

Chirale Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)-Komplexe von Molybdän und Wolfram mit α -Aminosäure-Anionen¹⁾

Wolfgang Petri^a, Joachim Meder^a, Michael Girnth-Weller^a, Klaus Bartel^a, Věra Bejenke^b, Gottfried Huttner^{*b} und Wolfgang Beck^{**a}

Institut für Anorganische Chemie der Universität München^a,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2, und

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz^b,
Postf. 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 15. Juni 1981

Eine Reihe von chiralen Komplexen (η^5 -C₅H₅)M(CO)₂(L-L') (M = Mo, W; L-L' = Gly-O, Sar-O, Me₂Gly-O, L-Ala-O, 2-Me-L-Ala-O, L-Val-O, L-Ser-O, L-Thr-O, L-His-O, L-Phe-O, Bzl-L-Phe-O, L-Pro-O, S-Me-L-Cys-O, L-Lys-O, L-Glu-O, L-Cys-O, L-Pen-O) (**1a-t**, **2a, b, 3, 4**) wurde dargestellt und spektroskopisch charakterisiert. Die Diastereomeren lassen sich durch ihre ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren unterscheiden. Sie sind in Lösung konfigurationsstabil. Der Sarkosinato-Komplex **1b** läßt sich in die diastereomeren Enantiomerenpaare trennen. In alkalischem Medium stellt sich infolge Isomerisierung am koordinierten N-Atom das Diastereomergleichgewicht 1:1 ein. Die Struktur des DL-Serinato-Komplexes **1i** wurde röntgenographisch bestimmt. Die Elementarzelle enthält zwei Enantiomerenpaare (*R*_{Mo}*R*_C und *S*_{Mo}*S*_C).

Chiral Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl) Complexes of Molybdenum and Tungsten with Anions of α -Amino Acids¹⁾

A series of chiral complexes (η^5 -C₅H₅)M(CO)₂(L-L') (M = Mo, W; L-L' = Gly-O, Sar-O, Me₂Gly-O, L-Ala-O, 2-Me-L-Ala-O, L-Val-O, L-Ser-O, L-Thr-O, L-His-O, L-Phe-O, Bzl-L-Phe-O, L-Pro-O, S-Me-L-Cys-O, L-Lys-O, L-Glu-O, L-Cys-O, L-Pen-O) (**1a-t**, **2a, b, 3, 4**) has been prepared and spectroscopically characterized. The diastereomers can be distinguished by their ¹H and ¹³C NMR spectra. They are configurationally stable in solution. The sarcosinato complex **1b** can be resolved into the diastereomeric pairs of enantiomers. In alkaline medium a rapid equilibrium of the diastereomers (1:1) is obtained due to isomerization at the coordinated N-atom. The structure of the DL-serinato complex **1i** has been determined by X-ray analysis. The unit cell contains two pairs of enantiomers (*R*_{Mo}*R*_C and *S*_{Mo}*S*_C).

Darstellung: In der letzten Zeit wurden einige metallorganische Verbindungen mit α -Aminosäure-Anionen als Liganden beschrieben²⁻¹¹⁾. Wie bereits kurz berichtet⁵⁾, entstehen durch Umsetzung von (η^5 -C₅H₅)M(CO)₃Cl (M = Mo, W) mit den Alkalisalzen verschiedener α -Aminosäuren die roten α -Aminosäure-Chelatkomplexe **1** und **2**.

Stereochemie: Die Komplexe **1** und **2** mit unsymmetrischen Chelatliganden L-L' besitzen ein asymmetrisches Metallatom. Zahlreiche quadratisch-pyramidal gebaute Komplexe dieses Typs mit verschiedenen optisch aktiven Chelatliganden wurden von Brunner und Mitarbb. erstmals erhalten und konnten in die Diastereomeren getrennt werden¹²⁾. Von uns wurden entsprechende Verbindungen mit β -Aminoacyl^{5,13)} und

Chelatring könnte die sterische Wechselwirkung zwischen den Substituenten am α -C-Atom und dem Cyclopentadienyl-Ring zur Folge haben, daß ein Diastereomeres (bzw. diastereomeres Enantiomerenpaar) bevorzugt gebildet wird.

