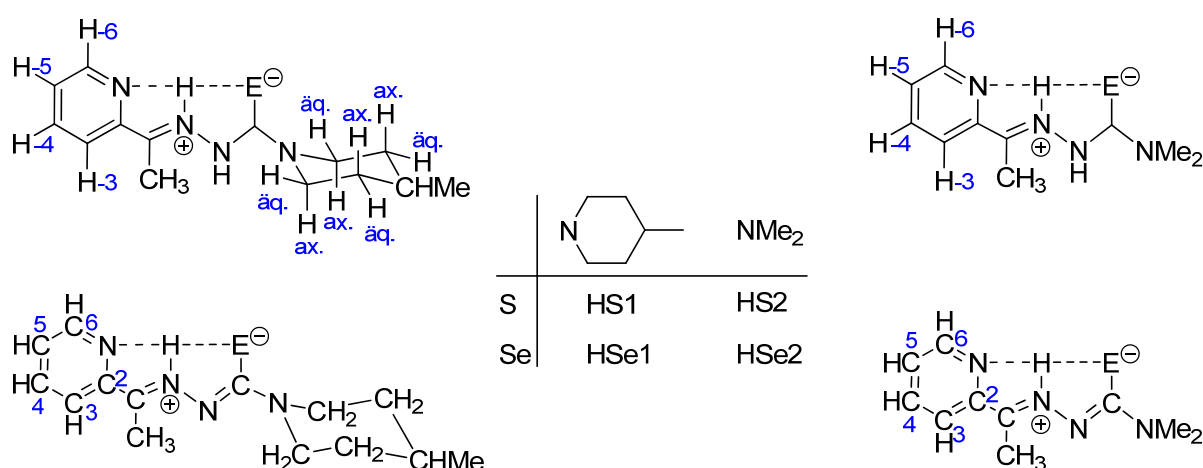


Abbildung 5.5.1. Illustration der Protonen- bzw. Kohlenstoffatombenennung in den Molekülstrukturen der Chalkogenosemicarbazone und ihrer Derivate.

### 5.5.2 Pyridylsubstituierte Thio- und Selenosemicarbazone

Die Synthese von **HS1** wurde bereits veröffentlicht, jedoch ohne vollständigen NMR-Datensatz.<sup>[179,180,190]</sup> Deshalb sind die Daten hier zum Vergleich noch einmal vollständig angegeben. Die Verbindung existiert in einer DMSO-Lösung als Gemisch aus drei Isomeren *EZ* : *E* : *Z* in einem Verhältnis von etwa 0.8:1:0.2, bestimmt über die Integrale. Die Zuordnung der Signale wurde anhand der Daten der Verbindungen **HS2** und **HSe2** vorgenommen.<sup>[96]</sup>

**HS1**:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 0.92 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 9H,  $\text{CHCH}_3$  *E*, *Z*, *EZ*), 1.06, 1.18 (br. s, 6H,  $\text{CH}_{\text{ax}}$  *E*, *Z*, *EZ*), 1.69 (m, 9H,  $\text{CH}_{\text{äq}}$ ,  $\text{CHCH}_3$  *E*, *Z*, *EZ*), 2.38, 2.60 (m, 9H,  $\text{NCCH}_3$  *E*, *Z*, *EZ*), 2.99, 3.14 (br. s, 6H,  $\text{NCH}_{\text{ax}}$  *E*, *Z*, *EZ*), 4.97, 4.60 (m, 6H,  $\text{NCH}_{\text{äq}}$  *E*, *Z*, *EZ*), 7.37 (m, 1H, H-5 py *E*), 7.49 (m, 1H, H-5 py *EZ*), 7.56 (dd,  $J$  = 7.3, 5.0 Hz, 1H, H-5 py *Z*), 7.78 (d,  $J$  = 7.9, 1H, H-3 py *Z*), 7.85, 7.97 (m, 4H, H-3 py *E*, *EZ*, H-4 py *E*, *EZ*), 8.09 (dt,  $J$  = 7.9, 1.7 Hz, 1H, H-4 py *Z*), 8.59 (m, 1H, H-6 py *E*), 8.70 (m, 1H, H-6 py *EZ*), 8.75 (d,  $J$  = 4.2 Hz, 1H, H-6 py *Z*), 9.64 (br. s, 1H, NH *E*), 14.81 (br. s, 1H, NH *EZ*), 15.18 (br. s, 1H, NH *Z*) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 12.2, 13.8 ( $\text{NCCH}_3$  *E*, *Z*, *EZ*), 21.6, 22.0 ( $\text{CHCH}_3$  *E*, *Z*, *EZ*), 30.7, 30.4 ( $\text{CHCH}_3$  *E*, *Z*, *EZ*), 34.0 ( $\text{CH}_2$  *E*, *EZ*), 33.6 ( $\text{CH}_2$  *E*, *EZ*), 49.4 ( $\text{NCH}_2$  *Z*), 49.4 ( $\text{NCH}_2$  *E*, *EZ*), 120.0 (C-3 py *E*), 122.3 (C-3 py *EZ*), 124.4 (C-3 py *Z*), 124.0



(C-5 py *E*), 124.6 (C-5 py *Z*), 125.3 (C-5 py *EZ*), 136.7 (C-4 py *E*), 138.3 (C-4 py *EZ*), 138.8 (C-4 py *Z*), 147.5, 149.9 (C-6 py *EZ*, *Z*), 148.7 (C-6 py *E*), 155.1 (CN *E*, *Z*, *EZ*), 179.5 (CS *Z*), 182.0, 183.7 (CS *E*, *EZ*) ppm. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, entstanden beim langsamen Verdampfen einer gesättigten Methanollösung des Komplexes.

**HSe1** ist bereits veröffentlicht, jedoch ohne NMR Daten.<sup>[181,190]</sup> Zu Vergleichszwecken werden diese Daten hier aufgeführt. Die Verbindung liegt in einer DMSO-Lösung in Form der drei Isomere *EZ* : *E* : *Z* in einem ungefähren Verhältnis von 1.0:0.4:0.1 vor, wie aus den Integralen ermittelt wurde. Die Zuordnung der Signale erfolgte in Anlehnung an die Literaturdaten von HSe2.<sup>[96]</sup>

**HSe1** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 0.92 (d, *J* = 6.1 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub> *EZ*), 0.94 (m, 9H, CHCH<sub>3</sub> *E*, *Z*), 1.07 (m, 2H, CH<sub>ax</sub> *EZ*, CH<sub>ax</sub> *Z*), 1.23 (q, *J* = 12.1 Hz, 2H, CH<sub>ax</sub> *E*), 1.70 (m, 9H, CH<sub>aq</sub>, CHCH<sub>3</sub> *E*, *Z*, *EZ*), 2.37 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub> *Z*), 2.38 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub> *E*), 3.03 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub> *EZ*), 3.03 (m, 2H, NCH<sub>ax</sub> *EZ*), 3.23 (t, *J* = 12.4 Hz, 2H, NCH<sub>ax</sub> *E*), 3.45 (m, 2H, NCH<sub>ax</sub> *Z*), 4.32 (d, *J* = 13.2 Hz, 2H, NCH<sub>aq</sub> *Z*), 4.71 (d, *J* = 13.2 Hz, 2H, NCH<sub>aq</sub> *E*), 5.05 (br. s, 2H, NCH<sub>aq</sub> *EZ*), 7.41 (m, 1H, H-5 py *E*), 7.55 (dd, *J* = 7.3, 4.9, 5.1 Hz, 1H, H-5 py *EZ*), 7.58 (m, 1H, H-5 py *Z*), 7.81 (m, 1H, H-4 py *Z*), 7.85 (qd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1H, H-4 py *E*), 7.91 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H-3 py *Z*), 8.01 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1H, H-4 py *EZ*), 8.04 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, H-3 py *E*), 8.60 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H, H-6 py *E*), 8.76 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H, H-6 py *EZ*, *Z*), 9.88 (br. s, 1H, NH *E*), 14.71 (br. s, 1H, NH *EZ*), 15.21 (br. s, 1H, NH *Z*) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 12.3 (NCCH<sub>3</sub> *Z*), 14.2 (NCCH<sub>3</sub> *EZ*), 12.3 (NCCH<sub>3</sub> *E*), 21.2 (CHCH<sub>3</sub> *E*), 21.4 (CHCH<sub>3</sub> *EZ*), 21.9 (CHCH<sub>3</sub> *Z*), 30.0 (CHCH<sub>3</sub> *Z*), 30.1 (CHCH<sub>3</sub> *E*), 30.7 (CHCH<sub>3</sub> *EZ*), 33.9 (CH<sub>2</sub> *E*, *Z*, *EZ*), 52.7 (NCH<sub>2</sub> *E*, *EZ*), 55.9 (NCH<sub>2</sub> *Z*), 120.0 (C-3 py *E*), 122.6 (C-3 py *EZ*), 124.0 (C-5 py *E*), 124.4 (C-3 py *Z*), 124.6 (C-5 py *Z*), 125.5 (C-5 py *EZ*), 136.5 (C-4 py *E*), 138.1 (C-4 py *EZ*), 138.7 (C-4 py *Z*), 143.2 (CN), 147.5 (C-6 py *Z*), 147.9 (CN), 148.7 (C-6 py *E*), 149.9 (C-6 py *EZ*), 151.1 (CN *Z*), 152.1 (CN *E*), 154.8 (CN *EZ*), 187.7 (CS *Z*), 180.5 (CS *E*), 182.0 (CS *EZ*) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (114 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 65 (*EZ*), 328 (*E*, *Z*) ppm. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, entstanden beim langsamen Verdampfen einer gesättigten Acetonitrillösung des Komplexes.

### 5.5.3 Goldkomplexes der Seleno- und Thiosemicarbazonate

Zu einer methanolischen Lösung (10 mL) des entsprechenden Thiosemicarbazons (HS1, HS2 oder HS3) wurde Natriummethoxid (1.2 Äquivalente) gegeben. Nachdem die Mischung 15 Minuten gerührt hat, wurde das feste Phosphangoldchlorid (0.9 Äquivalente) hinzugefügt. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht unter Lichtausschluss gerührt.

Zwei Aufreinigungsmethoden wurden genutzt:

A) War eine Suspension mit viel Feststoff entstanden, so wurde dieser abfiltriert und mit kleinen Mengen Methanol, destilliertem Wasser und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

B) War eine Suspension mit wenig Feststoff oder eine Lösung vorhanden, so wurde das Lösemittel im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan gelöst und durch Celite filtriert. Nach Einengen der Lösung wurde das Produkt mit einem geeigneten Lösemittel wie Diethylether, Hexan oder Pentan gefällt. Das Präzipitat wurde abfiltriert, mit wenig Lösemittel gewaschen und an der Luft getrocknet.

**[Au(S1)(PPh<sub>3</sub>)]** Aufarbeitungsmethode A: hellgelber Feststoff. Ausbeute: 0.063 g (42%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.96 (d, *J* = 6.1 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.23 (qd, *J* = 11.4, 2.6 Hz, 2H, CH<sub>ax</sub>), 1.67 (m, 3H, CH<sub>äq</sub>, CHCH<sub>3</sub>), 2.53 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 2.96 (dt, *J* = 12.7, 1.9 Hz, 2H, NCH<sub>ax</sub>), 4.95 (d, *J* = 13.2 Hz, 2H, NCH<sub>äq</sub>), 6.41 (dt, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1H, H-4 py), 6.62 (ddd, *J* = 7.3, 4.9, 1.0 Hz, 1H, H-5 py), 7.25 (m, 6H, *m*-PPh<sub>3</sub>), 7.35 (m, 6H, *o*-PPh<sub>3</sub>), 7.45 (m, 3H, *p*-PPh<sub>3</sub>), 8.15 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, H-3 py), 8.29 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 37.6 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 15.0 (NCCH<sub>3</sub>), 21.8 (CHCH<sub>3</sub>), 31.8 (CHCH<sub>3</sub>), 34.4 (CH<sub>2</sub>), 48.3 (NCH<sub>2</sub>), 122.1 (C-3 py, C-5 py), 129.0 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 11.3 Hz, *m*-PPh<sub>3</sub>), 130.7 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 55.9 Hz, *i*-PPh<sub>3</sub>), 131.2 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 2.4 Hz, *p*-PPh<sub>3</sub>), 134.1 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 13.9 Hz, *o*-PPh<sub>3</sub>), 134.9 (C-4 py), 148.2 (C-6 py), 156.9 (CN), 158.2 (CN), 171.9 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>AuPS (734.64 g/mol): C 52.32, H 4.66, N 7.63, S 4.36; gefunden: C 51.92, H 4.84, N 7.39, S 4.03.

**[Au(S1)(PTA)]** Aufarbeitungsmethode A: senfgelber Feststoff. Ausbeute: 0.072 g (45%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.95 (d, *J* = 6.1 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.21 (m, *J* = 13.0, 4.0 Hz, 2H, CH<sub>ax</sub>), 1.65 (m, 3H, CH<sub>äq</sub>, CHCH<sub>3</sub>), 2.51 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 2.93 (dt, *J* = 12.9, 1.8 Hz, 2H, NCH<sub>ax</sub>), 3.66 (s, 6H, PCH<sub>2</sub>N), 4.30 (AB<sub>quart</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 13.6 Hz, 6H, NCH<sub>2</sub>N), 4.86 (m, *J* = 13.2, 1.7 Hz, 2H, NCH<sub>äq</sub>), 7.34 (ddd, *J* = 7.4, 4.8, 1.2 Hz, 1H, H-5 py), 7.81 (dt, *J* = 7.4, 1.8 Hz, 1H, H-4 py), 8.07 (dd, *J* = 8.0, 0.8 Hz, 1H, H-3 py), 8.67 (ddd, *J* = 4.8, 1.7, 0.9 Hz, 1H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = - 50.9 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 15.6 (NCCH<sub>3</sub>), 22.2 (CHCH<sub>3</sub>), 32.2 (CHCH<sub>3</sub>), 34.9 (CH<sub>2</sub>), 48.8 (NCH<sub>2</sub>), 53.5 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 20.0 Hz, PCH<sub>2</sub>N), 73.7 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 7.7 Hz, NCH<sub>2</sub>N), 123.0 (C-3 py), 123.4 (C-5 py), 136.1 (C-4 py), 149.5 (C-6 py), 157.1 (N), 160.0 (CN), 173.5 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>N<sub>7</sub>AuPS · 1 H<sub>2</sub>O (647.53 g/mol): C 37.10, H 5.14, N 15.14, S 4.95; gefunden: C 36.96, H 5.40, N 15.03, S 4.64

**[Au<sub>2</sub>(S1)<sub>2</sub>(μ-dppe)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.054 g (69%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.97 (d, *J* = 6.1 Hz, 6H, CHCH<sub>3</sub>), 1.30 (qd, *J* = 11.5, 3.6 Hz, 4H, CH<sub>ax</sub>), 1.69 (m, 6H, CH<sub>äq</sub>, CHCH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 4H, PCH<sub>2</sub>), 2.56 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 3.02 (t, *J* = 12.0 Hz, 4H, NCH<sub>ax</sub>), 5.02 (d, *J* = 13.0 Hz, 4H, NCH<sub>äq</sub>), 6.40 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, H-4 py), 6.63 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-5 py), 7.33 (m, 16H, *o*-PPh<sub>2</sub>, *m*-PPh<sub>2</sub>),

7.39 (m, 4H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.97 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, H-3 py), 8.23 (d,  $J = 4.1$  Hz, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 35.5$  ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 15.7$  (NCCH<sub>3</sub>), 21.9 (CHCH<sub>3</sub>), 24.5 (PCH<sub>2</sub>), 31.7 (CHCH<sub>3</sub>), 34.3 (CH<sub>2</sub>), 48.2 (NCH<sub>2</sub>), 122.1 (C-5 py), 122.2 (C-3 py), 129.1 (ABX-t, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.9 (ABX-t, *i*-PPh<sub>2</sub>), 131.4 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.1 (ABX-t, *o*-PPh<sub>2</sub>), 134.8 (C-4 py), 148.4 (C-6 py), 157.3 (CN), 158.3 (CN), 172.6 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>54</sub>H<sub>62</sub>N<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (1343.13 g/mol): C 48.29, H 4.65, N 8.34, S 4.77; gefunden: C 47.67, H 4.91, N 8.00, S 4.49.

**[Au<sub>2</sub>(S1)<sub>2</sub>( $\mu$ -dppee)]** Aufarbeitungsmethode A: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.053 g (68%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.97$  (d,  $J = 56.0$  Hz, 6H, CHCH<sub>3</sub>), 1.29 (m, 4H, CH<sub>ax</sub>), 1.72 (m, 6H, CH<sub>äq</sub>, CHCH<sub>3</sub>), 2.60 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 3.04 (t,  $J = 12.6$  Hz, 4H, NCH<sub>ax</sub>), 5.06 (d,  $J = 12.6$  Hz, 4H, NCH<sub>äq</sub>), 5.56 (m, 2H, PCH), 6.67 (dt,  $J = 7.6, 1.4$  Hz, 2H, H-4 py), 6.88 (dt,  $J = 5.1$  Hz, 2H, H-5 py), 7.24 (m, 8H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.33 (m, 12H, *o*-PPh<sub>2</sub>, *p*-PPh<sub>2</sub>), 8.13 (dd,  $J = 7.9$  Hz, 2H, H-3 py), 8.44 (dd,  $J = 3.5$  Hz, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 24.5$  ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 14.7$  (NCCH<sub>3</sub>), 22.0 (CHCH<sub>3</sub>), 31.7 (CHCH<sub>3</sub>), 34.5 (CH<sub>2</sub>), 48.3 (NCH<sub>2</sub>), 121.8 (C-5 py), 122.8 (C-3 py), 129.2 (ABX-t, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.5 (ABX-t, *i*-PPh<sub>2</sub>), 131.2 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.9 (ABX-t, *o*-PPh<sub>2</sub>), 134.9 (C-4 py), 137.6 (m, PCH), 147.9 (C-6 py), 155.6 (CN), 158.8 (CN), 172.7 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>54</sub>H<sub>60</sub>N<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (1341.12 g/mol): C 48.36, H 4.51, N 8.36, S 4.78; gefunden: C 47.81, H 4.30, N 8.43, S 4.30.

**[Au<sub>2</sub>(S1)<sub>2</sub>( $\mu$ -dppp)]** Aufarbeitungsmethode A: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.020 g (26%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.94$  (d,  $J = 5.8$  Hz, 6H, CHCH<sub>3</sub>), 1.24 (m, 6H, CH<sub>ax</sub>, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.68 (m, 6H, CH<sub>äq</sub>, CHCH<sub>3</sub>), 1.87 (m, 4H, PCH<sub>2</sub>), 2.52 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 3.00 (t,  $J = 12.4$  Hz, 4H, NCH<sub>ax</sub>), 5.32 (d,  $J = 12.9$  Hz, 4H, NCH<sub>äq</sub>), 6.38 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H, H-4 py), 6.76 (m, 2H, H-5 py), 7.30-7.51 (m, 20H, PPh<sub>2</sub>), 7.99 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H, H-3 py), 8.32 (d,  $J = 7.0, 3.3$  Hz, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 31.6$  ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 15.5$  (NCCH<sub>3</sub>), 21.9 (CHCH<sub>3</sub>), 27.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 33.6 Hz, PCH<sub>2</sub>), 31.7 (CHCH<sub>3</sub>), 34.4 (CH<sub>2</sub>), 48.1 (NCH<sub>2</sub>), 122.2 (C-5 py), 122.4 (C-3 py), 128.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.4 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 130.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 54.3 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 131.1 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13.9 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 135.1 (C-4 py), 148.1 (C-6 py), 156.6 (CN), 158.5 (CN), 172.7 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>55</sub>H<sub>64</sub>N<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (1357.16 g/mol): C 48.67, H 4.75, N 8.26, S 4.73; gefunden: C 48.11, H 4.25, N 8.04, S 4.25.

**[Au<sub>2</sub>(S1)<sub>2</sub>( $\mu$ -dppb)]** Aufarbeitungsmethode A: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.059 g (76%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.96$  (d,  $J = 6.2$  Hz, 6H, CHCH<sub>3</sub>), 1.12 (m, 4H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.29 (qd,  $J = 12.1, 2.3$  Hz, 4H, CH<sub>ax</sub>), 1.49 (m, 4H, PCH<sub>2</sub>), 1.68 (m, 6H, CH<sub>äq</sub>, CHCH<sub>3</sub>), 2.53 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 3.00 (dt,  $J = 12.6, 1.8$  Hz, 4H, NCH<sub>ax</sub>), 5.00 (d,  $J = 13.1$  Hz, 4H, NCH<sub>äq</sub>), 6.49 (dt,  $J = 7.7, 1.7$  Hz, 2H, H-4 py), 6.74 (ddd, 2H, H-5 py), 7.34-7.45 (m, 12H, *m*-PPh<sub>2</sub>, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.49-7.58 (m, 8H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 8.08 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H, H-3 py), 8.19 (m, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 31.9$  ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 15.1$  (NCCH<sub>3</sub>), 21.9 (CHCH<sub>3</sub>), 26.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 4.5 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 34.3 Hz,

PCH<sub>2</sub>), 31.7 (CHCH<sub>3</sub>), 34.3 (CH<sub>2</sub>), 48.2 (NCH<sub>2</sub>), 122.0 (C-5 py), 122.3 (C-3 py), 128.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.3 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 131.1 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 131.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 53.7 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 133.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13.7 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 134.9 (C-4 py), 148.1 (C-6 py), 156.4 (CN), 158.4 (CN), 172.6 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>56</sub>H<sub>66</sub>N<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (1371.19 g/mol): C 49.05, H 4.85, N 8.17, S 4.68; gefunden: C 48.69, H 4.91, N 8.14, S 4.57.