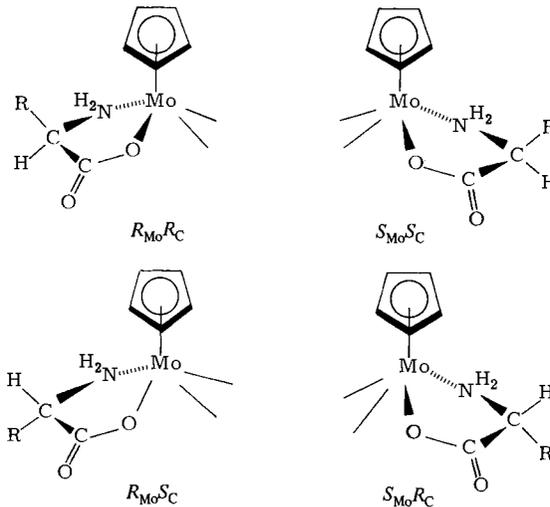


Abb. 1. Diastereomere der Komplexe 1

Diese Vorstellung ist jedoch zu einfach, da zum einen die Röntgenstrukturanalyse des LD-Serinato-Komplexes (vgl. unten) zeigt, daß der Chelatring stark gefaltet sein kann. Dadurch kann eine α -Aminosäure-Seitengruppe in eine fast äquatoriale Position ausweichen und so der sterischen Wechselwirkung mit dem C_5H_5 -Ring entgehen. Andererseits sind auch elektronische Wechselwirkungen zwischen dem C_5H_5 -Ring und einer Arylgruppe des α -Aminosäure-Substituenten in Betracht zu ziehen, die zu einer Anziehung führen können^{15,16}.

IR-Spektren: Die beiden ν_{CO} -Banden der Verbindungen 1 und 2 mit nahezu gleicher Intensität sind typisch für quadratisch-planare Komplexe mit *cis*-ständigen CO-Liganden^{5,12,14}. Ebenso sind die ν_{NH} -, ν_{NH_2} - und $\nu_{as}CO_2$ -Absorptionen (Tab. 1) charakteristisch für zweizählig koordinierte α -Aminosäure-Anionen¹⁷.

Im Gegensatz zu den Komplexen 1 sind die Anionen von L-Cystein und L-Penicillamin in 2a und 2b nicht N–O-, sondern N–S-gebunden. In 2a und 2b liegen die $\nu_{M(CO)}$ -Banden um $20-30\text{ cm}^{-1}$ niedriger als in den Komplexen 1 (Tab. 1). Ebenso werden im Vergleich zu 1 die $\nu_{as}CO_2$ -Absorptionen bei kleineren Wellenzahlen gefunden, wie bei den zwitterionisch vorliegenden freien Aminosäuren.

Bei einer N,O-Koordination sollten 2a und 2b leicht am S-Atom protoniert werden können. Bei der Protonierung treten im IR keine ν_{SH} -Banden bei etwa 2500 cm^{-1} auf. Die $\nu_{as}CO_2$ -Bande wird nunmehr bei höheren Wellenzahlen, typisch für CO_2H -Gruppen, beobachtet¹⁸.

Eine analoge N–S-Koordination wurde für den Komplex $(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_2(L-L')$ mit $L-L' = L\text{-Cystein-methylester}$ festgestellt⁹. Auch dieser Komplex tritt als Gemisch von Diastereomeren auf.

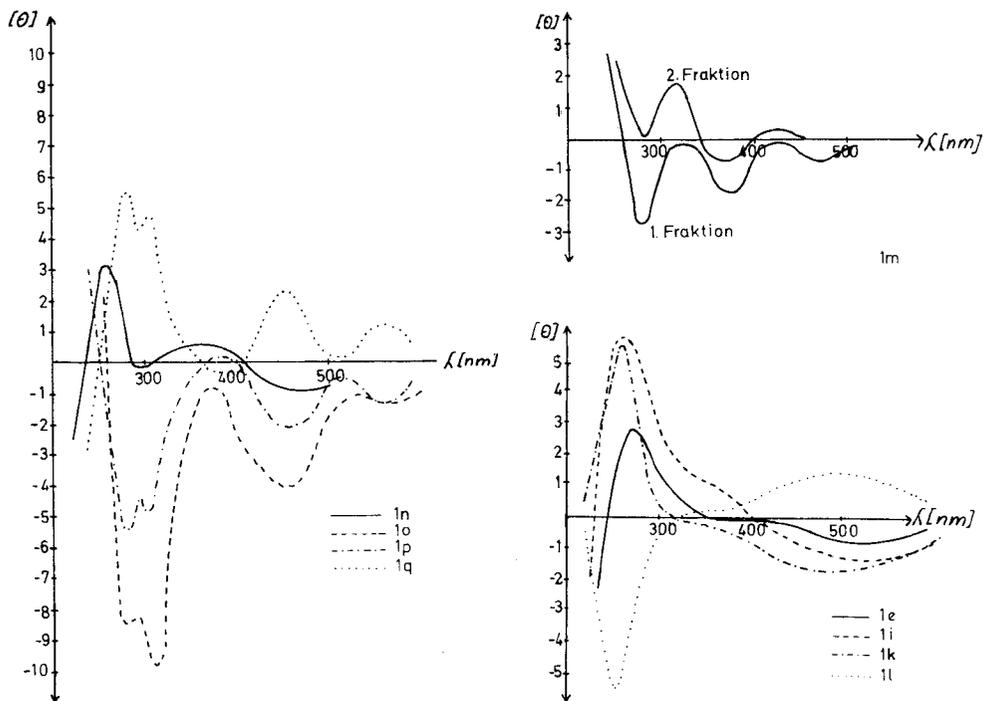
Tab. 1. IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen **1a** – **t**, **2a**, **b**, **3** und **4**

| | νOH | $\nu\text{NH}_2^{\text{a)}$ | $\nu(\text{M})\text{CO}^{\text{b)}$ | $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^{\text{a)}$ |
|-----------|----------------|-----------------------------|-------------------------------------|---|
| 1a | – | 3224; 3110 | 1965; 1864 | 1610 |
| b | – | 3180 | 1965; 1865 | 1630 |
| c | – | 3190; 3120 | 1948; 1844 | 1640 |
| d | – | – | 1967; 1870 | 1660 |
| e | – | 3220; 3110 | 1964; 1865 | 1610 |
| f | – | 3220; 3110 | 1945; 1840 | 1620 |
| g | – | 3223; 3132 | 1963; 1865 | 1608 |
| h | – | 3225; 3110 | 1962; 1865 | 1630 |
| i | 3400 | 3270; 3140 3240; 3120 | 1965; 1865 | 1625 |
| k | 3500 | 3280; 3220; 3105 | 1964; 1865 | 1625 |
| l | 3500 | 3280; 3220; 3105 | 1964; 1865 | 1625 |
| m | – | 3220; 3103 | 1967; 1870 | 1615 |
| n | – | 3220; 3105 | 1965; 1865 | 1635 |
| o | – | 3090 | 1967; 1870 | 1632 |
| p | – | 3145 | 1963; 1865 | 1613 |
| q | – | 3145 | 1963; 1865 | 1613 |
| r | – | 3220; 3100 | 1965; 1865 | 1630 |
| s | – | 3220; 3105 | 1964; 1864 | 1630 |
| t | – | 3280 | 1967; 1867 | 1636 |
| 2a | – | – | 1947; 1850 | 1600 |
| b | – | – | 1932; 1824 | 1590 |
| 3 | – | 3220; 3133 | 1942; 1840 | 1637 |
| 4 | – | 3210; 3110 | 1965; 1870 | 1617 |

a). In KBr. – b) In MeOH.

CD-Spektren: Die CD-Spektren der Komplexe **1e**, **i**, **k**, **n** mit den Anionen von L-Alanin, L-Serin, L-Threonin und L-Phenylalanin zeigen einen nahezu übereinstimmenden Kurvenverlauf (Abb. 2); sie gleichen stark den CD-Spektren von analogen¹²⁾ Komplexen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L}-\text{L}')$ mit $\text{L}-\text{L}' = \text{Schiffbasen}^{12)}$, Thioamido¹⁹⁾, Amidinato¹⁶⁾. Die CD-Kurven der Komplexe aus den D-Aminosäuren **1l** und **1q** verlaufen spiegelbildlich zu denen mit L-Aminosäure-Liganden (vgl. Abb. 2). Es ist zu berücksichtigen, daß es sich hier nicht um Lösungen eines Diastereomeren handelt (vgl. CD-Spektrum von **1m**); die Lösungen enthalten aufgrund unterschiedlicher Löslichkeit der Isomeren ein Diastereomeres im Überschuß. Der Vergleich der CD-Spektren von **1e**, **i**, **k** und **n** mit denen der Thioamido-Komplexe¹⁹⁾ könnte mit Kenntnis deren absoluter Konfiguration²⁰⁾ und der Sequenzregeln^{20,21)} darauf hindeuten, daß die leichter löslichen Diastereomeren von **1e**, **i**, **k**, **n** als $R_{\text{Mo}}S_{\text{C}}$ -Isomere zu definieren sind. Mit dem Anion von L-Histidin, N-Benzyl-L-phenylalanin und L-Prolin (**1m**, **o**, **p**) scheinen die Löslichkeiten der Diastereomeren gerade umgekehrt zu sein als bei den übrigen Komplexen (vgl. Abb. 2). Bemerkenswert ist, daß die CD-Spektren von **1o** und **1p** sehr ähnlich sind. In beiden Fällen wird durch Koordination von N-Benzyl-L-phenylalaninat und L-Prolinat das koordinierte N-Atom chiral.