**[Au<sub>2</sub>(S1)<sub>2</sub>(μ-dppf)]** Aufarbeitungsmethode A: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.051 g (69%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.95 (d, *J* = 5.9 Hz, 6H, CHCH<sub>3</sub>), 1.30 (m, *J* = 11.2 Hz, 4H, CH<sub>ax</sub>), 1.70 (m, *J* = 11.3 Hz, 6H, CH<sub>aq</sub>, CHCH<sub>3</sub>), 2.56 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 3.01 (t, *J* = 12.3 Hz, 4H, NCH<sub>ax</sub>), 3.87 (s, 4H, PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.61 (s, 4H, PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.02 (d, *J* = 12.2 Hz, 4H, NCH<sub>aq</sub>), 6.43 (dt, *J* = 7.6, 0.8 Hz, 2H, H-4 py), 6.59 (dt, *J* = 4.9, 0.8 Hz, 2H, H-5 py), 7.18 -7.32 (m, 16H, *m*-PPh<sub>2</sub>, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.36 (m, 4H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 8.16 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, H-3 py), 8.28 (d, *J* = 4.4, 0.8 Hz, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 31.5 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.5 (NCCH<sub>3</sub>), 21.9 (CHCH<sub>3</sub>), 31.7 (CHCH<sub>3</sub>), 34.3 (CH<sub>2</sub>), 48.3 (NCH<sub>2</sub>), 73.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 65.4 Hz, C-1' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 74.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13.1 Hz, C-2' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 75.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 8.2 Hz, C-3' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 122.0 (C-5 py), 122.3 (C-3 py), 128.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.4 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 130.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 2.2 Hz, *p*-PPh<sub>2</sub>), 131.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 56.8 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 133.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 14.2 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 134.8 (C-4 py), 148.0 (C-6 py), 157.0 (CN), 158.1 (CN), 171.7 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>62</sub>H<sub>66</sub>N<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (1499.10 g/mol): C 49.67, H 4.44, N 7.47, S 4.28; gefunden: C 48.96, H 4.44, N 7.35, S 4.04.

**[Au(S2)PPh<sub>3</sub>]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.108 g (78%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.62 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.37 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 6.33 (dt, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1H, H-4 py), 6.58 (ddd, *J* = 7.2, 5.1, 0.6 Hz, 1H, H-5 py), 7.34 (m, 15H, PPh<sub>3</sub>), 8.20 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-3 py), 8.31 (m, 1H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 37.7 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.3 (NCCH<sub>3</sub>), 40.0 (NMe<sub>2</sub>), 121.9 (C-5 py), 122.3 (C-3 py), 128.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.4 Hz, *m*-PPh<sub>3</sub>), 130.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 54.6 Hz, *i*-PPh<sub>3</sub>), 131.2 (*p*-PPh<sub>3</sub>), 134.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13.9 Hz, *o*-PPh<sub>3</sub>), 134.8 (C-4 py), 147.9 (C-6 py), 156.6 (CN), 158.3 (CN), 172.3 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>AuN<sub>4</sub>PS (680.55 g/mol): C 49.42, H 4.15, N 8.23, S 4.71; gefunden: C 48.89, H 4.27, N 8.55, S 4.67. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch langsame Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethanolösung des Komplexes erhalten werden.

**[Au(S2)P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>]** Aufarbeitungsmethode A: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.038 g (57%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.44 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 2.52 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.32 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 6.63-6.66 (m, 2H, H-4 py, H-5 py), 6.91 (m, 3H, H-6' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.09 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, H-5' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.20 (m, 3H, H-3' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.35 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, H-4' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 8.23 (m, 1H, H-3 py), 8.32 (m, 1H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.3 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.3 (NCCH<sub>3</sub>), 23.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 10.5 Hz, CH<sub>3</sub> P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 40.0 (NMe<sub>2</sub>), 121.1 (C-3 py), 121.8 (C-5 py), 126.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 10.2 Hz, C-5' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 126.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 54.7 Hz, C-1' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 131.3 (C-4' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 132.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> =

8.6 Hz, C-3' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 133.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 10.7 Hz, C-6' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 134.5 (C-4 py), 143.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.7 Hz, C-2' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 147.7 (C-6 py), 155.7 (CN), 157.8 (CN), 170.1 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>31</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>AuPS (722.63 g/mol): C 51.52, H 4.74, N 7.75, S 4.44; gefunden: C 51.30, H 4.91, N 7.84, S 4.38.

**[Au(S2)P(*p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.052 g (79%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.62 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.37 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 3.82 (s, 9H, OMe), 6.43 (dt, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1H, H-4 py), 6.62 (ddd, *J* = 7.4, 4.9, 1.1 Hz, 1H, H-5 py), 6.83 (d, *J* = 8.1 Hz, 6H, H-3' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 7.18 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 11.7 Hz, *J* = 8.7 Hz, 6H, H-2' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 8.27 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, H-3 py), 8.34 (dd, *J* = 4.8, 0.8 Hz, 1H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 33.8 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.1 (NCCH<sub>3</sub>), 40.0 (NMe<sub>2</sub>), 55.3 (OMe), 114.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 12.5 Hz, C-3' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 121.9 (C-5 py), 122.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 61.6 Hz, C-1' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 122.4 (C-3 py), 134.8 (C-4 py), 135.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 15.5 Hz, C-2' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 147.8 (C-6 py), 156.3 (CN), 158.3 (CN), 161.7 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 2.0 Hz, C-4' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 172.1 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>31</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>AuO<sub>3</sub>PS (770.63 g/mol): C 48.32, H 4.45, N 7.27, S 4.16; gefunden: C 47.98, H 4.51, N 7.24, S 3.84.

**[Au(S2)(PTA)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.061 g (83%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.59 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.32 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 3.70 (s, 6H, PCH<sub>2</sub>N), 4.33 (AB<sub>quart</sub>, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.8 Hz, 6H, NCH<sub>2</sub>N), 7.32 (ddd, *J* = 7.2, 4.9, 1.2 Hz, 1H, H-5 py), 7.78 (t, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 1H, H-4 py), 8.08 (d, *J* = 7.4, 1.4 Hz, 1H, H-3 py), 8.70 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -51.0 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.5 (NCCH<sub>3</sub>), 40.1 (NMe<sub>2</sub>), 53.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 20.0 Hz, PCH<sub>2</sub>N), 73.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 7.6 Hz, NCH<sub>2</sub>N), 122.2 (C-5 py), 123.3 (C-3 py), 135.4 (C-4 py), 148.9 (C-6 py), 156.7 (CN), 159.8 (CN), 173.9 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>N<sub>7</sub>AuPS (575.42 g/mol): C 33.46, H 4.38, N 17.04, S 5.57; gefunden: C 32.39, H 4.30, N 16.40, S 4.99.

**[Au<sub>2</sub>(S2)<sub>2</sub>(μ-dppm)]** Aufarbeitungsmethode A: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.047 g (72%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.57 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 2.59 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>), 3.38 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 6.34 (dt, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 2H, H-4 py), 6.65 (ddd, *J* = 7.6, 5.0, 1.1 Hz, 2H, H-5 py), 7.21-7.28 (m, 8H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.32-7.40 (m, 12H, *o*-PPh<sub>2</sub>, *p*-PPh<sub>2</sub>), 8.10 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-3 py), 8.30 (ddd, *J* = 4.3, 1.3, 0.9 Hz, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.8 ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>N<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (1220.93 g/mol): C 44.27, H 3.96, N 9.18, S 5.25; gefunden: C 44.19, H 4.06, N 9.17, S 5.05.

**[Au<sub>2</sub>(S2)<sub>2</sub>(μ-dppe)]** Aufarbeitungsmethode A: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.044 g (61%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.10 (s, 4H, PCH<sub>2</sub>), 2.58 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 3.39 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 6.39 (dt, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 2H, H-4 py), 6.62 (dd, *J* = 1.3 Hz, 2H, H-5 py), 7.28-7.45 (m, 20H, PPh<sub>2</sub>), 7.96 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, H-3 py), 8.22 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 35.9 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.6 (NCCH<sub>3</sub>),

24.6 (ABX-t, PCH<sub>2</sub>), 40.1 (NMe<sub>2</sub>), 122.1 (C-5 py), 122.2 (C-3 py), 129.1 (ABX-t, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.8 (ABX-t, *i*-PPh<sub>2</sub>), 131.4 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.1 (ABX-t, *o*-PPh<sub>2</sub>), 134.8 (C-4 py), 148.4 (C-6 py), 157.1 (CN), 158.4 (CN), 173.0 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>46</sub>H<sub>50</sub>N<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (1234.95 g/mol): C 44.74, H 4.08, N 9.07, S 5.19; gefunden: C 44.18, H 3.93, N 8.94, S 4.86.

**[Au<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppee)]** Aufarbeitungsmethode A: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.045 g (63%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.58 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 3.40 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 5.80 (m, 2H, PCH), 6.62 (dt, *J* = 7.6, 1.8 Hz, 2H, H-4 py), 6.82 (dt, *J* = 5.2, 1.6 Hz, 2H, H-5 py), 7.16 -7.44 (m, 20H, PPh<sub>2</sub>), 8.10 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, H-3 py), 8.39 (dd, *J* = 3.8, 0.9 Hz, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.4 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.7 (NCCH<sub>3</sub>), 40.2 (NMe<sub>2</sub>), 121.7 (C-5 py), 122.7 (C-3 py), 129.1 (ABX-t, *m*-PPh<sub>2</sub>), 130.2 (ABX-t, *i*-PPh<sub>2</sub>), 131.2 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.8 (ABX-t, *o*-PPh<sub>2</sub>), 134.9 (C-4 py), 138.1 (m, PCH), 147.9 (C-6 py), 155.4 (CN), 158.8 (CN), 173.0 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>46</sub>H<sub>48</sub>N<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (1232.94 g/mol): C 44.81, H 3.92, N 9.09, S 5.20; gefunden: C 44.30, H 3.77, N 9.04, S 4.86. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung des Komplexes aus CDCl<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten werden.

**[Au<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppp)]** Aufarbeitungsmethode A: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.041 g (60%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.15-1.31 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.88 (m, 4H, PCH<sub>2</sub>), 2.55 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 3.38 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 6.37 (dt, *J* = 7.6, 1.7 Hz, 2H, H-4 py), 6.76 (ddd, *J* = 7.3, 5.9, 1.0 Hz, 2H, H-5 py), 7.29 -7.54 (m, 20H, PPh<sub>2</sub>), 7.97 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-3 py), 8.32 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 31.7 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.4 (NCCH<sub>3</sub>), 19.5 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.7 (dd, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 34.7 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 12.5 Hz, PCH<sub>2</sub>), 40.0 (NMe<sub>2</sub>), 122.2 (C-5 py), 122.4 (C-3 py), 128.9 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 11.2 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 130.7 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 53.9 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 131.1 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 1.6 Hz, *p*-PPh<sub>2</sub>), 133.5 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 13.8 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 135.0 (C-4 py), 148.1 (C-6 py), 156.4 (CN), 158.5 (CN), 173.1 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>47</sub>H<sub>52</sub>N<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (1248.98 g/mol): C 45.20, H 4.20, N 8.97, S 5.13; gefunden: C 44.67, H 4.37, N 9.07, S 5.52.

**[Au<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppb)]** Aufarbeitungsmethode A: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.060 g (85%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.13 (s, 4H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.49 (s, 4H, PCH<sub>2</sub>), 2.55 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 3.37 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 6.48 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, H-4 py), 6.74 (ddd, *J* = 6.3, 5.8, 0.7 Hz, 2H, H-5 py), 7.35 -7.48 (m, 12H, *m*-PPh<sub>2</sub>, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.50 -7.61 (m, 8H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 8.07 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-3 py), 8.19 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 33.9 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.0 (NCCH<sub>3</sub>), 26.6 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 18.9 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 4.5 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.7 (dd, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 35.5 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 2.0 Hz, PCH<sub>2</sub>), 40.1 (NMe<sub>2</sub>), 121.9 (C-5 py), 122.3 (C-3 py), 128.9 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 11.1 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 131.1 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 131.2 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 55.3 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 133.2 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 13.5 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 134.9 (C-4 py), 148.1 (C-6 py), 156.1 (CN), 158.5 (CN), 173.1 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für

$C_{48}H_{54}N_8Au_2P_2S_2$  (1263.01 g/mol): C 45.65, H 4.31, N 8.87, S 5.08; gefunden: C 44.77, H 4.28, N 8.42, S 4.58.

**[Au<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppf)]** Aufarbeitungsmethode A: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.053 g (78%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.58 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 3.38 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 3.87 (s, 4H, H-2' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.60 (s, 4H, H-3' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.41 (dt, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 2H, H-4 py), 6.58 (ddd, *J* = 7.2, 4.8, 0.9 Hz, 2H, H-5 py), 7.19 -7.30 (m, 16H, *m*-PPh<sub>2</sub>, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.35 (m, 4H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 8.12 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-3 py), 8.28 (d, *J* = 4.6, 0.9 Hz, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 31.5 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.5 (NCCH<sub>3</sub>), 40.1 (NMe<sub>2</sub>), 73.2 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 65.3 Hz, C-1' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 74.0 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 13.3 Hz, C-2' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 75.3 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 8.1 Hz, C-3' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 122.0 (C-5 py), 122.3 (C-3 py), 128.5 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 11.4 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 130.9 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 2.1 Hz, *p*-PPh<sub>2</sub>), 131.6 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 56.7 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 133.4 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 14.2 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 134.8 (C-4 py), 148.0 (C-6 py), 156.8 (CN), 158.2 (CN), 172.4 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>54</sub>H<sub>54</sub>N<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (1390.92 g/mol): C 46.63, H 3.91, N 8.06, S 4.61; gefunden: C 46.41, H 3.89, N 8.00, S 4.36.

**[Au(S<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)]** Aufarbeitungsmethode A: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.038 g (55%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.50 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 2.62 (s, 3H, SMe), 7.04 (ddd, *J* = 7.7, 5.1, 1.5 Hz, 1H, H-5 py), 7.22 (dt, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 1H, H-4 py), 7.38-7.55 (m, 15H, PPh<sub>3</sub>), 8.31 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, H-3 py), 8.51 (m, 1H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 37.7 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.2 (NCCH<sub>3</sub>), 16.7 (SCH<sub>3</sub>), 121.9 (C-3 py), 123.4 (C-5 py), 129.1 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 11.5 Hz, *m*-PPh<sub>3</sub>), 129.6 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 60.0 Hz, *i*-PPh<sub>3</sub>), 131.6 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 2.2 Hz, *p*-PPh<sub>3</sub>), 134.2 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 13.9 Hz, *o*-PPh<sub>3</sub>), 135.6 (C-4 py), 148.3 (C-6 py), 156.7 (CN), 161.2 (CN), 166.3 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>AuPS<sub>2</sub> (638.58 g/mol): C 47.44, H 3.69, N 6.15, S 9.38; gefunden: C 47.03, H 3.66, N 6.08, S 9.14.

**[Au(S<sub>3</sub>)P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>]** Aufarbeitungsmethode A: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.038 g (57%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.44 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 2.55 (s, 3H, SMe), 2.70 (s, 9H, Me), 6.96 (dd, *J* = 7.9, 1.2 Hz, 3H, H-6' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.16 (dt, *J* = 5.0, 1.2 Hz, 1H, H-5 py), 7.19 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, H-5' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.35 (t, *J* = 5.0 Hz, 3H, H-3' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.45 (dt, *J* = 7.3, 0.8 Hz, 3H, H-4' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.52 (dt, *J* = 7.5, 1.9 Hz, 3H, H-4 py), 8.32 (dd, *J* = 8.0, 0.8 Hz, 1H, H-3 py), 8.55 (ddd, *J* = 4.8, 1.7, 0.8 Hz, 1H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.7 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.7 (NCCH<sub>3</sub>), 16.8 (SCH<sub>3</sub>), 23.3 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 11.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 121.5 (C-3 py), 123.4 (C-5 py), 125.8 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 55.6 Hz, C-1' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 126.6 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 9.8 Hz, C-5' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 131.7 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 1.9 Hz, C-4' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 132.2 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 8.7 Hz, C-3' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 133.6 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 9.1 Hz, C-6' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 135.8 (C-4 py), 143.1 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 12.5 Hz, C-2' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 148.2 (C-6 py), 156.6 (CN), 160.3 (CN), 164.4 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>AuPS<sub>2</sub> · 0.25 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (746.12 g/mol): C 48.65, H 4.25, N 5.63, S 8.57; gefunden: C 49.11, H 3.83, N 5.66, S 8.65.

**[Au(S3)P(*p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.012 g (17%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.50 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 2.62 (s, 3H, SMe), 3.84 (s, 9H, OMe), 6.92 (m, 6H, H-3' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 6.94 (ddd, *J* = 7.4, 4.8, 1.2 Hz, 1H, H-5 py), 7.30 (dt, *J* = 7.6, 1.8 Hz, 1H, H-4 py), 7.40 (m, 6H, H-2' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 8.34 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H-3 py), 8.53 (ddd, *J* = 4.8, 1.8, 0.9 Hz, 1H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 35.2 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.4 (NCCH<sub>3</sub>), 16.8 (SCH<sub>3</sub>), 55.4 (OMe), 114.7 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 13.3 Hz, C-3' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 123.0 (C-3 py), 123.4 (C-5 py), 135.7 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 15.6 Hz, C-2' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 135.7 (C-4 py), 148.3 (C-6 py) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>AuO<sub>3</sub>PS<sub>2</sub> (773.66 g/mol): C 46.57, H 4.04, N 5.43, S 8.29; gefunden: C 45.36, H 4.05, N 5.50, S 7.99.

**[Au(S3)(PTA)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.052 g (70%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.50 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 2.59 (s, 3H, SMe), 3.94 (s, 6H, PCH<sub>2</sub>N), 4.39 (AB<sub>quart</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 13.6 Hz, 6H, NCH<sub>2</sub>N), 7.34 (dt, *J* = 5.2, 1.7 Hz, 1H, H-5 py), 7.78 (dt, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 1H, H-4 py), 8.26 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-3 py), 8.68 (d, *J* = 4.5 Hz, 1H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -50.5 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.8 (NCCH<sub>3</sub>), 16.6 (SCH<sub>3</sub>), 52.7 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 19.7 Hz, PCH<sub>2</sub>N), 73.1 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 7.7 Hz, NCH<sub>2</sub>N), 122.4 (C-3 py), 123.6 (C-5 py), 136.0 (C-4 py), 148.8 (C-6 py), 157.4 (CN), 161.9 (CN), 167.7 (C-S) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>AuPS<sub>2</sub> (578.45 g/mol): C 31.15, H 3.83, N 14.53, S 11.09; gefunden: C 31.15, H 3.89, N 14.44, S 10.82.

**[Au<sub>2</sub>(S3)<sub>2</sub>(μ-dppm)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.037 g (55%). <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.47 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 2.56 (s, 6H, SMe), 3.55 (br. s, 2H, PCH<sub>2</sub>), 7.09 (t, *J* = 5.7 Hz, 2H, H-5 py), 7.30-7.43 (m, 14H, *m*-PPh<sub>2</sub>, *p*-PPh<sub>2</sub>, H-4 py), 7.67 (s, 8H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 8.25 (m, 2H, H-3 py), 8.47 (s, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 28.2 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.2 (NCCH<sub>3</sub>), 16.8 (SMe), 29.4 (PCH<sub>2</sub>), 122.1 (C-3 py), 123.3 (C-5 py), 129.2 (*m*-PPh<sub>2</sub>), 131.9 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.5 (*o*-PPh<sub>2</sub>), 135.8 (C-4 py), 148.4 (C-6 py), 156.7 (CN), 160.6 (CN), 167.1 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>43</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub> · 0.75 Et<sub>2</sub>O (1282.57 g/mol): C 43.08, H 3.89, N 6.55, S 10.00; gefunden: C 43.07, H 3.89, N 6.56, S 9.98.

**[Au<sub>2</sub>(S3)<sub>2</sub>(μ-dppe)]** Aufarbeitungsmethode A: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.053 g (61%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.50 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 2.61 (s, 10H, SMe, PCH<sub>2</sub>), 7.08 (dt, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 2H, H-5 py), 7.27 (dt, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 2H, H-4 py), 7.40 -7.45 (m, 12H, *p*-PPh<sub>2</sub>, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.62 (d, *J* = 6.2 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 8.25 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-3 py), 8.50 (dd, *J* = 4.8, 1.6 Hz, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 37.7 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.4 (NCCH<sub>3</sub>), 16.7 (SMe), 24.4 (PCH<sub>2</sub>), 121.8 (C-3 py), 123.6 (C-5 py), 128.6 (ABX-t, *i*-PPh<sub>2</sub>), 129.5 (ABX-t, *m*-PPh<sub>2</sub>), 132.1 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.3 (ABX-t, *o*-PPh<sub>2</sub>), 135.7 (C-4 py), 148.5 (C-6 py), 156.6 (CN), 161.6 (CN), 165.5 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>44</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (1241.01 g/mol): C 42.58, H 3.57, N 6.77, S 10.34; gefunden: C 42.48, H 3.60, N 6.71, S 10.12.



**[Au<sub>2</sub>(S<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppp)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.045 g (63%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.74 (br. s, 2H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.46 (s, 10H, PCH<sub>2</sub>, NCCH<sub>3</sub>), 2.59 (s, 6H, SMe), 7.08 (dt, *J* = 7.3, 4.8, 1.0 Hz, 2H, H-5 py), 7.15 (dt, *J* = 7.0, 1.0 Hz, 2H, H-4 py), 7.32 -7.49 (m, 12H, *p*-PPh<sub>2</sub>, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.62 (m, 8H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 8.20 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H-3 py), 8.51 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 32.5 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.4 (NCCH<sub>3</sub>), 16.7 (SMe), 20.0 (t, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 4.0 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.3 (dd, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 34.6 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 12.3 Hz, PCH<sub>2</sub>), 122.0 (C-3 py), 123.6 (C-5 py), 129.3 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 11.3 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.5 (d, *i*-PPh<sub>2</sub>), 131.7 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 1.8 Hz, *p*-PPh<sub>2</sub>), 133.4 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 13.5 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 135.7 (C-4 py), 148.4 (C-6 py), 156.8 (CN), 161.5 (CN), 167.1 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>45</sub>H<sub>46</sub>N<sub>6</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (1255.03 g/mol): C 43.07, H 3.69, N 6.70, S 10.22; gefunden: C 42.95, H 3.79, N 7.06, S 10.24.