NMR-Spektren: Die Komplexe **1**, **2** und **3** sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich und liefern nur in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bzw. CD_3OD brauchbare Spek-

Abb. 2. CD-Spektren der Komplexe **1e**, **i**, **k**, **l**, **m**, **n**, **o**, **p**, **q**

tren. Die Diastereomeren von **1** und **2** unterscheiden sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch die chemischen Verschiebungen der α -Aminosäure-Seitengruppen (vgl. Tab. 2). Für den C_5H_5 -Ring wird hingegen häufig auch bei Diastereomeren-Gemischen nur ein Signal (60 MHz) gefunden. Mit Vierring-Chelaten in Verbindungen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L-L}')$ wurden für die Diastereomeren meist zwei C_5H_5 -Signale festgestellt^{12,16,19}. Die Diastereomeren mit *N*-substituierten α -Aminosäure-Anionen (**1b**, **c**) zeigen verschiedene $^1\text{H-NMR}$ -Signale für die C_5H_5 -Protonen. Dies ist auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen den *N*-Substituenten und dem C_5H_5 -Ring zurückzuführen, übereinstimmend mit Untersuchungen an entsprechenden Amidinato-Komplexen¹⁶.

Um die Wechselwirkung des Chelatliganden mit dem C_5H_5 -System zu untersuchen, wurden die Verbindungen $(\eta^5\text{-H}_3\text{CC}_3\text{H}_4)(\text{OC})_2\text{W}(\text{L-alaninat})$ (**3**) und $(\eta^5\text{-Indenyl})(\text{OC})_2\text{Mo}(\text{L-alaninat})$ (**4**) hergestellt. Während für **3** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein C_5H_4 -Signal auftritt, sind im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Tab. 3) die beiden Diastereomeren durch unterschiedliche Signale für alle Kohlenstoffatome zu erkennen*).

Die Bildung des *L*-Prolinat-Komplexes **1p** scheint stereospezifisch zu erfolgen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergaben sich keine Hinweise für das Vorliegen eines Diastereomerenmischens. Dabei wurden auch die Spektren der Reaktionslösung und des Nieder-

*) **4** konnte aufgrund der geringen Löslichkeit nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden.

schlags (aus der Reaktion) verglichen; sie lieferten keinen Hinweis auf Anreicherung eines Diastereomeren.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **1a** – **t**, **2a**, **b** und **3**^{g)}