**[Au<sub>2</sub>(S<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppb)]** Aufarbeitungsmethode A: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.050 g (71%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.62 (br. s, 4H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.14 (br. s, 4H, PCH<sub>2</sub>), 2.49 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 2.61 (s, 6H, SMe), 7.08 (ddd, *J* = 7.4, 4.9, 1.1 Hz, 2H, H-5 py), 7.24 (dt, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 2H, H-4 py), 7.40 -7.52 (m, 12H, *p*-PPh<sub>2</sub>, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.57-7.67 (m, 8H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 8.26 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-3 py), 8.48 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 35.1 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.3 (NCCH<sub>3</sub>), 16.7 (SMe), 26.8 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 17.8, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 4.7 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.9 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 34.9 Hz, PCH<sub>2</sub>), 121.9 (C-3 py), 123.5 (C-5 py), 129.2 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 11.4 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.9 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 54.6 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 131.7 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.2 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 13.5 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 135.7 (C-4 py), 148.4 (C-6 py), 156.7 (CN), 161.3 (CN), 166.7 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>46</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (1269.05 g/mol): C 43.54, H 3.81, N 6.02, S 10.11; gefunden: C 41.22, H 3.60, N 6.23, S 9.45. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung des Komplexes aus CDCl<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten werden.

**[Au<sub>2</sub>(S<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppf)]** Aufarbeitungsmethode A: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.043 g (62%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.49 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 2.65 (s, 6H, SMe), 4.23 (s, 4H, PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.76 (s, 4H, PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.12 (ddd, *J* = 7.3, 4.9, 1.0 Hz, 2H, H-5 py), 7.40 (m, 10H, H-4 py, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.41 -7.56 (m, 12H, *o*-PPh<sub>2</sub>, *p*-PPh<sub>2</sub>), 8.33 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-3 py), 8.55 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 33.5 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.1 (NCCH<sub>3</sub>), 16.9 (SCH<sub>3</sub>), 71.9 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 65.7 Hz, C-1' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 74.6 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 12.8 Hz, C-2' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 75.4 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 5.0 Hz, C-3' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 121.8 (C-3 py), 123.5 (C-5 py), 129.0 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 11.6 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 130.9 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 58.6 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 131.5 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 1.9 Hz, *p*-PPh<sub>2</sub>), 133.5 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P-C</sub> = 14.0 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 135.8 (C-4 py), 148.4 (C-6 py), 156.6 (CN), 161.1 (CN), 165.3 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>52</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub>Au<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (1396.97 g/mol): C 44.71, H 3.46, N 6.02, S 9.18; gefunden: C 44.25, H 3.46, N 5.85, S 8.92.

*Synthesen der Selenosemicarbazonatogoldkomplexe*

Zu einer methanolischen Lösung (10 mL) des entsprechenden Selenosemicarbazons (HSe1 oder HSe2) werden 25  $\mu$ L einer wässrigen 50%igen KOH Lösung gegeben. Nachdem die Mischung etwa 10 Minuten gerührt hat, wird das feste Phosphaurochlorid (0.9 Äquivalente) hinzugefügt. Das Gemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt.

Zwei Aufreinigungsmethoden wurden genutzt:

A) War eine Suspension mit viel Feststoff entstanden, so wurde dieser abfiltriert und mit kleinen Mengen Methanol, destilliertem Wasser und Diethylether gewaschen sowie an der Luft getrocknet.

B) War eine Suspension mit wenig Feststoff oder eine Lösung vorhanden, so wurde das Lösemittel im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan gelöst und durch Celite filtriert. Nach Einengen der Lösung wurde das Produkt mit einem geeigneten Lösemittel wie Diethylether, Hexan oder Pentan gefällt. Das Präzipitat wurde abfiltriert, mit wenig Lösemittel gewaschen und an der Luft getrocknet.

**[Au(Se1)(PPh<sub>3</sub>)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Pentan: hellgelber Feststoff. Ausbeute: 0.073 g (93%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.95 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.29 (qd,  $J$  = 11.3, 1.9 Hz, 2H, CH<sub>ax</sub>), 1.67 (m, 3H, CH<sub>äq</sub>, CHCH<sub>3</sub>), 2.58 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.03 (t,  $J$  = 12.5 Hz, 2H, NCH<sub>ax</sub>), 4.99 (d,  $J$  = 13.2 Hz, 2H, NCH<sub>äq</sub>), 6.53 (dt,  $J$  = 7.2, 1.5 Hz, 1H, H-4 py), 6.63 (m, 1H, H-5 py), 7.25 (m, 6H, *m*-PPh<sub>3</sub>), 7.33 (dt,  $J$  = 7.8, 2.7 Hz, 6H, *o*-PPh<sub>3</sub>), 7.42 (dt,  $J$  = 7.4, 2.0 Hz, 3H, *p*-PPh<sub>3</sub>), 8.32 (d,  $J$  = 4.4 Hz, 1H, H-6 py), 8.37 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H, H-3 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 38.3 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 15.3 (NCCH<sub>3</sub>), 21.8 (CHCH<sub>3</sub>), 31.8 (CHCH<sub>3</sub>), 34.3 (CH<sub>2</sub>), 49.6 (NCH<sub>2</sub>), 122.1 (C-5 py), 122.2 (C-3 py), 128.8 (d, <sup>3</sup> $J_{P-C}$  = 11.4 Hz, *m*-PPh<sub>3</sub>), 130.5 (d, <sup>1</sup> $J_{P-C}$  = 54.7 Hz, *i*-PPh<sub>3</sub>), 131.0 (d, <sup>4</sup> $J_{P-C}$  = 2.4 Hz, *p*-PPh<sub>3</sub>), 134.0 (d, <sup>2</sup> $J_{P-C}$  = 14.0 Hz, *o*-PPh<sub>3</sub>), 134.8 (C-4 py), 147.9 (C-6 py), 157.4 (CN), 158.0 (CN), 166.8 (CSe) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>AuPSe (781.54 g/mol): C 49.18, H 4.38, N 7.17; gefunden: C 46.65, H 4.44, N 7.03.

**[Au(Se1)P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: hellgelber Feststoff. Ausbeute: 0.070 g (48%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.87 (d,  $J$  = 6.2 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.18 (q,  $J$  = 10.5 Hz, 2H, CH<sub>ax</sub>), 1.61 (m, 3H, CH<sub>äq</sub>, CHCH<sub>3</sub>), 2.48 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 2.54 (s, 9H, CH<sub>3</sub> P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 2.95 (t,  $J$  = 12.5 Hz, 2H, NCH<sub>ax</sub>), 4.91 (d,  $J$  = 12.5 Hz, 2H, NCH<sub>äq</sub>), 6.85 (t,  $J$  = 5.8 Hz, 1H, H-5 py), 6.94 (dd, <sup>3</sup> $J_{H-P}$  = 12.4 Hz,  $J$  = 7.6 Hz, 3H, H-6' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.04 (dt,  $J$  = 7.4, 1.6 Hz, 1H, H-4 py), 7.13 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H, H-5' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.27 (m, 3H, H-3' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 7.40 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 3H, H-4' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 8.40 (s, 1H, H-6 py), 8.42 (s, 1H, H-3 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.3 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.1 (NCCH<sub>3</sub>), 21.8 (CHCH<sub>3</sub>), 23.1 (d, <sup>3</sup> $J_{P-C}$  = 10.39 Hz, CH<sub>3</sub> P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 31.6 (CHCH<sub>3</sub>), 34.2 (CH<sub>2</sub>), 49.9 (NCH<sub>2</sub>), 121.3 (C-3 py), 122.1 (C-5 py), 126.4 (d, <sup>1</sup> $J_{P-C}$  =

53.1 Hz, C-1 P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>; d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 10.1 Hz, C-5' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>, 131.4 (C-4' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 131.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 8.1 Hz, C-3' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 133.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 9.9 Hz, C-6' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 134.9 (C-4 py), 143.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 12.3 Hz, C-2' P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>), 147.8 (C-6 py), 156.7 (CN), 157.6 (CN), 163.8 (CSe) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 43 ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>35</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>AuPSe · 0.75 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (888.25 g/mol): C 53.41, H 5.73, N 6.31; gefunden: C 53.81, H 5.45, N 6.68.

**[Au(Se1)(PTA)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.172 g (99%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.95 (d, *J* = 6.0 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 2H, CH<sub>ax</sub>), 1.66 (m, 3H, CH<sub>äq</sub>, CHCH<sub>3</sub>), 2.57 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.01 (t, *J* = 12.5 Hz, 2H, NCH<sub>ax</sub>), 3.63 (s, 6H, PCH<sub>2</sub>N), 4.28 (AB<sub>quart</sub>, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.7 Hz, 6H, NCH<sub>2</sub>N), 4.91 (d, *J* = 11.3 Hz, 2H, NCH<sub>äq</sub>), 7.32 (dt, *J* = 5.7, 1.3 Hz, 1H, H-5 py), 7.77 (dt, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1H, H-4 py), 8.19 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, H-6 py), 8.69 (d, *J* = 3.3 Hz, 1H, H-3 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -48.7 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.6 (NCCH<sub>3</sub>), 21.8 (CHCH<sub>3</sub>), 31.6 (CHCH<sub>3</sub>), 34.2 (CH<sub>2</sub>), 49.7 (NCH<sub>2</sub>), 52.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 18.8 Hz, PCH<sub>2</sub>N), 73.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 7.5 Hz, NCH<sub>2</sub>N), 122.4 (C-5 py), 123.2 (C-3 py), 135.4 (C-4 py), 148.8 (C-6 py), 157.5 (CN), 159.3 (CN), 168.7 (CSe) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 39 ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>N<sub>7</sub>AuPSe (676.41 g/mol): C 35.51, H 4.62, N 14.50; gefunden: C 35.25, H 4.94, N 14.14.

**[Au<sub>2</sub>(Se1)<sub>2</sub>(μ-dppm)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.130 g (78%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.94 (d, *J* = 6.1 Hz, 6H, CHCH<sub>3</sub>), 1.29 (qd, *J* = 11.7, 2.3 Hz, 4H, CH<sub>ax</sub>), 1.68 (m, 6H, CH<sub>äq</sub>, CHCH<sub>3</sub>), 2.47 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 2.76 (t, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 10.6 Hz, 2H, PCH<sub>2</sub>), 3.04 (dt, *J* = 12.6, 1.5 Hz, 4H, NCH<sub>ax</sub>), 5.04 (d, *J* = 13.0 Hz, 4H, NCH<sub>äq</sub>), 6.67 (dt, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 2H, H-4 py), 6.71 (m, 2H, H-5 py), 7.20 (t, *J* = 7.5 Hz, 8H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.32 (m, 12H, *o*-PPh<sub>2</sub>, *p*-PPh<sub>2</sub>), 8.29 (dd, *J* = 4.7, 1.1 Hz, 2H, H-6 py), 8.38 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, H-3 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.8 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.5 (NCCH<sub>3</sub>), 21.9 (CHCH<sub>3</sub>), 28.6 (t, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 25.0 Hz, PCH<sub>2</sub>), 31.7 (CHCH<sub>3</sub>), 34.4 (CH<sub>2</sub>), 49.6 (NCH<sub>2</sub>), 121.7 (C-3 py), 122.0 (C-5 py), 128.8 (ABX-t, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.6 (ABX-t, *i*-PPh<sub>2</sub>), 131.3 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.2 (ABX-t, *o*-PPh<sub>2</sub>), 134.9 (C-4 py), 147.7 (C-6 py), 155.8 (CN), 158.0 (CN), 167.2 (CSe) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>53</sub>H<sub>60</sub>N<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1422.90 g/mol): C 44.74, H 4.25, N 7.88; gefunden: C 43.53, H 4.29, N 7.84.

**[Au<sub>2</sub>(Se1)<sub>2</sub>(μ-dppp)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: brauner Feststoff. Ausbeute: 0.742 g (45%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.96 (d, *J* = 5.8 Hz, 6H, CHCH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 6H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>ax</sub>), 1.69 (m, 6H, CH<sub>äq</sub>, CHCH<sub>3</sub>), 1.96 (m, 4H, PCH<sub>2</sub>), 2.53 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 3.04 (t, *J* = 12.4 Hz, 4H, NCH<sub>ax</sub>), 5.02 (d, *J* = 12.9 Hz, 4H, NCH<sub>äq</sub>), 6.53 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, H-4 py), 6.80 (t, *J* = 5.6 Hz, 2H, H-5 py), 7.35 (m, 8H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.44 (m, 12H, *o*-PPh<sub>2</sub>, *p*-PPh<sub>2</sub>), 8.14 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, H-3 py), 8.36 (m, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 30.9 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.6 (NCCH<sub>3</sub>), 19.4 (br. s, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 21.8 (CHCH<sub>3</sub>), 27.9 (br. s, PCH<sub>2</sub>), 31.7 (CHCH<sub>3</sub>), 34.3

(CH<sub>2</sub>), 49.6 (NCH<sub>2</sub>), 122.3 (C-5 py, C-3 py), 128.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.0 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 131.0 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 130.7 (m, *i*-PPh<sub>2</sub>), 133.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 14.0 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 135.1 (C-4 py), 148.1 (C-6 py), 157.3 (CN), 158.2 (CN), 167.8 (CSe) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 39.2 ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>55</sub>H<sub>64</sub>N<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> · 1.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1578.35 g/mol): C 42.99, H 4.28, N 7.10; gefunden: C 42.91, H 4.26, N 7.35.

**[Au<sub>2</sub>(Se1)<sub>2</sub>(μ-dppb)]** Aufarbeitungsmethode A: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.138 g (84%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.96 (d, *J* = 5.9 Hz, 6H, CHCH<sub>3</sub>), 1.15 (br. s, 4H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.29 (m, 4H, CH<sub>ax</sub>), 1.49 (s, 4H, PCH<sub>2</sub>), 1.67 (m, 6H, CH<sub>äq</sub>, CHCH<sub>3</sub>), 2.51 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 3.03 (t, *J* = 12.8 Hz, 4H, NCH<sub>ax</sub>), 4.98 (d, *J* = 11.7 Hz, 4H, NCH<sub>äq</sub>), 6.62 (dt, *J* = 7.6, 1.8 Hz, 2H, H-4 py), 6.77 (m, 2H, H-5 py), 7.33-7.46 (m, 12H, *m*-PPh<sub>2</sub>, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.53 (m, 8H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 8.22 (m, 2H, H-6 py), 8.23 (m, 2H, H-3 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 34.3 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.2 (NCCH<sub>3</sub>), 21.8 (CHCH<sub>3</sub>), 26.4 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 33.2 Hz, PCH<sub>2</sub>), 27.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 18.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 5.0 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.7 (CHCH<sub>3</sub>), 34.3 (CH<sub>2</sub>), 49.6 (NCH<sub>2</sub>), 122.1 (C-5 py), 122.3 (C-3 py), 128.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.2 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 131.1 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 131.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 52.5 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 133.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13.7 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 134.9 (C-4 py), 148.0 (C-6 py), 157.1 (CN), 158.1 (CN), 167.8 (CSe) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 44 ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>56</sub>H<sub>66</sub>N<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1464.98 g/mol): C 45.91, H 4.54, N 7.65; gefunden: C 45.53, H 4.78, N 7.57.

**[Au<sub>2</sub>(Se1)<sub>2</sub>(μ-dppf)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.126 g (81%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.95 (d, *J* = 5.9 Hz, 6H, CHCH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 4H, CH<sub>ax</sub>), 1.69 (m, 6H, CH<sub>äq</sub>, CHCH<sub>3</sub>), 2.56 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 3.05 (t, *J* = 12.9 Hz, 4H, NCH<sub>ax</sub>), 3.90 (s, 4H, H-2' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.64 (s, 4H, H-3' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.02 (d, *J* = 13.4 Hz, 4H, NCH<sub>äq</sub>), 6.63 (dt, *J* = 7.3, 1.5 Hz, 2H, H-4 py), 6.67 (m, 2H, H-5 py), 7.27 (m, 16H, *m*-PPh<sub>2</sub>, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.39 (m, 4H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 8.32 (d, *J* = 4.0, 1.2 Hz, 2H, H-6 py), 8.35 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, H-3 py), 8.28 ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 31.1 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.3 (NCCH<sub>3</sub>), 21.9 (CHCH<sub>3</sub>), 31.8 (CHCH<sub>3</sub>), 34.3 (CH<sub>2</sub>), 49.8 (NCH<sub>2</sub>), 73.1 (m, C-1' PC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>), 74.0 (dd, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 13.1 Hz, C-2' PC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>), 75.3 (m, C-3' PC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>), 122.1 (C-5 py), 122.2 (C-3 py), 128.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 9.5 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 130.9 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 131.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 56.1 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 133.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13.4 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 134.9 (C-4 py), 147.9 (C-6 py), 157.5 (CN), 157.8 (CN), 166.4 (CSe) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 35 ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>62</sub>H<sub>66</sub>N<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> · 1.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1720.28 g/mol): C 44.33, H 4.04, N 6.51; gefunden: C 44.52, H 3.87, N 6.65. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung des Komplexes in CDCl<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten werden.

**[Au(Se2)(PEt<sub>3</sub>)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.115 g (69%). <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.93 (dt, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 18.2 Hz, 9H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.30 (m, 6H, PCH<sub>2</sub>), 2.55 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.36 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 7.17 (ddd, *J* = 7.3, 4.8, 1.2 Hz, 1H, H-5 py), 7.62 (ddd, *J* = 8.0, 7.4, 1.8 Hz, 1H, H-4 py), 8.43 (dt, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H, H-3 py), 8.59 (ddd, *J* = 4.8, 1.8, 0.9 Hz, 1H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR

(243 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 34.5 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.6 (PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.6 (NCCH<sub>3</sub>), 17.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 32.1 Hz, PCH<sub>2</sub>), 41.2 (NMe<sub>2</sub>), 122.0 (C-5 py), 122.5 (C-3 py), 135.2 (C-4 py), 148.3 (C-6 py), 156.1 (CN), 158.8 (CN), 167.9 (C-Se) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 48 ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>AuPSe · 0.25 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (604.55 g/mol): C 32.28, H 4.75, N 9.27; gefunden: C 32.11, H 4.98, N 9.39

**[Au(Se2)(PPh<sub>3</sub>)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: light gelber Feststoff. Ausbeute: 0.110 g (75%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.60 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.39 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 6.48 (dt, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 1H, H-4 py), 6.61 (ddd, *J* = 7.0, 5.0, 0.7 Hz, 1H, H-5 py), 7.26 (m, 6H, *m*-PPh<sub>3</sub>), 7.34 (m, 6H, *o*-PPh<sub>3</sub>), 7.42 (m, 3H, *p*-PPh<sub>3</sub>), 8.30 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, H-6 py), 8.35 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-3 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 38.2 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 15.3 (NCCH<sub>3</sub>), 41.1 (NMe<sub>2</sub>), 122.0 (C-5 py), 122.2 (C-3 py), 128.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.3 Hz, *m*-PPh<sub>3</sub>), 130.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 54.5 Hz, *i*-PPh<sub>3</sub>), 131.0 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 2.1 Hz, *p*-PPh<sub>3</sub>), 134.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13.9 Hz, *o*-PPh<sub>3</sub>), 134.8 (C-4 py), 147.9 (C-6 py), 157.3 (CN), 158.1 (CN), 167.3 (CSe) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 34 ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>AuPSe (727.45 g/mol): C 45.87, H 3.88, N 7.70; gefunden: C 45.87, H 3.76, N 7.51.

**[Au(Se2)P(*p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.028 g (40%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.60 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.38 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 3.81 (s, 9H, OMe), 6.56 (dt, *J* = 7.5, 0.8 Hz, 1H, H-4 py), 6.65 (dt, *J* = 7.1, 3.5, 1.1 Hz, 1H, H-5 py), 6.82 (d, *J* = 8.5 Hz, 6H, H-3' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 11.9 Hz, *J* = 8.5 Hz, 6H, H-2' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 8.34 (dd, *J* = 4.8, 0.8 Hz, 1H, H-6 py), 8.41 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 1H, H-3 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 34.7 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 15.1 (NCCH<sub>3</sub>), 41.1 (NMe<sub>2</sub>), 55.4 (OMe), 114.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 12.4 Hz, C-3' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 121.9 (C-5 py), 122.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 51.3 Hz, C-1' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 122.3 (C-3 py), 134.9 (C-4 py), 135.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 15.5 Hz, C-2' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 147.8 (C-6 py), 157.0 (CN), 158.0 (CN), 161.7 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 2.0 Hz, C-4' P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe)<sub>3</sub>), 166.9 (CS) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>31</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>AuO<sub>3</sub>PSe (817.53 g/mol): C 45.54, H 4.19, N 6.85; gefunden: C 45.08, H 3.86, N 6.97.

**[Au(Se2)PTA]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Pentan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.067 g (84%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.60 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.35 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 3.63 (s, 6H, PCH<sub>2</sub>N), 4.29 (AB<sub>quart</sub>, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.5 Hz, 6H, NCH<sub>2</sub>N), 7.33 (m, 1H, H-5 py), 7.78 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, H-4 py), 8.17 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, H-3 py), 8.70 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -48.7 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 15.7 (NMe<sub>2</sub>), 53.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 19.0 Hz, PCH<sub>2</sub>N), 73.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 7.5 Hz, NCH<sub>2</sub>N), 122.4 (C-5 py), 123.4 (C-3 py), 135.4 (C-4 py), 148.9 (C-6 py), 157.6, 159.5 (CSe, NCCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (114 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 38 ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>N<sub>7</sub>AuPSe · 1.5 O(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (733.50 g/mol): C 36.02, H 5.50, N 13.37; gefunden: C 36.09, H 5.32, N 13.46

**[Au<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppm)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.042 g (53%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2.42 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 2.52 (t, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 11.0 Hz, 2H, PCH<sub>2</sub>), 3.38 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 6.74 (m, 2H, H-4 py, H-5 py), 7.16-7.24 (m, 8H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.27-7.39 (m, 12H, *o*-PPh<sub>2</sub>, *p*-PPh<sub>2</sub>), 8.23 (m, 2H, H-3 py), 8.36 (m, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 28.3 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.8 (NCCH<sub>3</sub>), 41.3 (NMe<sub>2</sub>), 121.7 (C-5 py), 122.12 (C-3 py), 128.9 (ABX-t, *m*-PPh<sub>2</sub>), 131.5 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.4 (ABX-t, *o*-PPh<sub>2</sub>), 135.0 (C-4), 147.9 (C-6 py), 168.1 (CSe) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>N<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1314.72 g/mol): C 41.11, H 3.68, N 8.52; gefunden: C 39.85, H 3.67, N 8.06.

**[Au<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppe)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Hexan: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.040 g (52%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.12 (s, 4H, PCH<sub>2</sub>), 2.57 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 3.41 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 6.50 (dt, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 2H, H-4 py), 6.67 (dt, *J* = 5.6, 1.1 Hz, 2H, H-5 py), 7.28 -7.36 (m, 16H, *m*-PPh<sub>2</sub>, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.36-7.44 (m, 4H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 8.10 (dd, *J* = 7.6 Hz, 2H, H-3 py), 8.23 (dd, *J* = 4.4 Hz, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 36.7 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 15.7 (NCCH<sub>3</sub>), 24.3 (m, PCH<sub>2</sub>), 41.2 (NMe<sub>2</sub>), 122.1 (C-5 py), 122.2 (C-3 py), 129.1 (ABX-t, *m*-PPh<sub>2</sub>), 129.8 (ABX-t, *i*-PPh<sub>2</sub>), 131.4 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.1 (ABX-t, *o*-PPh<sub>2</sub>), 134.9 (C-4 py), 148.3 (C-6 py), 157.9 (CN), 158.1 (C-2 py), 168.1 (CSe) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 42 ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>46</sub>H<sub>50</sub>N<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1328.74 g/mol): C 41.58, H 3.79, N 8.43; gefunden: C 41.00, H 3.84, N 8.50.

**[Au<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppee)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.133 g (86%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.52 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 3.42 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 6.32 (m, 2H, PCH), 6.80 (m, 4H, H-4 py, H-5 py), 7.23 (m, 8H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.35 (m, 12H, *p*-PPh<sub>2</sub>, *m*-PPh<sub>2</sub>), 8.33 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, H-3 py), 8.36 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.8 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 14.5 (NCCH<sub>3</sub>), 41.3 (NMe<sub>2</sub>), 121.7 (C-5 py), 122.3 (C-3 py), 129.0 (ABX-t, *o*-PPh<sub>2</sub>), 130.5 (ABX-t, *i*-PPh<sub>2</sub>), 131.2 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.6 (ABX-t, *m*-PPh<sub>2</sub>), 135.0 (C-4 py), 139.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 48.3 Hz, PCH) 147.8 (C-6 py), 155.7 (CN), 158.3 (C-2 py), 167.4 (CSe) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 75 ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>46</sub>H<sub>48</sub>N<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1326.73 g/mol): C 41.64, H 3.65, N 8.45; gefunden C 41.33, H 3.71, N 8.40.

**[Au<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppp)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.058 g (76%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.27 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.92 (m, 4H, PCH<sub>2</sub>), 2.53 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 3.89 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 6.49 (dt, *J* = 7.6, 1.3 Hz, 2H, H-4 py), 6.77 (ddd, 2H, H-5 py), 7.29 -7.36 (m, 8H, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.37-7.49 (m, 12H, *p*-PPh<sub>2</sub>, *o*-PPh<sub>2</sub>), 8.11 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, H-3 py), 8.33 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 32.4 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.5 (NCCH<sub>3</sub>), 19.4 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.8 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 33.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.8 Hz, PCH<sub>2</sub>), 41.1 (NMe<sub>2</sub>), 122.3 (C-5 py), 122.3 (C-3 py), 128.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.2 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 130.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 52.7 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 131.0

(*p*-PPh<sub>2</sub>), 133.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13.8 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 135.1 (C-4 py), 148.1 (C-6 py), 157.2 (CN), 158.2 (CN), 168.2 (CSe) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>47</sub>H<sub>52</sub>N<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1512.63 g/mol): C 38.91, H 3.73, N 7.41; gefunden: C 38.59, H 3.34, N 7.36

**[Au<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppb)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.030 g (40%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.14 (s, 4H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.49 (s, 4H, PCH<sub>2</sub>), 2.53 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 3.39 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 6.59 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, H-4 py), 6.76 (m, 2H, H-5 py), 7.35 -7.47 (m, 12H, *m*-PPh<sub>2</sub>, *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.51-7.59 (m, 8H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 8.21 (m, 4H, H-3 py, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.2 (NCCH<sub>3</sub>), 26.3 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 34.4 Hz, PCH<sub>2</sub>), 41.2 (NMe<sub>2</sub>), 122.1 (C-5 py), 122.3 (C-3 py), 128.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11.4 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 131.1 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 131.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 54.30 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 133.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13.8 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 135.0 (C-4 py), 148.1 (C-6 py), 156.9 (CN), 158.2 (CN), 168.4 (CSe) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 44 ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>48</sub>H<sub>54</sub>N<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1342.77 g/mol): C 42.04, H 3.90, N 8.34; gefunden: C 41.54, H 3.64, N 7.80.

**[Au<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppf)]** Aufarbeitungsmethode B, gewaschen mit Diethylether: gelber Feststoff. Ausbeute: 0.058 g (79%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.56 (s, 6H, NCCH<sub>3</sub>), 3.39 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 3.88 (s, 4H, H-2' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.60 (s, 4H, H-3' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.54-6.67 (m, 4H, H-4 py, H-5 py), 7.17 -7.30 (m, 12H, *o*-PPh<sub>2</sub>, *m*-PPh<sub>2</sub>), 7.31-7.42 (m, 4H, *p*-PPh<sub>2</sub>), 8.29 (m, 4H, H-3 py, H-6 py) ppm. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 32.4 ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.4 (NCCH<sub>3</sub>), 41.2 (NMe<sub>2</sub>), 73.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 62.7 Hz, C-1' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 74.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 13.0 Hz, C-2' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 75.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 6.8 Hz, C-3' PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 122.1 (C-5 py), 122.2 (C-3 py), 128.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 9.9 Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 130.9 (*p*-PPh<sub>2</sub>), 131.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 56.5 Hz, *i*-PPh<sub>2</sub>), 133.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 14.3 Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 134.9 (C-4 py), 147.9 (C-6 py), 157.4 (CN), 157.9 (CN), 167.0 (CSe) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 35 ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>54</sub>H<sub>54</sub>N<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1484.71 g/mol): C 43.68, H 3.67, N 7.55; gefunden: C 42.62, H 3.31, N 7.31.

#### 5.5.4 Palladium- und Platinkomplexe der Selenosemicarbazonate

**[Pd<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppe)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** [Pd(dppe)(OTf)<sub>2</sub>] (75.0 mg, 0.09 mmol) und HSe<sub>2</sub> (30.7 mg, 0.11 mmol) wurden in Acetonitril (5 mL) vorgelegt und mit Natriumacetat (10 mg, 0.12 mmol) gelöst in destilliertem Wasser versetzt, worauf ein sofortiger Farbumschlag der gelben Suspension nach rot zu beobachten war. Erhitzen zum Sieden führte zu einer roten Lösung, zu der nach 10 Minuten das Gegenion in Form von Na[BPh<sub>4</sub>] (35.2 mg, 0.10 mmol) hinzugefügt wurde. Es entstand eine rote Suspension, die sich nach fünf Minuten orange verfärbte. Sie wurde eingeeengt, abfiltriert und mit destilliertem Wasser, wenig Methanol und Diethylether gewaschen, so dass nach Trocknen ein gelber Feststoff zurückbleibt, der schlecht löslich ist. Der Feststoff war laut NMR-Spektroskopie ein Gemisch, dessen Bestandteile sich nicht aufklären ließen. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.4, 56.0 ppm.

Einkristalle, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch Diffusion von Diethylether in einer gesättigten Lösung des Komplexes aus  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten werden. Die Molekülstruktur zeigt, dass eine Komponente des Gemisches  $[\text{Pd}_2(\text{Se}_2)_2(\mu\text{-dppe})](\text{BPh}_4)_2$  ist.

**[Pd(Se<sub>2</sub>)Cl]** Das Selenosemicarbazon  $\text{HSe}_2$  (51.9 mg, 0.19 mmol) wird in Methanol (5 mL) gelöst und mit 15  $\mu\text{L}$  einer 50%igen wässrigen KOH-Lösung versetzt. Die Mischung wird zu einer klaren gelben Lösung.  $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$  (50 mg, 0.19 mmol) wurde in Dichlormethan (3 mL) zur Lösung hinzugefügt. Es entstand eine orange Suspension. Nach einer Stunde Rühren bei 45°C wurde ein oranger Feststoff abfiltriert und mit Methanol sowie Ethanol gewaschen. Das Produkt trocknete an der Luft, es weist eine sehr schlechte Löslichkeit in allen gängigen Lösemitteln auf, einschließlich Aceton und DMSO: oranger Feststoff. Ausbeute: 0.046 g (58%).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 2.33$  (s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ), 3.30 (s, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 7.36 (ddd,  $J = 7.7, 5.3, 1.1$  Hz, 1H, H-5 py), 7.42 (dt,  $J = 8.0, 0.8$  Hz, H-3 py), 7.88 (dt,  $J = 7.8, 1.7$  Hz, 1H, H-4 py), 8.87 (ddd,  $J = 5.3, 1.6, 0.6$  Hz, 1H, H-6 py) ppm. HR-ESI-MS:  $m/z$  (beobachtet, berechnet) = 432.8903, 432.8926  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ; 784.8298, 784.8369  $[\text{M}+\text{Pd}(\text{Se}_2)]^+$ . Elementaranalyse, berechnet (%) für  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{ClPdSe}$  (410.07 g/mol): C 29.29, H 3.20, N 13.66; gefunden: C 28.56, H 2.89, N 13.40. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch langsames Verdampfen einer gesättigten Chloroformlösung des Komplexes erhalten werden.

**[Pd(Se<sub>1</sub>)Cl]** Die Synthese wurde analog der von  $[\text{Pd}(\text{Se}_2)\text{Cl}]$  durchgeführt mit Selenosemicarbazon  $\text{HSe}_1$  (24.1 mg, 0.13 mmol) und  $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$  (50 mg, 0.13 mmol): dunkelbrauner Feststoff. Ausbeute: 0.048 g (79%).  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 600 MHz):  $\delta = 0.94$  (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.15 (qd,  $J = 12.8, 4.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{ax}}$ ), 1.67 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{aq}}$ ,  $\text{CHCH}_3$ ), 2.36 (s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ), 3.18 (dt,  $J = 12.0$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_{\text{ax}}$ ), 3.22 (d,  $J = 14.0$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_{\text{aq}}$ ), 7.65 (ddd,  $J = 7.6, 5.4, 1.1$  Hz, 1H, H-5 py), 7.87 (d,  $J = 8.0$ , H-3 py), 8.17 (dt,  $J = 7.9, 1.6$  Hz, 1H, H-4 py), 8.59 (dd,  $J = 5.3, 1.0$  Hz, 1H, H-6 py) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):  $\delta = 13.8$  ( $\text{NCCH}_3$ ), 21.5 ( $\text{CHCH}_3$ ), 30.3 ( $\text{CHCH}_3$ ), 34.1 ( $\text{CH}_2$ ), 50.6 ( $\text{NCH}_2$ ), 123.0 (C-3 py), 124.4 (C-5 py), 139.4 (C-4 py), 148.2 (C-6 py), 153.7 (CN), 158.5 (CN), 170.8 (C-Se) ppm. HR-ESI-MS:  $m/z$  (beobachtet, berechnet) = 486.9381, 486.9396  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 892.9271, 892.9308  $[\text{M}+\text{Pd}(\text{Se}_1)]^+$ . Elementaranalyse, berechnet (%) für  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{ClPdSe}\cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (506.63 g/mol): C 34.38, H 3.98, N 11.06; gefunden: C 34.36, H 4.03, N 11.20. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethanolösung des Komplexes erhalten werden.

**$[\text{Pd}_2(\text{Se}_1)_2(\mu\text{-dppe})](\text{BPh}_4)_2$**   $[\text{Pd}(\text{Se}_1)\text{Cl}]$  (30 mg, 0.06 mmol) wird in Dichlormethan (5 mL) gelöst und mit Silbernitrat (11 mg, 0.06 mmol) gelöst in Acetonitril (3 mL) versetzt. Die klare dunkelrote Lösung wird zu einer Suspension, da erwartungsgemäß Silberchlorid präzipitiert. Sie wird nach 20 Minuten mit Dichlormethan durch Celite filtriert und mit einer farblosen Lösung aus dppe (12.9 mg, 0.03 mmol) gelöst in Dichlormethan versetzt. Nach 20 Minuten wird  $\text{NaBPh}_4$  (20.5 mg, 0.06 mmol) zur dunkelroten Lösung hinzugefügt. Es entsteht sofort



eine Suspension. Diese wird eingeeignet, abfiltriert und mit wenig Et<sub>2</sub>O gewaschen und getrocknet, so dass ein rotbrauner Feststoff erhalten wird. Der Feststoff war laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine Mischung. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz): δ = 23.4 ppm.

Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch langsames Verdampfen einer gesättigten Chloroformlösung des Feststoffes erhalten werden. Die Kristallstrukturanalyse zeigte das erwartete Produkt [Pd<sub>2</sub>(Se1)<sub>2</sub>(μ-dppe)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> als eine der Komponenten der Mischung.

**[Pt(Se<sub>2</sub>)Cl]** Das Selenosemicarbazon HSe<sub>2</sub> (40.0 mg, 0.14 mmol) und K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (60.8 mg, 0.14 mmol) wird Ethanol (5 mL) bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Die orange Suspension wird abfiltriert und mit Wasser und Diethylether gewaschen: oranger Feststoff. Ausbeute: 0.037 g (50%). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): δ = 2.34 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.42 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 7.42 (ddd, *J* = 8.0, 1.3, 0.8 Hz, 1H, H-4 py), 7.47 (ddd, *J* = 7.6, 5.4, 1.3 Hz, H-5 py), 7.97 (dt, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 1H, H-4 py), 9.04 (ddd, *J* = 5.3, 1.5, 0.7 Hz, 1H, H-6 py) ppm. HR-ESI-MS: *m/z* (beobachtet, berechnet) = 733.0367, 733.0407 [M-Cl+(HSe<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>.

**[Pt<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppe)]** [Pt(Se<sub>2</sub>)Cl] (50 mg, 0.10 mmol) wird in Dichlormethan (20 mL) gelöst und mit Silbernitrat (18.7 mg, 0.11 mmol) gelöst in Acetonitril (2 mL) versetzt. Die orange Suspension wird nach 5 Minuten Rühren bei Raumtemperatur durch Celite filtriert, um das ausgefallene Silberchlorid zu entfernen. Danach wird dppe (20.0 mg, 0.05 mmol) gelöst in Dichlormethan und etwa 15 Minuten später NaBPh<sub>4</sub> (34.3 mg, 0.10 mmol) hinzugefügt. Die orangefarbene Lösung mit wenig Niederschlag wird zu einem Öl einrotiert. Zugabe von Diethylether führt zu einem orangefarbenen Feststoff, der abfiltriert und mit wenig destilliertem Wasser und Diethylether gewaschen wird. Der Feststoff war laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ein Gemisch, dessen Bestandteile sich nicht aufklären ließen. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 162 MHz): δ = 48.3 ppm (<sup>1</sup>*J*<sub>Pt-P</sub> = 2306 Hz) ppm. HR-ESI-MS: *m/z* (beobachtet, berechnet) = 861.1218, 861.1306 [M-(PtSe<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, entstanden beim langsamen Verdampfen einer gesättigten Dichlormethanolösung des Komplexes.

### 5.5.5 Vanadiumkomplexe eines Selenosemicarbazonates

**[VO(acac)(Se<sub>2</sub>)]** Eine methanolische Lösung mit HSe<sub>2</sub> (86 mg, 0.32 mmol) und [VO(acac)<sub>2</sub>] (85 mg, 0.32 mmol) in MeOH (20 ml) wird für etwa 2.5 h unter Stickstoffgas refluxiert. Die dunkle Lösung wird abkühlen lassen, die entstehenden dunkelgrünen Kristalle werden abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet. Die Verbindung ist in Aceton und Methanol schlecht, in Wasser und Diethylether sehr schlecht löslich, in halogenierten Lösemitteln, DMF und DMSO jedoch gut löslich: dunkelgrüner Feststoff. Ausbeute 102 mg (73%). IR (KBr Pressling) ν: 951 (V=O) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>SeV (434.25 g/mol): C 41.49, H 4.64, N 12.90; gefunden: C

41.30, H 4.75, N 13.15. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, entstanden beim langsamen Verdampfen einer gesättigten Methanollösung des Komplexes.

**[VO<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>)]** Einige Milligramm des Selenosemicarbazons HSe<sub>2</sub> und des [VO(acac)<sub>2</sub>] werden in wenigen Millilitern Methanol gelöst. Nach etwa 20 h sind dunkelgrüne und gelbe Kristalle vorhanden, letztere werden röntgenkristallographisch untersucht: gelbe Kristalle. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.57 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.37 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 7.42 (br. s, 1H, H-5 py), 7.64 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H, H-3 py), 8.03 (s, 1H, H-4 py), 8.87 (s, 1H, H-6 py) ppm. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, entstanden beim langsamen Verdampfen einer gesättigten Methanollösung des Komplexes.

### 5.5.6 Antimon-, Bismut- und Indiumkomplexe der Seleno- und Thiosemicarbazonate

Zu einer methanolischen Lösung (10 mL) des Metallsalzes wird ein Äquivalent des Thiosemicarbazons HS<sub>2</sub> oder des Selenosemicarbazons HSe<sub>2</sub> gelöst im gleichen Lösemittel gegeben. Das Gemisch wird ca. 30 Minuten unter Rückfluss gekocht und im Vakuum aufkonzentriert. Zugabe von Diethylether führt zur Präzipitation des Produktes, welches abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wird.

**[In(Se<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>]** Aus InBr<sub>3</sub> (66 mg, 0.19 mmol) und HSe<sub>2</sub> (50 mg, 0.19 mmol) entstand ein gelber Feststoff. Ausbeute: 0.077 g (76%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.68 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.39 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 7.65 (ddd, *J* = 7.6, 5.2, 1.1 Hz, 1H, H-5 py), 7.78 (dt, *J* = 8.0, 0.9 Hz, 1H, H-3 py), 8.08 (dt, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 1H, H-4 py), 9.04 (ddd, *J* = 5.2, 1.5, 0.7 Hz, 1H, H-6 py) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.2 (NCCH<sub>3</sub>), 41.1 (NMe<sub>2</sub>), 122.7 (C-3 py), 126.0 (C-5 py), 141.6 (C-4 py), 146.3, 147.1 (C-2 py, C=N), 148.8 (C-6 py), 173.5 (C-Se) ppm. Far-IR (RbI Pressling) ν: 156 (In-Br) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>InSe (542.82 g/mol): C 22.13, H 2.41, N 10.32; gefunden: C 22.15, H 2.64, N 10.03. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Chloroformlösung des Komplexes erhalten werden.

**[In(S<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>(MeOH)]** Aus InBr<sub>3</sub> (80 mg, 0.22 mmol) und HS<sub>2</sub> (50 mg, 0.22 mmol) entstand ein gelber Feststoff. Ausbeute: 0.087 g (73%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.67 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.51 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 7.64 (ddd, *J* = 7.6, 5.2, 0.9 Hz, 1H, H-5 py), 7.77 (dd, *J* = 8.0, 0.9 Hz, 1H, H-3 py), 8.09 (dt, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 1H, H-4 py), 8.91 (dd, *J* = 5.2, 0.9 Hz, 1H, H-6 py) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ = 15.7 (NCCH<sub>3</sub>), 41.1 (NMe<sub>2</sub>), 125.7 (C-3 py), 128.2 (C-5 py), 144.5 (C-4 py), 147.9, 149.0 (C-2 py, C=N), 149.6 (C-6 py), 176.6 (C-S) ppm. Far-IR (RbI Pressling) ν: 163 (In-Br) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>InOS (527.97 g/mol): C 25.02, H 3.25, N 10.61, S 6.07; gefunden: C 24.73, H 3.09, N 10.83, S 5.98. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, entstanden beim langsamen Verdampfen einer gesättigten Methanollösung des Komplexes.

**[Sb(Se<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]** Aus SbCl<sub>3</sub> (85 mg, 0.37 mmol) und HSe<sub>2</sub> (100 mg, 0.37 mmol) entstand ein gelber Feststoff. Ausbeute: 0.156 g (91%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.78 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.39 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 7.82 (m, 1H, H-5 py), 8.23-8.35 (m, 2H, H-3 py, H-4 py), 8.98 (d, *J* = 4.8, 0.7 Hz, 1H, H-6 py) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 353 K): δ = 16.6 (NCCH<sub>3</sub>), 40.9 (NMe<sub>2</sub>), 124.1 (C-3 py), 126.3 (C-5 py), 141.5 (C-4 py), 143.6 (C-6 py), 145.3, 149.3 (C-2 py, C=N), 170.3 (C-Se) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 209 ppm. Far-IR (RbI Pressling) ν: 210 (Sb-Cl) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>SbSe (460.86 g/mol): C 26.06, H 2.84, N 12.16; gefunden: C 25.94, H 2.90, N 12.30. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, entstanden beim langsamen Verdampfen einer gesättigten DMSO-Lösung des Komplexes.

**[Sb(S<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]** Aus SbCl<sub>3</sub> (115 mg, 0.50 mmol) und HS<sub>2</sub> (112 mg, 0.50 mmol) entstand ein gelber Feststoff. Ausbeute: 0.157 g (75%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.76 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.37 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 7.84 (ddd, *J* = 7.3, 5.3, 0.8 Hz, 1H, H-5 py), 8.27 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-3 py), 8.35 (dt, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1H, H-4 py), 9.00 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H-6 py) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 353 K): δ = 15.8 (NCCH<sub>3</sub>), 40.0 (NMe<sub>2</sub>), 124.1 (C-3 py), 126.2 (C-5 py), 141.7 (C-4 py), 143.6 (C-6 py), 145.1, 147.4 (C-2 py, C=N), 172.4 (C-S) ppm. Far-IR (RbI Pressling) ν: 226 (Sb-Br) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>SSb (413.97 g/mol): C 29.01, H 3.17, N 13.53, S 7.75; gefunden: C 28.85, H 3.13, N 13.67, S 7.49. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, entstanden beim langsamen Verdampfen einer Methanollösung des Komplexes.