| | |
|------------|--|
| 1a: | 5.76 s (C_5H_5) (5); 3.0 d (CH_2) (1); 2.88 d (CH_2) (1); $J_{(\text{gem})} = 5 \text{ Hz}^{\text{a,c)}$ |
| 1b: | 5.80 s (C_5H_5) (5); 2.68 d (CH_3) (3); $J_{(\text{HNCH}_3)} = 6 \text{ Hz}^{\text{b,c)}$; 5.75 s (C_5H_5) (5); 2.78 s (CH_3) (3) ^{b,c,f)} (2 Diastereomere) |
| I | 5.80 s (C_5H_5) (5); 2.68 s (CH_3) (3) ^{b,d,f)} |
| II | 5.75 s (C_5H_5) (5); 2.78 s (CH_3) (3) |
| 1c: | I 6.01 s (C_5H_5) (5); 2.82 s (CH_3) (3) ^{b,c)} |
| II | 5.96 s (C_5H_5) (5); 2.98 s (CH_3) (3) |
| 1d: | 5.89 s (C_5H_5) (5); 3.53 d (CH_2) (1); 3.03 d (CH_2) (1); $J_{(\text{gem})} = 15 \text{ Hz}^{\text{a,c)}$ |
| 1e: | 5.76 s (C_5H_5) (5); 3.0 m (CH) (1); 1.18 d und 1.16 d (CH_3) (3); $J_{(\text{HCCH}_3)} = 7 \text{ Hz}$ (4:3) ^{h,a,d)} |
| 1f: | 5.97 s (C_5H_5) (5); 1.18 d und 1.16 d (CH_3) (3); $J_{(\text{HCCH}_3)} = 7 \text{ Hz}^{\text{a)}$ (4:3) ^{h)} |
| 1g: | 5.76 s (C_5H_5) (5); 1.24 s und 1.04 s (CH_3) (3) ^{a,d)} |
| 1h: | 5.74 s (C_5H_5) (5); 0.96 d (CH_3) (3); 0.84 d und 0.81 d (CH_3) (3); $J_{(\text{HCCH}_3)} = 7 \text{ Hz}$ (5:2) ^{h,a,d)} |
| 1i: | 5.76 s (C_5H_5) (5); 5.0 m (NH_2 , OH) (3); 3.53 m (CH_2) (2) ^{a,d)} |
| 1k: | 5.76 s (C_5H_5) (5); 1.18 d und 1.15 d (CH_3) (3); $J_{(\text{HCCH}_3)} = 6 \text{ Hz}$ (5:2) ^{h,a,c)} |
| 1l: | 5.76 s (C_5H_5) (5); 1.18 d und 1.15 d (CH_3) (3); $J_{(\text{HCCH}_3)} = 6 \text{ Hz}^{\text{a,c)}$ |
| 1m: | I 7.52 s (CH) (1); 6.78 s (CH) (1); 5.71 s (C_5H_5) (5); 2.80 m (CH_2) (2) |
| II | 7.98 s (CH) (1); 7.05 s (CH) (1); 5.76 s (C_5H_5) (5); 2.80 m (CH_2) (2) ^{a,c)} |
| 1n: | 7.33 s (C_6H_5) (5); 5.70 s (C_5H_5) (5); 3.1 d (CH_2) (2); 2.60 t (CH) (1); $J_{(\text{HCCH}_3)} = 11 \text{ Hz}^{\text{a,e)}$ |
| 1o: | 7.39, 7.16 (C_6H_5) (10); 5.83 s (C_5H_5) (5) ^{a,c)} ; 7.47, 7.23 (C_6H_5) (10); 5.47 s (C_5H_5) (5) ^{a,c,f)} |
| 1p: | 5.75 s (C_5H_5) (5); 3.23 und 1.76 m (CH_2) (2) ^{a,c)} |
| 1q: | 5.75 s (C_5H_5) (5); 3.23 und 1.76 m (CH_2) (2) ^{a,c)} |
| 1r: | 5.76 s (C_5H_5) (5); 3.52 m (CH) (1); 2.98 m (CH_2N) (2); 1.40 m – [CH_2] ₃ – (6) ^{a,c)} |
| 1s: | 5.77 s (C_5H_5) (5); 5.74 s (C_5H_5) (5); 3.38 d (CH) (1); 2.29 m (β - CH_2) (2); 1.94 m (γ - CH_2) (2); $J_{(\text{HCH}_2)} = 7 \text{ Hz}^{\text{a,e)}$ |
| 1t: | 5.70 s (C_5H_5) (5); 2.85 d (CH_2) (2); 2.1 s (SCH_3) (3) ^{a,e)} |
| 2a: | 5.51 s (C_5H_5) (5); 2.86 m (CH_2) (2) ^{b,g)} |
| 2b: | I 5.49 s (C_5H_5) (5); 2.72 s (CH) (1); 1.51 s und 0.90 s (CH_3) (6) ^{b,e)} |
| II | 5.51 s (C_5H_5) (5); 2.45 s (CH) (1); 1.48 s und 1.10 s (CH_3) (6) I/II = 3:2 |
| 3: | 5.83, 5.12 m (C_5H_5) (4); 2.88 m (CH) (1); 1.73 ($\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$) (3); 1.14 d (CH_3) (3) ^{a,c)} (2:1) ^{h)} |

a) In $[\text{D}_6]\text{DMSO}$. – b) In CD_3OD . – c) 60 MHz. – d) 100 MHz. – e) 200 MHz. – f) Nach Zusatz von Base. – g) δ -Werte, TMS als int. Standard. – h) Konzentrationsverhältnis der Diastereomeren, erhalten durch Integration separierbarer Signale.

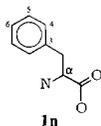
In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Tab. 3) unterscheiden sich die Diastereomeren in den chemischen Verschiebungen für jedes C-Atom. Die ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Diastereomeren bleiben bei 25–100°C auch über längere Zeit unverändert, d. h. die Komplexe **1** und **2** sind auch in Lösung konfigurationsstabil.