**[Bi(Se<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>]** Aus BiBr<sub>3</sub> (166 mg, 0.37 mmol) und HSe<sub>2</sub> (100 mg, 0.37 mmol) entstand ein oranger Feststoff. Ausbeute: 0.242 g (95%). <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.63 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.45 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 7.61 (ddd, *J* = 7.4, 5.1, 0.9 Hz, 1H, H-5 py), 8.07 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H-3 py), 8.16 (dt, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 1H, H-4 py), 9.09 (s, 1H, H-6 py) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 16.8 (NCCH<sub>3</sub>), 42.0 (NMe<sub>2</sub>), 124.4 (C-3 py), 125.6 (C-5 py), 140.4 (C-4 py), 149.1 (C-6 py) ppm. Die Signale der quartären Kohlenstoffatome sind aufgrund schlechter Löslichkeit nicht sichtbar. Far-IR (RbI Pressling) ν: 156 ν(Sb-Br) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>BiBr<sub>2</sub>Se 2H<sub>2</sub>O (673.01 g/mol): C 17.85, H 2.55, N 8.32; gefunden: C 17.43, H 2.02, N 8.16.

**[Bi(S<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>]** Aus BiBr<sub>3</sub> (100 mg, 0.22 mmol) und HS<sub>2</sub> (50 mg, 0.22 mmol) entstand ein gelber Feststoff. Ausbeute: 0.117 g (89%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 354 K): δ = 2.62 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.45 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 7.63 (m, 1H, H-5 py), 8.07 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H-3 py), 8.19 (dt, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1H, H-4 py), 9.11 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H-6 py) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 353 K): δ = 15.4 (NCCH<sub>3</sub>), 40.3 (NMe<sub>2</sub>), 123.4 (C-3 py), 124.5 (C-5 py), 139.7 (C-4 py), 147.9 (C-6 py), 150.5, 156.5 (C-2 py, C=N), 174.3 (C-S) ppm. Far-IR (RbI Pressling) ν: 151 (In-Br) cm<sup>-1</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>BiBr<sub>2</sub>S (590.09 g/mol): C 20.35, H 2.22, N 9.49, S 5.43; gefunden: C 20.33, H 2.26, N 9.55, S 5.74.

### 5.5.7 Zinnkomplexe der Seleno- und Thiosemicarbazonate

Ein Gemisch aus dem Thio- bzw. Selenosemicarbazonat und NaOMe (1.1 Äq.) wird in 20 mL Methanol erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht. Nach Zusatz einer äquimolaren Menge des Zinnchlorids (1.0 Äq.) vom Typ  $[\text{SnCl}_2\text{R}_2]$  (R: Cl, Me, <sup>n</sup>Bu, Ph) wird 10 bis 40 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Die klare gelbe Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, mit Dichlormethan durch Celite filtriert und erneut im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der gelbe Feststoff wird mit Diethylether abfiltriert, gewaschen und an der Luft getrocknet.

**[Sn(Se<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>]** gelber Feststoff. Ausbeute: 0.170 g (90%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2.80 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.42 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 7.81 (ddd, *J* = 7.6, 5.4, 1.1 Hz, 1H, H-5 py), 8.01 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H-3 py), 8.26 (dt, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1H, H-4 py), 9.19 (ddd, *J* = 5.4, 1.5, 0.6 Hz, 1H, H-6 py) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 15.7 (NCCH<sub>3</sub>), 40.6 (NMe), 42.9 (NMe), 125.2 (C-3 py), 127.5 (C-5 py), 143.1 (Me-C-N), 143.4 (C-4 py), 143.5 (C-2 py), 144.9 (C-6 py), 170.8 (C-Se) ppm. <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} NMR (224 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = -557 ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 192 ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>SeSn (493.27 g/mol): C 24.35, H 2.66, N 11.36; gefunden: C 23.45, H 2.67, N 10.68. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames Verdampfen einer gesättigten CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> des Komplexes gewonnen werden.

**[Sn(Se<sub>2</sub>)<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>Cl]** gelber Feststoff. Ausbeute: 0.103 g (76%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.72 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.16 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.26 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.41 (dt, *J* = 11.6, 4.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.73 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.74 (dt, *J* = 11.7, 4.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.66 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.35 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 7.47 (ddd, *J* = 7.5, 4.9, 0.8 Hz, 1H, H-5 py), 7.79 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H-3 py), 7.96 (dt, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1H, H-4 py), 8.65 (ddd, *J* = 4.8, 1.5, 0.7 Hz, 1H, H-6 py) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 13.9 (s, <sup>1</sup>*J*<sub>13C-Sn</sub> = 9.5 Hz, <sup>n</sup>Bu-CH<sub>3</sub>), 17.1 (NCCH<sub>3</sub>), 26.6 (s, <sup>2</sup>*J*<sub>13C-119Sn</sub> = 150.5 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>13C-117Sn</sub> = 143.9 Hz, <sup>n</sup>Bu-CH<sub>2</sub>-β), 28.8 (s, <sup>3</sup>*J*<sub>13C-Sn</sub> = 43.5 Hz, <sup>n</sup>Bu-CH<sub>2</sub>-γ), 36.9 (s, <sup>1</sup>*J*<sub>13C-119Sn</sub> = 758.8 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>13C-117Sn</sub> = 750.9 Hz, <sup>n</sup>Bu-CH<sub>2</sub>-α), 41.4 (br. s, NMe<sub>2</sub>), 123.8 (C-3 py), 125.4 (C-5 py), 139.7 (C-4 py), 146.9 (C-6 py), 150.4 (C-2 py), 152.6 (Me-C-N), 170.5 (C-Se) ppm. <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} NMR (149 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -192 ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -43 (<sup>1</sup>*J*<sub>77Se-119Sn</sub> = 1043.8 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>77Se-117Sn</sub> = 999.7 Hz) ppm. HR-ESI-MS: *m/z* (beobachtet, berechnet) = 501.0725, 501.0822 [M-Cl]<sup>+</sup>. Elementaranalyse, berechnet (%) für C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>N<sub>4</sub>ClSeSn (536.59 g/mol): C 40.29, H 5.82, N 10.44; gefunden: C 39.70, H 5.93, N 10.26. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames Verdampfen einer gesättigten CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> des Komplexes gewonnen werden.

**[Sn(Se<sub>2</sub>)Me<sub>2</sub>Cl]** gelber Feststoff. Ausbeute: 0.147 mg (95%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.04 (s, 6H, SnMe<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>119Sn-1H</sub> = 95.0 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>117Sn-1H</sub> = 90.8 Hz), 2.68 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.32 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 7.50 (ddd, *J* = 7.6, 4.9, 1.0 Hz, 1H, H-5 py), 7.83 (dt, *J* = 8.1, 0.9 Hz, 1H, H-3 py), 7.98 (dt, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1H, H-4 py), 8.63 (ddd, *J* = 4.9, 1.7, 0.9 Hz, 1H, H-6 py) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 17.3 (NCCH<sub>3</sub>), 19.2 (SnMe<sub>2</sub>, <sup>1</sup>*J*<sub>119Sn-13C</sub> = 825.7 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>117Sn-13C</sub> = 788.9 Hz), 41.2 (NMe<sub>2</sub>), 124.0 (C-3 py), 125.6 (C-5 py), 139.7 (C-4 py), 146.6

(C-6 py), 149.6 (C-2 py), 152.9 (Me-C-N), 169.9 (C-Se) ppm.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR (149 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -208$  ppm.  $^{77}\text{Se}$  NMR (76 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -1$  ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{ClSeSn}$  (452.43 g/mol): C 31.86, H 4.23, N 12.38; gefunden: C 31.19, H 4.10, N 12.05.

**[Sn(S2)Cl<sub>3</sub>]** gelber Feststoff. Ausbeute: 0.188 g (94%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.79$  (s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ), 3.44 (s, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 7.83 (ddd,  $J = 7.6, 5.4, 1.0$  Hz, 1H, H-5 py), 8.03 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H, H-3 py), 8.30 (dt,  $J = 7.9, 1.5$  Hz, 1H, H-4 py), 9.12 (d,  $J = 5.1$  Hz, 1H, H-6 py) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 14.7$  ( $\text{NCCH}_3$ ), 39.4 ( $\text{NMe}$ ), 41.4 ( $\text{NMe}$ ), 124.7 (C-3 py), 127.1 (C-5 py), 140.8 (Me-C-N), 143.3 (C-4 py), 143.6 (C-2 py), 144.7 (C-6 py), 171.8 (C-S) ppm.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR (149 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -474$  ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{Cl}_3\text{SSn}$  (446.37 g/mol): C 23.79, H 2.60, N 11.01 S 6.35; gefunden: C 23.83, H 2.92, N 11.12 S 5.84. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames Verdampfen einer gesättigten  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  des Komplexes gewonnen werden.

**[Sn(Se1)Cl<sub>3</sub>]** oranger Feststoff. Ausbeute: 0.181 g (78%).  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.05$  (d,  $J = 6.4$  Hz, 3H,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.36 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ax}}$ ), 1.87 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{äq}}$ ,  $\text{CHCH}_3$ ), 2.82 (s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ), 3.28 (br. s, 2H,  $\text{NCH}_{\text{ax}}$ ), 4.45 (br. s, 1H,  $\text{NCH}_{\text{äq}}$ ), 5.04 (br. s, 1H,  $\text{NCH}_{\text{äq}}$ ), 7.84 (ddd,  $J = 7.5, 5.4, 0.9$  Hz, 1H, H-5 py), 8.06 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H-3 py), 8.31 (dt,  $J = 7.9, 1.5$  Hz, 1H, H-4 py), 9.22 (dd,  $J = 5.3, 0.8$  Hz, 1H, H-6 py) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 15.3$  ( $\text{NCCH}_3$ ), 21.2 ( $\text{NCCH}_3$ ), 31.4 ( $\text{CHCH}_3$ ), 34.1 ( $\text{CH}_2$ ), 48.3 ( $\text{NCH}_2$ ), 52.3 ( $\text{NCH}_2$ ), 124.7 (C-3 py), 127.0 (C-5 py), 142.5 (Me-C-N), 142.9 (C-4 py), 143.1 (C-2 py), 144.3 (C-6 py), 169.1 (C-Se) ppm.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR (149 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -558$  ppm.  $^{77}\text{Se}$  NMR (76 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 185$  ( $^1J_{77\text{Se-Sn}} = 1370$  Hz) ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{Cl}_3\text{SeSn} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (589.82 g/mol): C 29.53, H 3.42, N 9.50; gefunden: C 29.55, H 3.52, N 9.94. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames Verdampfen einer gesättigten  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  des Komplexes gewonnen werden.

**[Sn(Se1)<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>Cl]** gelber Feststoff. Ausbeute: 0.077 g (50%).  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.77$  (t,  $J = 7.3$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.01 (d,  $J = 6.2$  Hz, 3H,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.20 (m, 4H, <sup>n</sup>Bu-CH<sub>2</sub>-β), 1.28 (m, 4H, <sup>n</sup>Bu-CH<sub>2</sub>-γ,  $\text{CH}_{\text{ax}}$ ), 1.42 (dt,  $J = 11.7, 4.5$  Hz, 2H, <sup>n</sup>Bu-CH<sub>2</sub>-α), 1.56 (m, 2H, <sup>n</sup>Bu-CH<sub>2</sub>-γ), 1.69 (dt,  $J = 11.8, 4.6$  Hz, 2H, <sup>n</sup>Bu-CH<sub>2</sub>-α), 1.77 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{äq}}$ ,  $\text{CHCH}_3$ ), 2.70 (s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ), 3.13 (t,  $J = 12.4$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_{\text{ax}}$ ), 4.83 (d,  $J = 12.2$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_{\text{äq}}$ ), 7.53 (m, 1H, H-5 py), 7.87 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H, H-3 py), 8.03 (dt,  $J = 7.9, 1.6$  Hz, 1H, H-4 py), 8.68 (d,  $J = 4.2$  Hz, 1H, H-6 py) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 13.9$  (s, <sup>n</sup>Bu-CH<sub>3</sub>), 17.1 ( $\text{NCCH}_3$ ), 22.0 ( $\text{NCCH}_3$ ), 26.6 (s,  $^2J_{13\text{C}-119\text{Sn}} = 147.1$  Hz,  $^2J_{13\text{C}-117\text{Sn}} = 141.2$  Hz, <sup>n</sup>Bu-CH<sub>2</sub>-β), 28.9 (s,  $^3J_{13\text{C-Sn}} = 43.1$  Hz, <sup>n</sup>Bu-CH<sub>2</sub>-γ), 32.0 ( $\text{CHCH}_3$ ), 34.7 ( $\text{CH}_2$ ), 36.7 (s,  $^1J_{13\text{C}-119\text{Sn}} = 787.5$  Hz,  $^1J_{13\text{C}-117\text{Sn}} = 752.2$  Hz, <sup>n</sup>Bu-CH<sub>2</sub>-α), 50.2 (br. s,  $\text{NCH}_2$ ), 123.8 (C-3 py), 125.4 (C-5 py), 139.7 (C-4 py), 147.0 (C-6 py), 150.4 (C-2 py), 152.6 (Me-C-N), 169.9 (C-Se) ppm.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR (224 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -193$  ppm.  $^{77}\text{Se}$  NMR (76 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -49$

ppm. Elementaranalyse, berechnet (%) für  $C_{22}H_{37}N_4ClSeSn$  (590.68 g/mol): C 43.55, H 6.16, N 9.14; gefunden: C 43.58, H 6.29, N 9.24.

**[Sn(Se1)Me<sub>2</sub>Cl]** bzw. **[Sn(Se1)Me<sub>2</sub>][SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sub>1/2</sub>** gelber Feststoff. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.01 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.09 (s, 6H, SnMe<sub>2</sub>), 1.26 (ddd, *J* = 12.7, 3.8, 1.9 Hz, 4H, CH<sub>ax</sub>), 1.77 (m, 3H, CH<sub>äq</sub>, CHCH<sub>3</sub>), 2.73 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 3.13 (t, *J* = 12.4 Hz, 2H, NCH<sub>ax</sub>), 4.79 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, NCH<sub>äq</sub>), 7.59 (ddd, *J* = 7.5, 5.0, 0.7 Hz, 1H, H-5 py), 7.93 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H-3 py), 8.08 (dt, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1H, H-4 py), 8.69 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H-6 py) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 16.9 (NCCH<sub>3</sub>), 17.6 (SnMe<sub>2</sub>, <sup>1</sup>*J*<sub>119Sn-13C</sub> = 802.4 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>117Sn-13C</sub> = 766.8 Hz), 21.4 (NCCH<sub>3</sub>), 31.4 (CHCH<sub>3</sub>), 34.1 (CH<sub>2</sub>), 49.4 (NCH<sub>2</sub>), 123.8 (C-3 py), 125.4 (C-5 py), 139.7 (C-4 py), 146.0 (C-6 py), 148.6 (C-2 py), 152.3 (s, <sup>4</sup>*J*<sub>77Se-13C</sub> = 15.7 Hz, Me-C-N), 168.8 (s, <sup>1</sup>*J*<sub>77Se-13C</sub> = 159.6 Hz, C-Se) ppm. <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} NMR (224 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -202 (s, <sup>1</sup>*J*<sub>Sn-77Se</sub> = 1005.8 Hz) ppm. <sup>77</sup>Se NMR (114 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -9 (s, <sup>1</sup>*J*<sub>119Sn-77Se</sub> = 1016.3 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>119Sn-77Se</sub> = 970.9 Hz) ppm. In keinem der NMR-Spektren sind Signale des [SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> Gegenions zu finden. HR-ESI-MS (positiver Ionenmodus): *m/z* (beobachtet, berechnet) = 471.0225, 471.0352 [Sn(Se1)Me<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, HR-ESI-MS (negativer Ionenmodus): *m/z* (beobachtet, berechnet) = 254.8645, 254.8557 [M]<sup>-</sup>. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames Verdampfen einer gesättigten CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> des Komplexes gewonnen werden.

**[Sn(Se1)Ph<sub>2</sub>Cl]** bzw. **[Sn(Se1)PhCl<sub>2</sub>]** Einerseits wurde wie in der oben aufgeführte Synthese vorgegangen, andererseits durch Refluxieren der Ausgangsmaterialien ohne die Base, vermutlich resultiert ein Gemisch der mono- und diphenylsubstituierten Spezies.

<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} NMR (149 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus MeOH mit NaOMe): δ = -48 (Hauptsignal), -300 ppm. <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} NMR (149 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus EtOH): δ = -399 (Hauptsignal), -300 ppm. <sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 82 ppm. HR-ESI-MS: *m/z* (beobachtet, berechnet) = 522.9877, 522.9227 [(Sn(Se1)PhCl)-H+Na]<sup>+</sup>; 500.9433, 500.9407 [(Sn(Se1)PhCl)]<sup>+</sup>, 541.0138, 541.0196 für [Sn(Se1)Ph<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames Verdampfen einer gesättigten CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung des Komplexes gewonnen werden.

## 6 *Literaturverzeichnis*

- [1] Wirth, T. *Top. Curr. Chem.* **2000**, 208, 1-5.
- [2] Berzelius, J. J. *Ann. Chim. Phys.* **1818**, 2, 199-206.
- [3] Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. In *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 102. Ed.; de Gruyter: Berlin, **2007**, 617-650.
- [4] Fritts, C. E. *Dingler's Polytechnisches Journal* **1886**, 258, 44-45.
- [5] Flohé, L. *Biochim. Biophys. Acta, Gen. Subj.* **2009**, 1790, 1389-1403.
- [6] Block, E. *Garlic and Other Alliums: The Lore and the Science*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2010.
- [7] Schwarz, K.; Foltz, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3292-3293.
- [8] Schrauzer, G. N.; Surai, P. F. *Crit. Rev. Biotechnol.* **2009**, 29, 2-9.
- [9] Papp, L. V.; Holmgren, A.; Khanna, K. K. *Antioxidants & Redox Signaling* **2010**, 12, 793-795.
- [10] Wöhler, T.; Liebig, J.; Hofmann, A. W. *Mem. Proc. Chem. Soc.* **1845**, 3, 303-311.
- [11] Wöhler, F.; Siemens, C. *Ann. Chem.* **1847**, 61, 360-363.
- [12] Wirth, T. *Top. Curr. Chem.* **2000**, 208, 1-265.
- [13] Bhabak, K. P.; Mugesh, G. *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1408-1419.
- [14] Lu, J.; Berndt, C.; Holmgren, A. *Biochim. Biophys. Acta, Gen. Subj.* **2009**, 1790, 1513-1519.
- [15] Suzuki, K. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2009**, 61, 287-289.
- [16] *Handbook of Chalcogen Chemistry. New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*; Devillanova, F. A., Hrsg.; RSC Publishing: Cambridge, **2007**.
- [17] Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. In *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 102. Ed.; de Gruyter: Berlin, **2007**, 540-616.
- [18] Lengeler, J. W.; Drews, G.; Schlegel, H. G. *Biology of the Prokaryotes*; Thieme: Stuttgart, 1999.
- [19] Vidyalakshmi, R.; Paranthaman, R.; Bhakayaraj, R. *World J. Agric. Sci.* **2009**, 5, 270-278.
- [20] Sun, M.; Tong, Z. H.; Sheng, G. P.; Chen, Y. Z.; Zhang, F.; Mu, Z. X.; Wang, H. L.; Zeng, R. J.; Liu, X. W.; Yu, H. Q.; Wei, L.; Ma, F. *Biosens. Bioelectron.* **2010**, 26, 470-476.
- [21] Pradhan, D.; Mishra, D.; Kim, D. J.; Ahn, J. G.; Chaudhury, G. R.; Lee, S. W. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 175, 267-273.
- [22] Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533-3539.
- [23] Riedel, E. *Anorganische Chemie*; 6. Ed.; de Gruyter: Berlin, **2004**.
- [24] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*; 2. Ed.; Butterworth Heinemann: Oxford, **1997**.
- [25] Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *Anorganische Chemie*; 2. Ed.; Pearson Studium: München, **2006**.
- [26] Lobana, T. S.; Sharma, R.; Bawa, G.; Khanna, S. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 977-1055.
- [27] Casas, J. S.; Garcia-Tasende, M. S.; Sordo, J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 209, 197-261.
- [28] Padhye, S.; Kauffman, G. B. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 63, 127-160.
- [29] Beraldo, H.; Gambino, D. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2004**, 4, 31-39.
- [30] Beraldo, H. *Quim. Nova* **2004**, 27, 461-471.
- [31] Yu, Y.; Kalinowski, D. S.; Kovacevic, Z.; Sifakas, A. R.; Jansson, P. J.; Stefani, C.; Lovejoy, D. B.; Sharpe, P. C.; Bernhardt, P. V.; Richardson, D. R. *J. Med. Chem.* **2009**, 52, 5271-5294.
- [32] Beyer, L. *Rev. Colomb. Quim.* **1983**, 12, 69-85.
- [33] Schuster, M. *Nach. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 682, 684-686, 688-691.
- [34] Koch, K. R. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216, 473-488.
- [35] Schuster, M.; König, K. H. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1988**, 331, 383-386.
- [36] Kowol, C. R.; Berger, R.; Eichinger, R.; Roller, A.; Jakupec, M. A.; Schmidt, P. P.; Arion, V. B.; Keppler, B. K. *J. Med. Chem.* **2007**, 50, 1254-1265.
- [37] Kowol, C. R.; Reisner, E.; Chiorescu, I.; Arion, V. B.; Galanski, M.; Deubel, D. V.; Keppler, B. K. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11032-11047.
- [38] Cano Pavon, J. M.; Pino, F. *Talanta* **1972**, 19, 1659-1663.

- [39] Bhoon, Y. K.; Scovill, J. P.; Klayman, D. L. *Spectrochim. Acta, Part A* **1984**, *40*, 691-693.
- [40] Bhoon, Y. K. *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.* **1983**, *22*, 267-269.
- [41] Scovill, J. P.; Klayman, D. L.; Franchino, C. F. US4657903, **1987**.
- [42] Scovill, J. P.; Klayman, D. L.; Franchino, C. F. *J. Med. Chem.* **1982**, *25*, 1261-1264.
- [43] West, D. X.; Ahrweiler, P. M.; Ertem, G.; Scovill, J. P.; Klayman, D. L.; Flippen-Anderson, J. L.; Gilardi, R.; George, C.; Pannell, L. K. *Transition Met. Chem.* **1985**, *10*, 264-270.
- [44] Panell, L. K.; Fales, H. M.; Scovill, J. P.; Klayman, D. L.; West, D. X.; Tate, R. L. *Transition Met. Chem.* **1985**, *10*, 141-147.
- [45] West, D. X.; Scovill, J. P.; Silverton, J. V.; Bavoso, A. *Transition Met. Chem.* **1986**, *11*, 123-131.
- [46] Garg, B. S.; Kurup, M. R. P.; Jain, S. K.; Bhoon, Y. K. *Transition Met. Chem.* **1988**, *13*, 92-95.
- [47] Todorovic, T. R.; Bacchi, A.; Sladic, D. M.; Todorovic, N. M.; Bozic, T. T.; Radanovic, D. D.; Filipovic, N. R.; Pelizzi, G.; Andelkovic, K. K. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 3813-3820.
- [48] Bjelogrić, S.; Todorovic, T.; Bacchi, A.; Zec, M.; Sladic, D.; Srdic-Rajic, T.; Radanovic, D.; Radulovic, S.; Pelizzi, G.; Andelkovic, K. *J. Inorg. Biochem.* **2010**, *104*, 673-682.
- [49] Beyer, L.; Behrendt, S.; Kleinpeter, E.; Borsdorf, R.; Hoyer, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *437*, 282-288.
- [50] Beyer, L.; Kirmse, R.; Hoyer, E. *Z. Chem.* **1975**, *15*, 197-197.
- [51] Lerchner, J.; Beyer, L.; Hoyer, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *445*, 13-19.
- [52] Beyer, H.; Herzsuh, R.; Dietze, F.; Höppner, F.; Hoyer, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *458*, 33-36.
- [53] Salyn, J. V.; Zumadilov, E. K.; Nefedov, V. I.; Scheibe, R.; Leonhardt, G.; Beyer, L.; Hoyer, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *432*, 275-279.
- [54] Kleinpeter, E.; Behrendt, S.; Beyer, L. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *495*, 105-114.
- [55] Herzsuh, R.; Birner, B.; Beyer, L.; Dietze, F.; Hoyer, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *464*, 159-168.
- [56] Stach, J.; Kirmse, R.; Heinrich, A.; Dietzsch, W.; Hartung, J.; Beyer, L. *Z. Chem.* **1983**, *23*, 453-454.
- [57] Stach, J.; Herzsuh, R.; Kirmse, R.; Beyer, L.; Hartung, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *514*, 223-230.
- [58] Dietze, F.; Lerchner, J.; Schmidt, S.; Beyer, L.; Köhler, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *600*, 37-46.
- [59] Juranic, N.; Hoyer, E.; Dietze, F.; Beyer, L. *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *162*, 161-162.
- [60] Kirmse, R.; Beyer, L.; Hoyer, E. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *49*, 544-546.
- [61] Nefedov, V. I.; Zhumadilov, E. K. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *30*, L285-L286.
- [62] Mifune, H.; Takahashi, O. **1992**.
- [63] Bensch, W.; Schuster, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 791-795.
- [64] Bensch, W.; Schuster, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 786-790.
- [65] Bensch, W.; Schuster, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1689-1692.
- [66] Bensch, W.; Schuster, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 177-182.
- [67] Bensch, W.; Schuster, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1479-1482.
- [68] Schuster, M.; Bensch, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 737-742.
- [69] Schuster, M.; Bensch, W. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1994**, *49*, 1615-1619.
- [70] Bensch, W.; Schuster, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *615*, 93-96.
- [71] Bensch, W.; Schuster, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *611*, 95-98.
- [72] Bensch, W.; Schuster, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *611*, 99-102.
- [73] Kampf, M.; Richter, R.; Hennig, L.; Eidner, A.; Baldamus, J.; Kirmse, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2677-2686.
- [74] Kampf, M.; Richter, R.; Griebel, J.; Weller, A.; Kirmse, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 698-708.
- [75] Bruce, J. C.; Revaprasadu, N.; Koch, K. R. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1647-1653.



- [76] Akhtar, J.; Bruce, J. C.; Malik, M. A.; Koch, K. R.; Afzaal, M.; O'Brien, P. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **2009**, *1148E*, 1148-PP12-08.
- [77] Bruce, J. C.; Koch, K. R. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2008**, *64*, M1-M4.
- [78] Fuge, F.; Lehmann, C. W.; Rust, J.; Mohr, F. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2395-2401.
- [79] Wheate, N. J.; Walker, S.; Craig, G. E.; Oun, R. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8113-8127.
- [80] Fact sheet No. 297, World Health Organization 2009.
- [81] Björnstedt, M.; Fernandes, A. P. *EPMA Journal* **2010**, *1*, 389-395.
- [82] Jung, H. J.; Seo, Y. R. *Biofactors* **2010**, *36*, 153-158.
- [83] Selenius, M.; Rundlof, A. K.; Olm, E.; Fernandes, A. P.; Bjornstedt, M. *Antioxidants & Redox Signaling* **2010**, *12*, 867-880.
- [84] GLOBOCAN2008, Int. Agency for Research on Cancer, World Health Organisation 2011.
- [85] *Selenium. Its Molecular Biology and Role in Human Health*; 2. Ed.; Hatfield, D. L.; Berry, M. J.; Gladyshev, V. N., Hrsg.; Springer: New York, **2006**.
- [86] Fact sheet No. 94, World Health Organization **2010**.
- [87] Gallup, J. L.; Sachs, J. D. *Am. J. Trop. Med. Hyg., suppl. 1* **2001**, *64*, 85-96.
- [88] Breman, J. G. *Am. J. Trop. Med. Hyg., suppl. 1* **2001**, *64*, I, IV-VII.
- [89] Sachs, J.; Malaney, P. *Nature* **2002**, *415*, 680-685.
- [90] Deponte, M.; Becker Brandenburg, K. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5424.
- [91] Wiesner, J.; Ortmann, R.; Jomaa, H.; Schlitzer, M. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5432-5451.
- [92] Seyrek, A.; Kocyigit, A.; Erel, O. *Biol. Trace Elem. Res.* **2005**, *106*, 107-115.
- [93] Mecklenburg, S.; Shaaban, S.; Ba, L. A.; Burkholz, T.; Schneider, T.; Diesel, B.; Kiemer, A. K.; Roseler, A.; Becker, K.; Reichrath, J.; Stark, A.; Tilgen, W.; Abbas, M.; Wessjohann, L. A.; Sasse, F.; Jacob, C. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2009**, *7*, 4753-4762.
- [94] Wolohan, P.; Yoo, J.; Welch, M. J.; Reichert, D. E. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 5561-5569.
- [95] Lüllmann, H.; Mohr, K.; Wehling, M. In *Pharmakologie und Toxikologie*; 16 Ed.; Thieme: Stuttgart, 2006, 375-377.
- [96] Kowol, C. R.; Eichinger, R.; Jakupec, M. A.; Galanski, M.; Arion, V. B.; Keppler, B. K. *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 1946-1957.
- [97] Duddeck, H. *Advances in Solid State Nmr Studies of Materials and Polymers: A Special Volume Dedicated to Isao Ando* **2004**, *52*, 105-166.
- [98] McFarlane, H. C. E.; McFarlane, W. In *Multinuclear NMR*; Mason, J., Hrsg.; Plenum Press: New York, 1987, 417-435.
- [99] Lopez, O.; Maza, S.; Ulgar, V.; Maya, I.; Fernandez-Bolanos, J. G. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2556-2566.
- [100] Koketsu, M.; Yamamura, Y.; Aoki, H.; Ishihara, H. *Phosphorus, Sulfur Silicon Rel. Elem.* **2006**, *181*, 2699-2708.
- [101] Nencki, M. *Chem. Ber.* **1873**, *1*, 598-600.
- [102] Douglass, I. B.; Dains, F. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 719-721.
- [103] König, K. H.; Kaul, L.; Kuge, M.; Schuster, M. *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 1115-1116.
- [104] Habtu, M. M.; Bourne, S. A.; Koch, K. R.; Luckay, R. C. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1155-1162.
- [105] Hu, J. H.; Wang, L. C.; Liu, H.; Wei, T. B. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2006**, *181*, 2691-2698.
- [106] Hu, J. H.; Xu, L.; Wang, J. C.; Wei, T. B. *Phosphorus, Sulfur Silicon Rel. Elem.* **2008**, *183*, 1584-1591.
- [107] Limban, C.; Missir, A. V.; Chirita, I. C.; Nitulescu, G. M.; Caproiu, M. T.; Chifiriuc, M. C.; Israil, A. M. *Chem. Pap.* **2011**, *65*, 60-69.
- [108] Manetti, F.; Faure, H.; Roudaut, H.; Gorojankina, T.; Traiffort, E.; Schönfelder, A.; Mann, A.; Solinas, A.; Taddei, M.; Ruat, M. *Mol. Pharmacol.* **2010**, *78*, 658-665.
- [109] Ruat, M.; Faure, H.; Traiffort, E.; Schönfelder, A.; Mann, A.; Taddei, M.; Solinas, A.; Manetti, F. FR2930552, **2009**.
- [110] Nural, Y.; Kilincarslan, R.; Dondas, H. A.; Cetinkaya, B.; Serin, M. S.; Grigg, R.; Ince, T.; Kilner, C. *Polyhedron* **2009**, *28*, 2847-2854.

- [111] Hernández, W.; Spodine, E.; Beyer, L.; Schröder, U.; Richter, R.; Ferreira, J.; Pavani, M. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2005**, *3*, 299-316.
- [112] Hartmann, H.; Reuther, I. *J. Prakt. Chem.* **1973**, *315*, 144-148.
- [113] Bulka, E.; Ahlers, K. D.; Tucek, E. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1459-1464.
- [114] Köhler, R.; Beyer, L.; Moll, M.; Hantschmann, A.; Richter, R.; Sieler, J.; Szargan, R.; Weber, L.; Hoyer, E. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7735-7738.
- [115] Zhou, Y. H.; Heimgartner, H. *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 539-553.
- [116] Wei, T. B.; Wang, H.; Lin, Q.; Zhang, Y. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, *25*, 1565-1569.
- [117] Plutín, A. M.; Marquez, H.; Ochoa, E.; Morales, M.; Sosa, M.; Moran, L.; Rodríguez, Y.; Suarez, M.; Martin, N.; Seoane, C. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1533-1539.
- [118] Morales, A. D.; García-Granda, S.; Esteva, Y. R.; Stevens, A. P.; Crespo, G. A. A. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1997**, *53*, IUC9700019.
- [119] Sosa, M.; Esteva, A. M.; Rodríguez, Y.; Morales, M.; Plutín, A. M.; Alpízar, J.; Cerdà, V. *Anales de Química Int. Ed.* **1997**, *93*, 337-340.
- [120] Beyer, L.; Hoyer, E.; Hennig, H.; Kirmse, R.; Hartmann, H.; Liebscher, J. *J. Prakt. Chem.* **1975**, *317*, 829-839.
- [121] Hernández, W.; Spodine, E.; Vega, A.; Richter, R.; Griebel, J.; Kirmse, R.; Schröder, U. Beyer, L. *A Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1381-1386.
- [122] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; 3. Ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York, 1987.
- [123] Molter, A.; Rust, J.; Lehmann, C. W.; Mohr, F. *Arkivoc* **2011**, 10-17.
- [124] Müller, P.; Herbst Irmer, R.; Spek, A. L.; Schneider, T. R.; Sawaya, M. R. *Crystal Structure Refinement. A Crystallographer's Guide to SHELXL*; Oxford University Press: Oxford **2006**; Vol. 8.
- [125] Shen, X.; Shi, X. F.; Kang, B. S.; Liu, Y.; Tong, Y. X.; Jiang, H. L.; Chen, K. X. *Polyhedron* **1998**, *17*, 4049-4058.
- [126] *Gold. Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*; Schmidbaur, H., Hrsg.; Wiley: Chichester, **1999**.
- [127] *Gold Chemistry. Applications and Future Directions in the Life Sciences*; Mohr, F., Hrsg. Wiley-VCH: Weinheim, **2009**.
- [128] Hashmi, A. S. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5232-5241.
- [129] *Modern Supramolecular Gold Chemistry. Gold-Metal Interactions and Applications*; Laguna, A., Hrsg.; Wiley-VCH: Weinheim, **2008**.
- [130] *Gold. Science and Applications*; Corti, C.; Holliday, R., Hrsg.; CRC Press: Boca Raton, **2010**.
- [131] El Aamrani, F. Z.; Kumar, A.; Beyer, L.; Cortina, J. L.; Sastre, A. M. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1998**, *16*, 1389-1406.
- [132] Schmidt, S.; Dietze, F.; Hoyer, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *603*, 33-39.
- [133] Dominguez, M.; Antico, E.; Beyer, L.; Aguirre, A.; Garcia-Granda, S.; Salvado, V. *Polyhedron* **2002**, *21*, 1429-1437.
- [134] Luckay, R. C.; Mebrahtu, F.; Esterhuysen, C.; Koch, K. R. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 468-470.
- [135] Schuster, M.; Kugler, B.; König, K. H. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1990**, *338*, 717-720.
- [136] Kaim, W.; Dogan, A.; Klein, A.; Zalis, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1355-1358.
- [137] Tiekink, E. R. T. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1627-1648.
- [138] Berners Price, S. J.; Mirabelli, C. K.; Johnson, R. K.; Mattern, M. R.; McCabe, F. L.; Faucette, L. F.; Sung, C.; Sadler, P. J.; Crooke, S. T. *Cancer Res.* **1986**, *46*, 5486-5493.
- [139] Gandin, V.; Fernandes, A. P.; Rigobello, M. P.; Dani, B.; Sorrentino, F.; Tisato, F.; Bjornstedt, M.; Bindoli, A.; Sturaro, A.; Rella, R.; Marzano, C. *Biochem. Pharmacol.* **2010**, *79*, 90-101.
- [140] Shaw III, C. F. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2589-2600.
- [141] Segapelo, T. V.; Guzei, I. A.; Darkwa, J. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 701-708.
- [142] Henderson, W.; Nicholson, B. K.; Tiekink, E. R. T. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 204-214.
- [143] Perez Bendito, D.; Casillas, J.; Pino, F. *Inform. Quim. Anal., Pura Apl. Ind.* **1966**, *20*, 69-75.

- [144] Circu, V.; Ilie, M.; Ilis, M.; Dumitrascu, F.; Neagoe, I.; Pasculescu, S. *Polyhedron* **2009**, *28*, 3739-3746.
- [145] Circu, V.; Manaila-Maximean, D.; Rosu, C.; Ilis, M.; Molard, Y.; Dumitrascu, F. *Liquid Crystals* **2009**, *36*, 123-132.
- [146] Emen, M. F.; Arslan, H.; Kulcu, N.; Florke, U.; Duran, N. *Pol. J. Chem.* **2005**, *79*, 1615-1626.
- [147] del Campo, R.; Criado, J. J.; Gheorghe, R.; Gonzalez, F. J.; Hermosa, M. R.; Sanz, F.; Manzano, J. L.; Monte, E.; Rodriguez-Fernandez, E. *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 1307-1314.
- [148] Wu, Y. S.; Koch, K. R.; Abratt, V. R.; Klump, H. H. *Arch. Biochem. Biophys.* **2005**, *440*, 28-37.
- [149] Binzet, G.; Arslan, H.; Florke, U.; Kulcu, N.; Duran, N. *J. Coord. Chem.* **2006**, *59*, 1395-1406.
- [150] Egan, T. J.; Koch, K. R.; Swan, P. L.; Clarkson, C.; Van Schalkwyk, D. A.; Smith, P. J. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 2926-2934.
- [151] Hernández, W.; Spodine, E.; Munoz, J. C.; Beyer, L.; Schröder, U.; Ferreira, J.; Pavani, M. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2003**, *1*, 271-284.
- [152] Tenchiu, A. C.; Ilis, M.; Dumitrascu, F.; Whitwood, A. C.; Circu, V. *Polyhedron* **2008**, *27*, 3537-3544.
- [153] Pisiewicz, S.; Rust, J.; Lehmann, C. W.; Mohr, F. *Polyhedron* **2010**, *29*, 1968-1972.
- [154] Beyer, L.; Widera, R.; Hoyer, E. *Z. Chem.* **1981**, *21*, 415-415.
- [155] Cusumano, M.; Di Pietro, M. L.; Giannetto, A. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 230-235.
- [156] Cusumano, M.; Di Pietro, M. L.; Giannetto, A.; Vainiglia, P. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 278-284.
- [157] Cusumano, M.; Di Pietro, M. L.; Giannetto, A.; Vainiglia, P. A. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 560-565.
- [158] Klump, H. H.; Koch, K.; Lin, C. T. *S. Afr. J. Chem.* **2006**, *102*, 264-266.
- [159] Roebisch, G.; Ludwig, E.; Banske, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *493*, 26-32.
- [160] Sieler, J.; Richter, R.; Hoyer, E.; Beyer, L.; Lindqvist, O.; Andersen, L. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *580*, 167-174.
- [161] König, K. H.; Schuster, M.; Schneeweis, G.; Steinbrech, B. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1984**, *319*, 66-69.
- [162] Merdivan, M.; Aygun, R. S.; Kulcu, N. *J. Thermal Anal.* **1997**, *48*, 1423-1429.
- [163] Merdivan, M.; Aygun, R. S.; Kulcu, N. *Spectrosc. Lett.* **1998**, *31*, 87-98.
- [164] Ozpazan, N.; Arslan, H.; Ozpazan, T.; Merdivan, M.; Kulcu, N. *J. Therm. Anal. Cal.* **2000**, *61*, 955-965.
- [165] Ozpazan, N.; Arslan, H.; Ozpazan, T.; Ozdes, N.; Kulcu, N. *Thermochim. Acta* **2000**, *343*, 127-133.
- [166] Merdivan, M.; Karipcin, F.; Kulcu, N.; Aygun, R. S. *J. Therm. Anal. Cal.* **1999**, *58*, 551-557.
- [167] Gunasekaran, N.; Karvembu, R. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 952-955.
- [168] Vock, C. A.; Ang, W. H.; Scolaro, C.; Phillips, A. D.; Lagopoulos, L.; Juillerat-Jeanneret, L.; Sava, G.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 2166-2175.
- [169] Ang, W. H.; Parker, L. J.; De Luca, A.; Juillerat-Jeanneret, L.; Morton, C. J.; Lo Bello, M.; Parker, M. W.; Dyson, P. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3854-3857.
- [170] Rademaker-Lakhai, J. M.; van den Bongard, D.; Pluim, D.; Beijnen, J. H.; Schellens, J. H. M. *Clin. Cancer Res.* **2004**, *10*, 3717-3727.
- [171] Kapitza, S.; Pongratz, M.; Jakupec, M. A.; Heffeter, P.; Berger, W.; Lackinger, L.; Keppler, B. K.; Marian, B. *J. Cancer Res. Clin.* **2005**, *131*, 101-110.
- [172] Allardyce, C. S.; Dorcier, A.; Scolaro, C.; Dyson, P. J. *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 1-10.
- [173] Süss-Fink *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1673-1688.
- [174] Berger, I.; Hanif, M.; Nazarov, A. A.; Hartinger, C. G.; John, R. O.; Kuznetsov, M. L.; Groessl, M.; Schmitt, F.; Zava, O.; Biba, F.; Arion, V. B.; Galanski, M.; Jakupec, M. A.; Juillerat-Jeanneret, L.; Dyson, P. J.; Keppler, B. K. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9046-9057.
- [175] Elsegood, M. R. J.; Smith, M. B.; Sanchez-Ballester, N. M. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, M2838-M2840.

- [176] Andreu, P. L.; Cabeza, J. A.; Miguel, D.; Riera, V.; Villa, M. A.; Garciagrande, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 533-536.
- [177] Green, A. J.; Issa, W.; White, J. M. *Aust. J. Chem.* **1997**, *50*, 927-932.
- [178] Gurnani, C.; Levason, W.; Ratnani, R.; Reid, G.; Webster, M. *Dalton Trans.* **2008**, 6274-6282.
- [179] Klayman, D. L.; Bartosevich, J. F.; Griffin, T. S.; Mason, C. J.; Scovill, J. P. *J. Med. Chem.* **1979**, *22*, 855-862.
- [180] Klayman, D. L.; Scovill, J. P.; Bartosevich, J. F.; Mason, C. J. *J. Med. Chem.* **1979**, *22*, 1367-1373.
- [181] Klayman, D. L.; Scovill, J. P.; Bartosevich, J. F.; Mason, C. J. *Eur. J. Med. Chem.* **1981**, *16*, 317-320.
- [182] Greenbaum, D. C.; Mackey, Z.; Hansell, E.; Doyle, P.; Gut, J.; Caffrey, C. R.; Lehrman, J.; Rosenthal, P. J.; McKerrow, J. H.; Chibale, K. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 3212-3219.
- [183] Kalinowski, D. S.; Quach, P.; Richardson, D. R. *Future Med. Chem.* **2009**, *1*, 1143-1151.
- [184] Dobek, A. S.; Klayman, D. L.; Dickson, E. T.; Scovill, J. P.; Tramont, E. C. *Antimicrob. Agents Chemother.* **1980**, *18*, 27-36.
- [185] Dobek, A. S.; Klayman, D. L.; Dickson, E. T.; Scovill, J. P.; Oster, C. N. *Arzneim. Forsch.* **1983**, *33-2*, 1583-1591.
- [186] Shipman, C.; Smith, S. H.; Drach, J. C.; Klayman, D. L. *Antiviral Res.* **1986**, *6*, 197-222.
- [187] Turk, S. R.; Shipman, C.; Drach, J. C. *J. Gen. Virol.* **1986**, *67*, 1625-1632.
- [188] Klayman, D. L.; Scovill, J. P.; Bartosevich, J. F.; Bruce, J. *J. Med. Chem.* **1983**, *26*, 35-39.
- [189] Klayman, D. L.; Scovill, J. P.; Mason, C. J.; Bartosevich, J. F.; Bruce, J.; Lin, A. J. *Arzneim. Forsch.* **1983**, *33-II*, 909-912.
- [190] Klayman, D. L.; Scovill, J. P. **1987**.
- [191] Kovala-Demertzi, D.; Galani, A.; Kourkoumelis, N.; Miller, J. R.; Demertzis, M. A. *Polyhedron* **2007**, *26*, 2871-2879.
- [192] Kovala-Demertzi, D.; Boccarelli, A.; Demertzis, M. A.; Coluccia, M. *Chemotherapy* **2007**, *53*, 148-152.
- [193] Klayman, D. L.; Griffin, T. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 197-200.
- [194] West, D. X.; Bain, G. A.; Butcher, R. J.; Jasinski, J. P.; Li, Y.; Pozdniakiv, R. Y.; Valdes Martinez, J.; Toscano, R. A.; Hernandez Ortega, S. *Polyhedron* **1996**, *15*, 665-674.
- [195] Dhaneshwar, N. N.; Tavale, S. S.; Row, T. N. G.; Bhoon, Y. K. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *41*, 1188-1191.
- [196] Bermejo, E.; Carballo, R.; Castineiras, A.; Dominguez, R.; Liberta, A. E.; Maichle-Mossmer, C.; Salberg, M. M.; West, D. X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 965-973.
- [197] Sengupta, P.; Dinda, R.; Ghosh, S.; Sheldrick, W. S. *Polyhedron* **2003**, *22*, 447-453.
- [198] Labib, L.; Khalil, T. E.; Iskander, M. F.; Refaat, L. S. *Polyhedron* **1996**, *15*, 349-357.
- [199] Abram, U.; Castineiras, A.; Garcia Santos, I.; Rodriguez Riobo, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3079-3087.
- [200] Bermejo, E.; Castineiras, A.; Ackerman, L. J.; Owens, M. D.; West, D. X. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1966-1971.
- [201] Onodera, K.; Kasuga, N. C.; Takashima, T.; Hara, A.; Amano, A.; Murakami, H.; Nomiya, K. *Dalton Trans.* **2007**, 3646-3652.
- [202] Lobana, T. S.; Khanna, S.; Butcher, R. J. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1433-1435.
- [203] Casas, J. S.; Castellano, E. E.; Couce, M. D.; Ellena, J.; Sanchez, A.; Sordo, J.; Taboada, C. *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 1858-1860.
- [204] Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Denny, W. A.; Finlay, G. J.; Ranford, R. D. *J. Inorg. Biochem.* **1998**, *70*, 175-185.
- [205] Castineiras, A.; Dehnen, S.; Fuchs, A.; Garcia-Santos, I.; Sevillano, P. *Dalton Trans.* **2009**, 2731-2739.
- [206] Khanye, S. D.; Bathori, N. B.; Smith, G. S.; Chibale, K. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2697-2700.
- [207] West, D. X.; Huffman, D. L. *Transition Met. Chem.* **1989**, *14*, 195-199.
- [208] Paek, C.; Kang, S. O.; Lee, C. H.; Lee, Y. H.; Ko, J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1997**, *18*, 311-316.

- [209] Maurya, M. R.; Khurana, S.; Zhang, W. J.; Rehder, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1749-1760.
- [210] Ravooof, T. B. S. A.; Crouse, K. A.; Tahir, M. I. M.; Cowley, A. R.; Ali, M. A. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2491-2498.
- [211] Mo, S. J.; Lim, W. T.; Koo, B. K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, *19*, 1175-1179.
- [212] Hossain, M. E.; Alam, M. N.; Ali, M. A.; Nazimuddin, M.; Smith, F. E.; Hynes, R. C. *Polyhedron* **1996**, *15*, 973-980.
- [213] Hossain, M. E.; Begum, J.; Alam, M. N.; Nazimuddin, M.; Ali, M. A. *Transition Met. Chem.* **1993**, *18*, 497-500.
- [214] Bharti, N.; Maurya, M. R.; Naqvi, F.; Azam, A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**, *10*, 2243-2245.
- [215] Neelam, B.; Mannar, M.; Fehmida, N.; Alok, B.; Sudha, B.; Amir, A. *Eur. J. Med. Chem.* **2000**, *35*, 481-486.
- [216] Diemer, R.; Dittes, U.; Nuber, B.; Seifried, V.; Opferkuch, W.; Keppler, B. K. *Met.-Based Drugs* **1995**, *2*, 271-292.
- [217] Gomez-Bosquet, M.; Moreno, V.; Font-Bardia, M.; Solans, X. *Met.-Based Drugs* **1998**, *5*, 161-170.
- [218] Navarro, M.; Perez, H.; Sanchez Delgado, R. A. *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 1937-1939.
- [219] Blackie, M. A. L.; Beagley, P.; Chibale, K.; Clarkson, C.; Moss, J. R.; Smith, P. J. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 144-152.
- [220] Navarro, M.; Vasquez, F.; Sanchez-Delgado, R. A.; Perez, H.; Sinou, V.; Schrevel, J. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 5204-5209.
- [221] Schuh, E.; Valiahdi, S. M.; Jakupec, M. A.; Keppler, B. K.; Chiba, P.; Mohr, F. *Dalton Trans.* **2009**, 10841-10845.
- [222] Martinez, A.; Rajapakse, C. S. K.; Naoulou, B.; Kopkalli, Y.; Davenport, L.; Sanchez Delgado, R. A. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2008**, *13*, 703-712.
- [223] Martinez, A.; Rajapakse, C. S. K.; Jalloh, D.; Dautriche, C.; Sanchez Delgado, R. A. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2009**, *14*, 863-871.
- [224] Rajapakse, C. S. K.; Martinez, A.; Naoulou, B.; Jarzecki, A. A.; Suarez, L.; Deregnacourt, C.; Sinou, V.; Schrevel, J.; Musi, E.; Ambrosini, G.; Schwartz, G. K.; Sanchez Delgado, R. A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1122-1131.
- [225] Klayman, D. L.; Scovill, J. P.; Bartosevich, J. F.; Mason, C. J. *Eur. J. Med. Chem.* **1981**, *16*, 317-320.
- [226] *Palladacycles*; Dupont, J.; Pfeffer, M., Hrsg.; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- [227] Glueck, D. S. *Synlett* **2007**, 2627-2634.
- [228] Ramos-Lima, F. J.; Quiroga, A. G.; Garcia-Serrelde, B.; Blanco, F.; Carnero, A.; Navarro-Ranninger, C. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 2194-2199.
- [229] El-Toukhy, A. *Qatar Univ. Sci. Bull.* **1990**, *10*, 83-97.
- [230] Kovala-Demertzi, D.; Alexandratos, A.; Papageorgiou, A.; Yadav, P. N.; Dalezis, P.; Demertzi, M. A. *Polyhedron* **2008**, *27*, 2731-2738.
- [231] Perez-Rebolledo, A.; Vieites, M.; Gambino, D.; Piro, O. E.; Castellano, E. E.; Zani, C. L.; Souza-Fagundes, E. M.; Teixeira, L. R.; Batista, A. A.; Beraldo, H. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 698-706.
- [232] Martinez, J.; Adrio, L. A.; Antelo, J. M.; Ortigueira, J. M.; Pereira, T.; Fernandez, J. J.; Fernandez, A.; Vila, J. M. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2721-2733.
- [233] Kovala-Demertzi, D.; Papageorgiou, A.; Papathanasis, L.; Alexandratos, A.; Dalezis, P.; Miller, J. R.; Demertzi, M. A. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 1296-1302.
- [234] Kovala-Demertzi, D.; Varadinova, T.; Genova, P.; Souza, P.; Demertzi, M. A. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2007**, *2007*, 3/1-3/6.
- [235] Kovala-Demertzi, D.; Demertzi, M. A.; Filiou, E.; Pantazaki, A. A.; Yadav, P. N.; Miller, J. R.; Zheng, Y. F.; Kyriakidis, D. A. *Biomaterials* **2003**, *16*, 411-418.
- [236] Kovala-Demertzi, D.; Demertzi, M. A.; Miller, J. R.; Papadopoulou, C.; Dodorou, C.; Filousis, G. *J. Inorg. Biochem.* **2001**, *86*, 555-563.

- [237] Gligorijevic, N.; Todorovic, T.; Radulovic, S.; Sladic, D.; Filipovic, N.; Godevac, D.; Jeremic, D.; Andelkovic, K. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 1623-1629.
- [238] Demertzis, M. A.; Yadav, P. N.; Kovala-Demertzi, D. *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 1959-1970.
- [239] Kovala-Demertzi, D.; Miller, J. R.; Kourkoumelis, N.; Hadjikakou, S. K.; Demertzis, M. A. *Polyhedron* **1999**, *18*, 1005-1013.
- [240] Goldberg, K. I.; Valdes-Martinez, J.; Espinosa-Perez, G.; Ackerman, L. J.; West, D. X. *Polyhedron* **1999**, *18*, 1177-1182.
- [241] Kruszynski, R.; Bartczak, T. J. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, M2376-M2378.
- [242] Kovala-Demertzi, D.; Yadav, P. N.; Demertzis, M. A.; Coluccia, M. J. *Inorg. Biochem.* **2000**, *78*, 347-354.
- [243] You, D.; Kang, S. O.; Ko, J.; Choi, M. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1997**, *18*, 305-310.
- [244] Rehder, D. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 297-322.
- [245] Rehder, D. *Bioinorganic Vanadium Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, **2008**.
- [246] Rehder, D. *Chem. Unserer Zeit* **2010**, *44*, 322-331.
- [247] Hirao, T. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2707-2724.
- [248] Tracey, A. S.; Willsky, G. R.; Takeuchi, E. S. *Vanadium. Chemistry, Biochemistry, Pharmacology and Practical Applications*; CRC Press: Boca Raton, **2007**.
- [249] Kiss, T.; Jakusch, T. In *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents: The Use of Metals in Medicine*; Gielen, M., Tiekink, E. R. T., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, **2005**, 143-158.
- [250] Pandey, O. P. *Polyhedron* **1986**, *5*, 1587-1591.
- [251] Kanoongo, N.; Singh, R.; Tandon, J. P. *Transition Met. Chem.* **1987**, *12*, 271-273.
- [252] Singh, B.; Srivastava, U. *Transition Met. Chem.* **1988**, *13*, 205-208.
- [253] Maiti, A.; Guha, A. K.; Ghosh, S. J. *Inorg. Biochem.* **1988**, *33*, 57-65.
- [254] Koo, B. K.; Jang, Y. J.; Lee, U. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, *24*, 1014-1016.
- [255] Sreekanth, A.; Sivakumar, S.; Kurup, M. R. P. *J. Mol. Struct.* **2003**, *655*, 47-58.
- [256] Philip, V.; Manoj, E.; Kurup, M. R. P.; Nethaji, M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2005**, *61*, M488-M490.
- [257] Sreekanth, A.; Fun, H. K.; John, R. P.; Kurup, M. R. P.; Chantrapromma, S. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, M1919-M1921.
- [258] Ranjan, R.; Rani, R.; Kumar, V.; Singh, A. K.; Sharma, S. *J. Indian Chem. Soc.* **2008**, *85*, 317-320.
- [259] Mendes, I. C.; Speziali, N. L.; Beraldo, H. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, *63*, M2391-U1305.
- [260] Mendes, I. C.; Botion, L. M.; Ferreira, A. V. M.; Castellano, E. E.; Beraldo, H. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 414-420.
- [261] Maia, P. I. D. S.; Pavan, F. R.; Leite, C. Q. F.; Lemos, S. S.; de Sousa, G. F.; Batista, A. A.; Nascimento, O. R.; Ellena, J.; Castellano, E. E.; Niquet, E.; Deflon, V. M. *Polyhedron* **2009**, *28*, 398-406.
- [262] Fahmi, N.; Sharma, D. K.; Singh, R. V. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1994**, *24*, 377-393.
- [263] Gerbeleu, N. V.; Ablov, A. V.; Revenko, M. D. *Zh. Neorg. Khim.* **1972**, *17*, 136-&.
- [264] Rowe, R. A.; Jones, M. M. *Inorg. Synth.* **1957**, *5*, 113-116.
- [265] Nakai, M.; Obata, M.; Sekiguchi, F.; Kato, M.; Shiro, M.; Ichimura, A.; Kinoshita, I.; Mikuriya, M.; Inohara, T.; Kawabe, K.; Sakurai, H.; Orvig, C.; Yano, S. *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 105-112.
- [266] Smith II, T. S.; LoBrutto, R.; Pecoraro, V. L. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *228*, 1-18.
- [267] Parwana, H. K.; Singh, G. *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.* **1987**, *26*, 581-583.
- [268] Paek, C.; Kang, S. O.; Ko, J.; Carroll, P. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 4755-4758.
- [269] Abram, S.; Maichle-Mössmer, C.; Abram, U. *Polyhedron* **1998**, *17*, 131-143.
- [270] Fan, Y. J.; Wang, L.; Ma, J. P. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, *E63*, m261-m262.

- [271] Fan, Y. J.; Wang, L.; Ma, J. P.; Sun, Z. X. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, *E63*, m845-m846.
- [272] Chan, J.; Thompson, A. L.; Jones, M. W.; Peach, J. M. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1140-1149.
- [273] Dalvi, K.; Pal, M.; Garje, S. S. *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.* **2004**, *43*, 1667-1671.
- [274] Kumari, A.; Sharma, N.; Singh, R. V.; Tandon, J. P. *Phosphorus, Sulfur Silicon Rel. Elem.* **1992**, *71*, 225-229.
- [275] Kasuga, N. C.; Onodera, K.; Nakano, S.; Hayashi, K.; Nomiya, K. *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 1176-1186.
- [276] Singh, K.; Tandon, J. P. *Monatsh. Chem.* **1992**, *123*, 315-319.
- [277] Singh, K.; Tandon, J. P. *Monatsh. Chem.* **1992**, *123*, 983-986.
- [278] Dittes, U.; Seifried, V.; Keppler, B. **1996**.
- [279] Nomiya, K.; Sekino, K.; Ishikawa, M.; Honda, A.; Yokoyama, M.; Kasuga, N. C.; Yokoyama, H.; Nakano, S.; Onodera, K. *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 601-615.
- [280] Rutsch, P.; Renner, G.; Huttner, G.; Sandhofer, S. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2002**, *57*, 757-772.
- [281] Fischer, R. A.; Sussek, H.; Parala, H.; Pritzkow, H. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 205-211.
- [282] Nishimoto, Y.; Moritoh, R.; Yasuda, M.; Baba, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4577-4580.
- [283] *Tin Chemistry. Fundamentals, Frontiers, and Applications*; Davies, A. G.; Gielen, M.; Pannell, K. H.; Tiekink, E. R. T., Hrsg.; Wiley: Chichester, 2008.
- [284] Kumari, A.; Singh, D.; Singh, R. V.; Tandon, J. P. *Main Group Met. Chem.* **1993**, *16*, 243-249.
- [285] Barbieri, R. S.; Beraldo, H. O.; Filgueiras, C. A. L.; Abras, A.; Nixon, J. F.; Hitchcock, P. B. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *206*, 169-172.
- [286] Carcelli, M.; Delledonne, D.; Fochi, A.; Pelizzi, G.; Rodriguez Arguelles, M. C.; Russo, U. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *544*, 29-35.
- [287] de Sousa, G. F.; Deflon, V. M.; Gambardella, M. T. D.; Francisco, R. H. P.; Ardisson, J. D.; Niquet, E. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4518-4525.
- [288] de Sousa, G. F.; West, D. X.; Brown, C. A.; Swearingen, J. K.; Valdes Martinez, J.; Toscano, R. A.; Hernandez Ortega, S.; Horner, M.; Bortoluzzi, A. J. *Polyhedron* **2000**, *19*, 841-847.
- [289] Casas, J. S.; García Tasende, M. S.; Maichle-Mössmer, C.; Rodríguez Argüelles, M. C.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Vázquez López, A.; Pinelli, S.; Lunghi, P.; Albertini, R. *J. Inorg. Biochem.* **1996**, *62*, 41-55.
- [290] Perez-Rebolledo, A.; Ardisson, J. D.; De Lima, G. M.; Macedo, W. A. A.; Beraldo, H. *Hyperfine Interact.* **2005**, *163*, 89-94.
- [291] Francisco, R. H. P.; Gambardella, M. T. D.; de Sousa, G. F. *J. Chem. Crystallogr.* **2004**, *34*, 39-42.
- [292] Francisco, R. H. P.; Gambardella, M. T. D.; de Sousa, G. F.; Abras, A. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2000**, *56*, 187-189.
- [293] Carcelli, M.; Fochi, A.; Pelagatti, P.; Pelizzi, G.; Russo, U. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 161-167.
- [294] de Sousa, G. F.; Lang, L. S.; Manso, L. C. C.; Deflon, V. M.; Filgueiras, C. A. L.; Niquet, E. *J. Mol. Struct.* **2005**, *753*, 22-26.
- [295] de Sousa, G. F.; Manso, L. C. C.; Lang, E. S.; Gatto, C. C.; Mahieu, B. *J. Mol. Struct.* **2007**, *826*, 185-191.
- [296] Mendes, I. C.; Moreira, J. P.; Ardisson, J. D.; dos Santos, R. G.; da Silva, P. R. O.; Garcia, I.; Castineiras, A.; Beraldo, H. *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, *43*, 1454-1461.
- [297] Perez-Rebolledo, A.; de Lima, G. M.; Speziali, N. L.; Piro, O. E.; Castellano, E. E.; Ardisson, J. D.; Beraldo, H. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3919-3930.
- [298] Casas, J. S.; Castineiras, A.; Rodríguez-Argüelles, M. C.; Sanchez, A.; Sordo, J.; Lopez, A. V.; Pinelli, S.; Lunghi, P.; Ciancianaini, P.; Bonati, A.; Dall'Aglio, P.; Albertini, R. *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *76*, 277-284.

- [299] Kumari, A.; Singh, D.; Singh, R. V.; Tandon, J. P. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1993**, *23*, 575-587.
- [300] Perez-Rebolledo, A.; Ayala, J. D.; de Lima, G. M.; Marchini, N.; Bombieri, G.; Zani, C. L.; Souza-Fagundes, E. M.; Beraldo, H. *Eur. J. Med. Chem.* **2005**, *40*, 467-472.
- [301] Perez-Rebolledo, A.; de Lima, G. M.; Gambi, L. N.; Speziali, N. L.; Maia, D. F.; Pinheiro, C. B.; Ardisson, J. D.; Cortes, M. E.; Beraldo, H. *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 945-951.
- [302] Kumari, A.; Singh, R. V.; Tandon, J. P. *Phosphorus, Sulfur Silicon Rel. Elem.* **1992**, *66*, 195-200.
- [303] Kumari, A.; Singh, R. V.; Tandon, J. P. *Main Group Met. Chem.* **1991**, *14*, 167-176.
- [304] Raizada, M. S.; Srivastava, M. N. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1992**, *22*, 393-402.
- [305] de Sousa, G. F.; Valdes-Martinez, J.; Perez, G. E.; Toscano, R. A.; Abras, A.; Filgueiras, C. A. L. *J. Brazil. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 559-564.
- [306] Francisco, R. H. P.; Moreno, P. C.; Gambardella, M. T. D.; de Sousa, G. F.; Mangas, M. B. P.; Abras, A. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1998**, *54*, 1444-1446.
- [307] Tudela, D.; Diaz, M.; Alvaro, D. A.; Ignacio, J.; Seijo, L.; Belsky, V. K. *Organometallics* **2001**, *20*, 654-662.
- [308] Dean, P. A. W.; Srivastava, R. S. *Inorg. Chim. Acta - Art. Let.* **1985**, *105*, 1-7.
- [309] Farcasiu, D.; Leu, R.; Ream, P. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 427-431.
- [310] Lippens, P. E. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *60*, 4576-4586.
- [311] Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M. *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 85-86.
- [312] Hartley, F. R. *Organomet. Chem. Rev. A* **1970**, *6*, 119-137.
- [313] Fallis, S.; Anderson, G. K.; Rath, N. P. *Organometallics* **1991**, *10*, 3180-3184.
- [314] *CrysAlis Pro 171.33.42*, Oxford Diffraction Ltd., **2009**
- [315] Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- [316] *COLLECT, data collection software*, Nonius BV, Delft, Netherlands, **1999**
- [317] *SMART version 6.24*, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, **1997**
- [318] O'Connor, C. J. *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 203-283.
- [319] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; Weast, R. C.; Astle, M. J., Hrsg.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 1979.
- [320] Noedl, H.; Wernsdorfer, W. H.; Miller, R. S.; Wongsrichanalai, C. *Antimicrob. Agents Chemother.* **2002**, *46*, 1658-1664.
- [321] Noedl, H.; Wongsrichanalai, C.; Miller, R. S.; Myint, K. S. A.; Looareesuwan, S.; Sukthana, Y.; Wongchotigul, V.; Kollaritsch, H.; Wiedermann, G.; Wernsdorfer, W. H. *Exp. Parasitol.* **2002**, *102*, 157-163.
- [322] Tasanor, O.; Ernst, M.; Thriemer, K.; Ecker, G. F.; Noedl, H.; Chiba, P. *Wien. Klin. Wochenschr.* **2007**, *119*, 83-87.
- [323] Attlmayr, B.; Kollaritsch, H.; Wernsdorfer, W. H.; Miller, R. S.; Sirichaisinthop, J.; Noedl, H. *Wien. Klin. Wochenschr.* **2005**, *117*, 35-38.
- [324] Skehan, P.; Storeng, R.; Scudiero, D.; Monks, A.; McMahon, J.; Vistica, D.; Warren, J. T.; Bokesch, H.; Kenney, S.; Boyd, M. R. *J. National Cancer Inst.* **1990**, *82*, 1107-1112.
- [325] Hille, A.; Wolf, T.; Schumacher, P.; Ott, I.; Gust, R.; Kircher, B. *Arch. Pharm.* **2011**, accepted.
- [326] Rubner, G.; Bendorf, K.; Wellner, A.; Kircher, B.; Bergemann, S.; Ott, I.; Gust, R. *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 6889-6898.
- [327] Hille, A.; Ott, I.; Kitanovic, A.; Kitanovic, I.; Alborzina, H.; Lederer, E.; Wölfl, S.; Metzler-Nolte, N.; Schäfer, S.; Sheldrick, W. S.; Bischof, C.; Schatzschneider, U.; Gust, R. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2009**, *14*, 711-725.
- [328] Bennett, M. A.; Huang, T. N.; Matheson, T. W.; Smith, A. K. *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74-78.



## 7 Kristallographische Daten

### 7.1 Selen- und Thioharnstoffderivate

	HSeII	[Au <sub>2</sub> (SII) <sub>2</sub> (dppf)]
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Se	C <sub>58</sub> H <sub>56</sub> N <sub>6</sub> Au <sub>2</sub> FeO <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>
Molekulargewicht (g mol <sup>-1</sup> )	328.23	1602.73
Kristallfarbe und -form	oranger Block	gelber Block
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	C2/c
<i>a</i> (Å)	6.9370(4)	26.229(4)
<i>b</i> (Å)	19.1712(10)	8.4240(14)
<i>c</i> (Å)	10.1432(5)	26.765(4)
$\alpha$ (°)	90.00	90.00
$\beta$ (°)	93.424(5)	94.579(3)
$\gamma$ (°)	90.00	90.00
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1346.53(12)	5894.8(17)
<i>T</i> (K)	150	100
<i>Z</i>	4	4
berechnete Dichte (g cm <sup>-3</sup> )	1.619	1.806
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.19 × 0.14 × 0.11	0.08 × 0.06 × 0.02
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.796	6.551
$\Theta$ -Bereich (°)	2.93 - 29.55	1.53 - 29.75
gemessene Reflexe	6192	73964
unabhängige Reflexe	3149[R(int) = 0.0265]	8378[R(int) = 0.1078]
$R_1^a$ [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	0.0350	0.0368
$wR_2^b$ (mit allen Daten)	0.0811	0.1102
$S^c$ (mit allen Daten)	0.925	1.030
Restelektronendichte (e Å <sup>-3</sup> )	0.832/-0.430	1.626/-2.222
min/max		

	[(SII)Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	[(SeII)Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	[(SII)Pd(bipy)]PF <sub>6</sub>
Summenformel	C <sub>51</sub> H <sub>50</sub> N <sub>3</sub> F <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P <sub>3</sub> PdS	C <sub>48</sub> H <sub>44</sub> N <sub>3</sub> F <sub>6</sub> O <sub>3</sub> P <sub>3</sub> PdSe	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> N <sub>5</sub> F <sub>6</sub> O <sub>3</sub> PPdS
Molekulargewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	1114.31	1103.13	800.08
Kristallfarbe und -form	gelber Block	gelbes Plättchen	gelber unregelmäßig geformter Kristall
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	Aba2	Aba2	P2 <sub>1</sub> /n
<i>a</i> [Å]	16.3274(7)	16.1818(5)	10.0128(3)
<i>b</i> [Å]	31.7631(18)	32.0075(8)	19.0918(5)
<i>c</i> [Å]	19.3443(6)	19.3173(7)	17.7612(5)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00
$\beta$ [°]	90.00	90.00	104.813(3)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	10032.1(8)	10005.2(6)	3282.43(16)
<i>T</i> [K]	150	150	150
<i>Z</i>	8	8	4
berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.476	1.465	1.619
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.12 × 0.1 × 0.08	0.11 × 0.07 × 0.05	0.08 × 0.06 × 0.02
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.577	1.259	0.753
$\theta$ -Bereich [°]	3.32 - 29.51	3.22 - 58.87	2.87 - 29.53
gemessene Reflexe	16350	16301	17668
unabhängige Reflexe	8170[R(int) = 0.0267]	7248[R(int) = 0.0294]	7734[R(int) = 0.0330]
$R_1^a$ [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	0.0318	0.0653	0.0375
$wR_2^b$ (mit allen Daten)	0.0725	0.1632	0.0842
$S^c$ (mit allen Daten)	0.977	1.188	0.928
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] min/max	0.537/-0.468	1.574/-0.982	0.826/-0.851

	<b>[(SeII)Pd(bipy)]PF<sub>6</sub></b>	<b>[(SII)Pd(1.10-phen)]PF<sub>6</sub></b>	<b>[(SeII)Pd(1.10-phen)]PF<sub>6</sub> · (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO</b>
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> N <sub>5</sub> F <sub>6</sub> O <sub>3</sub> PPdSe	C <sub>26</sub> H <sub>25</sub> N <sub>6</sub> F <sub>6</sub> O <sub>3</sub> PPdS	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> N <sub>5</sub> F <sub>6</sub> O <sub>4</sub> PPdSSe
Molekulargewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	846.98	752.95	836.92
Kristallfarbe und -form	orange Nadel	gelbe Nadel	orange Nadel
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P-1	P-1
<i>a</i> [Å]	10.0822(3)	9.4469(4)	10.1126(5)
<i>b</i> [Å]	19.1135(6)	11.9984(5)	11.5124(7)
<i>c</i> [Å]	17.6999(6)	13.5026(6)	13.5558(7)
$\alpha$ [°]	90.00	73.297(4)	75.080(5)
$\beta$ [°]	104.885(4)	86.790(3)	87.191(4)
$\gamma$ [°]	90.00	78.665(3)	78.718(5)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3296.41(19)	1437.31(10)	1495.50(14)
<i>T</i> [K]	150	150	150
<i>Z</i>	4	2	2
berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.707	1.740	1.859
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.13 × 0.06 × 0.03	0.25 × 0.07 × 0.04	0.44 × 0.13 × 0.03
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.790	0.854	2.042
$\theta$ -Bereich [°]	2.86 - 29.64	2.70 - 29.50	3.02 - 29.59
gemessene Reflexe	18274	12416	12175
unabhängige Reflexe	7605[R(int) = 0.0365]	6686[R(int) = 0.0212]	6959[R(int) = 0.0217]
$R_1^a$ [F <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )]	0.0382	0.0276	0.0253
$wR_2^b$ (mit allen Daten)	0.0872	0.0587	0.0579
$S^c$ (mit allen Daten)	0.976	0.951	0.967
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] min/max	1.040/-0.720	0.398/-0.451	0.467/-0.620

	[(SII)Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	[(SII)Pt(bipy)]PF <sub>6</sub>	[(SeII)Pt(bipy)]PF <sub>6</sub>
Summenformel	C <sub>51</sub> H <sub>50</sub> N <sub>3</sub> F <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P <sub>3</sub> PtS	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> N <sub>5</sub> F <sub>6</sub> O <sub>3</sub> PPtS	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> N <sub>5</sub> F <sub>6</sub> O <sub>3</sub> PPtSe
Molekulargewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	1203.00	888.77	935.67
Kristallfarbe und -form	gelber Block	gelbes Plättchen	gelber Block
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	Aba2	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
<i>a</i> [Å]	16.3329(4)	10.0432(3)	10.0822(3)
<i>b</i> [Å]	31.8000(7)	19.0856(5)	19.1237(5)
<i>c</i> [Å]	19.3227(10)	17.7220(5)	17.6957(5)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00
$\beta$ [°]	90.00	104.705(3)	104.679(3)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	10036.0(6)	3285.69(16)	3300.54(16)
<i>T</i> [K]	150	150	150
<i>Z</i>	8	4	4
berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.592	1.797	1.883
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.16 × 0.12 × 0.1	0.07 × 0.06 × 0.03	0.15 × 0.12 × 0.08
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.003	4.458	5.477
$\theta$ -Bereich [°]	3.32 - 29.44	2.86 - 58.92	3.01 - 29.58
gemessene Reflexe	15356	17743	17938
unabhängige Reflexe	8127[R(int) = 0.0236]	7627[R(int) = 0.0293]	7759[R(int) = 0.0324]
$R_1^a$ [F <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )]	0.0294	0.0278	0.0257
$wR_2^b$ (mit allen Daten)	0.0760	0.0616	0.0519
$S^c$ (mit allen Daten)	1.007	1.059	0.950
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] min/max	0.552/-0.528	1.535/-0.991	1.020/-1.225

	<b>[Ru(II)(PPh<sub>3</sub>) (<math>\eta^6</math>-<i>p</i>-cym)]</b>	<b>[Ru(II)(PPh<sub>3</sub>) (<math>\eta^6</math>-<i>p</i>-cym)]</b>	<b>[Ga(SeII)<sub>2</sub>Cl]</b>
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>43</sub> N <sub>3</sub> F <sub>6</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> RuS	C <sub>40</sub> H <sub>43</sub> N <sub>3</sub> F <sub>6</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> RuSe	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> ClGaO <sub>6</sub> Se <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	922.84	965.71	759.61
Kristallfarbe und -form	oranger Block	oranger Block	gelber unregelmäßig geformter Kristall
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	C2/c
<i>a</i> [Å]	12.0576(2)	12.1000(3)	28.6524(15)
<i>b</i> [Å]	22.1214(4)	22.0455(6)	6.9835(4)
<i>c</i> [Å]	15.1116(3)	15.1620(5)	14.0605(7)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00
$\beta$ [°]	95.3320(16)	94.871(3)	95.452(5)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4013.28(12)	4029.9(2)	2800.7(3)
<i>T</i> [K]	150	150	150
<i>Z</i>	4	4	4
berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.527	1.592	1.802
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.26 × 0.26 × 0.13	0.09 × 0.09 × 0.06	0.06 × 0.05 × 0.03
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.592	1.441	3.728
$\theta$ -Bereich [°]	2.86 - 29.52	2.70 - 29.46	3.12 - 29.27
gemessene Reflexe	19528	21745	6547
unabhängige Reflexe	9263[R(int) = 0.0227]	9435[R(int) = 0.0529]	3258[R(int) = 0.0399]
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup> [F <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )]	0.0357	0.0466	0.0350
<i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (mit allen Daten)	0.0947	0.1210	0.0652
<i>S</i> <sup>c</sup> (mit allen Daten)	1.085	0.962	0.843
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] min/max	1.164/-0.646	2.006/-1.140	0.851/-0.554

7.2 *Seleno- und Thiosemicarbazonderivate*

	<b>HS1</b>	<b>HSe1</b>	<b>[Au(S2)(PPh<sub>3</sub>)]</b>
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> S	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> Se	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> AuPS
Molekulargewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	276.40	323.30	680.54
Kristallfarbe und -form	gelbe Nadel	oranger Block	gelbe Nadel
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>	Pbca	C2/c
<i>a</i> [Å]	8.4059(4)	12.7398(4)	23.6881(5)
<i>b</i> [Å]	4.8128(4)	9.0666(4)	12.9308(3)
<i>c</i> [Å]	17.6696(10)	26.1314(12)	18.0223(4)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00
$\beta$ [°]	92.275(4)	90.00	99.015(2)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	714.28(8)	3018.3(2)	5452.1(2)
<i>T</i> [K]	100	200	150
<i>Z</i>	2	8	8
berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.285	1.423	1.658
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.32 x 0.06 x 0.06	0.18 × 0.14 × 0.12	0.11 × 0.04 × 0.04
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.219	2.481	5.555
$\theta$ -Bereich [°]	2.46 - 33.15	2.87 - 29.39	3.02 - 32.91
gemessene Reflexe	14810	9738	19703
unabhängige Reflexe	5436 [R(int) = 0.0433]	3507[R(int) = 0.0227]	9033[R(int) = 0.0419]
$R_1^a$ [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	0.0407	0.0347	0.0450
$wR_2^b$ (mit allen Daten)	0.1025	0.0866	0.1085
$S^c$ (mit allen Daten)	1.056	0.888	1.038
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] min/max	0.643/-0.377	0.655/-0.572	3.095/-2.143

	[Au <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (μ-dppee)]	[Au <sub>2</sub> (S <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (μ-dppb)]	[Au <sub>2</sub> (Se <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (μ-dppf)]
Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> AuPS	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub> AuPS <sub>2</sub>	C <sub>62</sub> H <sub>66</sub> N <sub>8</sub> Au <sub>2</sub> FeP <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	616.46	634.51	1592.87
Kristallfarbe und -form	gelber Block	gelber Block	oranger Block
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P-1	P-1
<i>a</i> [Å]	11.6538(2)	8.1598(3)	11.4658(2)
<i>b</i> [Å]	18.3046(3)	11.3329(6)	11.4760(2)
<i>c</i> [Å]	21.4734(4)	13.6971 (6)	12.2708(2)
$\alpha$ [°]	90.00	104.614(4)	101.5540(10)
$\beta$ [°]	92.6764(15)	100.524(3)	100.5610(10)
$\gamma$ [°]	90.00	101.158(4)	106.8280(10)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4575.69(14)	1166.19(9)	1463.18(4)
<i>T</i> [K]	150	150	100
<i>Z</i>	4	1	1
berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.790	1.807	1.808
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.60 × 0.43 × 0.18	0.19 × 0.13 × 0.10	0.17 x 0.14 x 0.03
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	6.609	6.570	6.591
$\theta$ -Bereich [°]	3.59 - 30.00	2.83 - 29.42	2.91 - 33.20
gemessene Reflexe	14697	9583	34667
unabhängige Reflexe	6675[R(int) = 0.0286]	5374[R(int) = 0.0242]	11158[R(int) = 0.0310]
$R_1^a$ [F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )]	0.0339	0.0234	0.0259
$wR_2^b$ (mit allen Daten)	0.0794	0.0492	0.0631
$S^c$ (mit allen Daten)	1.086	0.994	1.043
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] min/max	3.357/-3.063	0.897/-0.973	1.072/-1.940

	<b>Pd(Se1)Cl</b>	<b>[Pd(Se2)Cl]</b>	<b>[Pd<sub>2</sub>(Se1)<sub>2</sub>(μ-dppe)] · (CHCl<sub>3</sub>)<sub>4</sub></b>
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> ClPdSe	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> ClPdSe	C <sub>106</sub> H <sub>106</sub> N <sub>8</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	464.14	410.05	2371.67
Kristallfarbe und -form	orangefarbenes Plättchen	orange Nadel	gelbes Plättchen
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P-1	P-1
<i>a</i> [Å]	7.0673(4)	7.4562(8)	12.3840(3)
<i>b</i> [Å]	25.5117(11)	8.6976(9)	13.3084(3)
<i>c</i> [Å]	9.5525(5)	10.4946(10)	18.5930(5)
α [°]	90.00	93.178(8)	103.460(2)
β [°]	110.275(6)	110.488(9)	103.508(2)
γ [°]	90.00	93.220(8)	93.289(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1615.60(14)	634.47(11)	2877.45(13)
<i>T</i> [K]	150	150	150
<i>Z</i>	4	2	1
berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.908	2.146	1.369
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.438 × 0.1285 × 0.0262	0.05 × 0.02 × 0.01	0.22 × 0.2 × 0.1
μ [mm <sup>-1</sup> ]	3.565	4.523	1.298
Θ-Bereich [°]	2.78 - 29.57	2.93 - 29.39	3.12 - 58.88
gemessene Reflexe	8082	5009	23870
unabhängige Reflexe	3839[R(int) = 0.0279]	2945[R(int) = 0.0450]	13191[R(int) = 0.0296]
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup> [F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )]	0.0417	0.0361	0.0435
<i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (mit allen Daten)	0.1157	0.0630	0.1157
<i>S</i> <sup>c</sup> (mit allen Daten)	1.027	0.835	0.918
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] min/max	1.677/-1.223	0.857/-1.046	1.168/-1.169



	<b>[Pd<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (μ-dppe)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>[Pt<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (μ-dppe)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>[Sb(S<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]</b>
Summenformel	C <sub>96</sub> H <sub>92</sub> N <sub>8</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	C <sub>96</sub> H <sub>9</sub> N <sub>84</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> SSb
Molekulargewicht. [g mol <sup>-1</sup> ]	1953.86	2133.25	413.95
Kristallfarbe und -form	gelber Block	gelber Block	gelbe Nadel
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P-1	P2 <sub>1</sub> /n
<i>a</i> [Å]	11.5743(4)	13.1433(6)	8.3795(12)
<i>b</i> [Å]	13.2639(5)	13.2877(6)	15.2295(17)
<i>c</i> [Å]	16.2075(5)	13.5841(7)	11.4394(18)
α [°]	110.834(3)	68.817(4)	90.00
β [°]	107.837(3)	86.718(4)	95.786(13)
γ [°]	91.638(3)	86.175(4)	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2187.10(13)	2205.76(17)	1452.4(3)
<i>T</i> [K]	150	150	150
<i>Z</i>	1	1	4
berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.483	1.606	1.893
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.12 × 0.12 × 0.1	0.1 × 0.07 × 0.05	0.05 × 0.01 × 0.01
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.454	4.202	2.399
Θ-Bereich [°]	2.68 - 58.67	3.04 - 58.86	3.18 - 29.23
gemessene Reflexe	18485	15455	5999
unabhängige Reflexe	10105[R(int) = 0.0215]	9941[R(int) = 0.0293]	3342[R(int) = 0.1813]
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup> [F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )]	0.0265	0.0331	0.0622
<i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (mit allen Daten)	0.0600	0.0621	0.0841
<i>S</i> <sup>c</sup> (mit allen Daten)	0.961	1.026	0.730
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] min/max	0.832/-0.501	1.051/-0.953	1.697/-0.847

	<b>[Sb(Se<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]</b>	<b>[In(S<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>] · MeOH</b>	<b>[In(Se<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>]</b>
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> SbSe	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> InOS	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> InSe
Molekulargewicht. [g mol <sup>-1</sup> ]	460.85	527.99	542.84
Kristallfarbe und -form	gelbes Plättchen	gelber Block	gelbes Plättchen
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P-1	P-1
<i>a</i> [Å]	8.4928(3)	7.1840(4)	8.8744(5)
<i>b</i> [Å]	15.1918(6)	10.0281(6)	9.0004(5)
<i>c</i> [Å]	11.4316(4)	12.6768(7)	10.5203(6)
$\alpha$ [°]	90.00	81.442(5)	67.763(5)
$\beta$ [°]	96.400(4)	74.886(5)	84.663(4)
$\gamma$ [°]	90.00	71.157(5)	77.020(5)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1465.72(10)	832.33(8)	757.90(7)
<i>T</i> [K]	150	150	150
<i>Z</i>	4	2	2
berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	2.088	2.107	2.379
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.09 × 0.06 × 0.02	0.15 × 0.13 × 0.08	0.11 × 0.06 × 0.01
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	4.718	6.346	9.221
$\Theta$ -Bereich [°]	3.23 - 29.54	3.08 - 29.24	3.06 - 29.09
gemessene Reflexe	6752	5858	5252
unabhängige Reflexe	3434[R(int) = 0.0276]	3676[R(int) = 0.0546]	3313[R(int) = 0.0396]
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup> [F <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )]	0.0375	0.0423	0.0410
<i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (mit allen Daten)	0.0999	0.0987	0.1483
<i>S</i> <sup>c</sup> (mit allen Daten)	0.989	1.066	1.022
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] min/max	3.481/-1.112	1.195/-1.060	2.649/-2.079

	[Sn(Se1)Cl <sub>3</sub> ]	[Sn(Se2)Cl <sub>3</sub> ]	[Sn(S2)Cl <sub>3</sub> ]
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> SeSn	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> SeSn	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> SSn
Molekulargewicht. [g mol <sup>-1</sup> ]	547.33	493.24	446.34
Kristallfarbe und -form	gelbe Nadel	gelbe Nadel	unregelmäßig geformter gelber Kristall
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
<i>a</i> [Å]	9.3898(3)	13.0083(5)	12.9113(7)
<i>b</i> [Å]	11.3496(4)	9.5646(3)	9.5025(4)
<i>c</i> [Å]	17.7644(7)	13.3211(5)	13.2860(7)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00
$\beta$ [°]	95.950(4)	112.851(4)	112.553(7)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1882.96(12)	1527.33(9)	1505.40(14)
<i>T</i> [K]	150	150	150
<i>Z</i>	4	4	4
berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.931	2.145	1.969
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.12 × 0.07 × 0.02	0.15 × 0.04 × 0.02	0.07 × 0.06 × 0.05
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.719	4.572	2.359
$\Theta$ -Bereich [°]	2.92 - 29.57	2.72 - 29.44	3.10 - 29.47
gemessene Reflexe	10141	7827	6592
unabhängige Reflexe	4457[R(int) = 0.0292]	3598[R(int) = 0.0227]	3499[R(int) = 0.0242]
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup> [F <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )]	0.0262	0.0217	0.0233
<i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (mit allen Daten)	0.0481	0.0422	0.0460
<i>S</i> <sup>c</sup> (mit allen Daten)	0.901	0.929	0.934
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] min/max	0.473/-0.722	0.475/-0.513	0.496/-0.444

	[Sn(Se2)PhCl <sub>2</sub> ]	[Sn(Se2)Bu <sub>2</sub> Cl]	[Sn(Se1)Me <sub>2</sub> ] [SnCl <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ]
Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> SeSn	C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> N <sub>4</sub> ClSeSn	C <sub>34</sub> H <sub>56</sub> N <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> Se <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>
Molekulargewicht. [g mol <sup>-1</sup> ]	619.82	536.57	1232.72
Kristallfarbe und -form	oranger Block	gelber Block	gelbes Plättchen
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	Pna2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /n	P-1
<i>a</i> [Å]	16.8515(7)	10.2678(4)	9.4795(5)
<i>b</i> [Å]	10.3251(4)	17.6592(8)	10.5848(6)
<i>c</i> [Å]	13.0060(6)	12.8969(7)	12.6312(6)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	72.657(4)
$\beta$ [°]	90.00	104.299(5)	85.325(4)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	70.099(5)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2262.96(17)	2266.03(18)	1137.25(10)
<i>T</i> [K]	150	150	150
<i>Z</i>	4	4	1
berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.819	1.573	1.800
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.1 × 0.07 × 0.04	0.26 × 0.2 × 0.12	0.07 × 0.07 × 0.01
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.220	2.860	3.504
$\Theta$ -Bereich [°]	2.88 - 29.39	2.82 - 29.46	2.87 - 29.18
gemessene Reflexe	6682	10459	8649
unabhängige Reflexe	4236[R(int) = 0.0337]	5305[R(int) = 0.0239]	5222[R(int) = 0.0290]
$R_1^a$ [F <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )]	0.0310	0.0258	0.0305
$wR_2^b$ (mit allen Daten)	0.0653	0.0580	0.0596
$S^c$ (mit allen Daten)	0.942	0.963	0.919
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] min/max	1.023/-0.528	0.576/-0.687	0.874/-0.592