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **1a**, **1b**, **n**, **p** und **3** (in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$)^{a)}

| | |
|--------------|---|
| 1a: | 232.3 (CO), 230.4 (CO), 178.5 (CO ₂), 97.2 (C ₅ H ₅) |
| 1b: | 233.9 (CO), 233.3 (CO), 228.7 (CO), 228.3 (CO), 176.9 (CO ₂), 175.9 (CO ₂), 97.8 (C ₅ H ₅), 97.1 (C ₅ H ₅), 57.8 (CH ₂), 56.4 (CH ₂), 46.1 (CH ₃), 43.8 (CH ₃) |
| 1n: I | 264.7 (CO), 262.4 (CO), 177.5 (CO ₂), 138.4 (C-3), 129.2 und 128.2 (C-4,5), 126.1 (C-6), 97.0 (C ₅ H ₅), 56.7 (C- α) |
| II | 263.7 (CO), 261.2 (CO), 176.9 (CO ₂), 138.2 (C-3), 97.0 (C ₅ H ₅), 57.5 (C- α) |
| 1p: | 269.7 (CO), 264.7 (CO), 182.8 (CO ₂), 101.1 (C ₅ H ₅), 70.5 (C- α), 61.8 (C- δ), 32.7 (C- β), 29.5 (C- γ) |
| 3: | 260.7 (CO), 260.3 (CO), 258.0 (CO), 256.1 (CO), 180.5 (CO ₂), 180.1 (CO ₂), (103.7; 103.4; 89.0; 88.0; 87.3 und 86.5 (C ₅ H ₄)), 52.0 (C- α), 50.9 (C- α), 19.2 (CH ₃), 19.0 (CH ₃), 13.5 (C ₅ H ₄ CH ₃) |

a) δ -Werte, i-TMS, 22.63 MHz.

Bezeichnung der C-Atome in:



Epimerisierung und H/D-Austausch eines Diastereomeren des Sarkosinato-Komplexes **1b**

Durch die Koordination der *N*-Methylamino-Gruppe von Sarkosinat in **1b** wird das N-Atom chiral, so daß auch hier Diastereomere (als Enantiomerenpaare) möglich sind. Die Diastereomeren von **1b** unterscheiden sich in ihrer Löslichkeit erheblich, so daß bereits bei der Darstellung nur ein Diastereomeres in kristalliner Form anfällt.

Das ^1H -NMR-Spektrum in CD_3OD des Niederschlags aus der Reaktionslösung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ und Sarkosinat zeigt ein Signal für die C_5H_5 -Protonen und ein Dublett für die *N*-Methylprotonen. Bei Zugabe von Natriummethylat als Base fällt das HNCH_3 -Dublett zu einem DNCH_3 -Singulett zusammen. Allmählich erscheint ein zweites C_5H_5 -Signal, und gleichzeitig tritt ein zweites DNCH_3 -Singulett hinzu. Nachdem die beiden C_5H_5 -Signale gleiche Intensität erreicht haben, treten keine weiteren Veränderungen im ^1H -NMR-Spektrum mehr auf (vgl. Abb. 3).

Wir interpretieren diese Beobachtungen wie folgt: Der Niederschlag aus der Reaktionslösung besteht aus einem reinen Enantiomerenpaar ($R_{\text{Mo}}S_{\text{N}}$; $S_{\text{Mo}}R_{\text{N}}$) bzw. ($S_{\text{Mo}}S_{\text{N}}$; $R_{\text{Mo}}R_{\text{N}}$), das im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett für den C_5H_5 -Ring und ein Dublett für die NCH_3 -Protonen zeigt. Bei Zugabe von Base erfolgt rasche Deprotonierung und H/D-Austausch am Stickstoff, was durch das Zusammenfallen des NCH_3 -Dubletts zu erkennen ist. Als Base kann auch das Lösungsmittel Methanol wirken. Im Vergleich zum H/D-Austausch verläuft die Epimerisierung eines Diastereomeren von **1b** zum thermodynamischen Gleichgewicht der Diastereomeren (1:1), die sich durch das Auftreten eines zweiten C_5H_5 - und DNCH_3 -Signals verfolgen läßt, merklich langsamer ($k_{\text{peob}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ in $\text{CD}_3\text{OD}/[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ($1/2 \cdot 10^{-3}$), gesättigte Lösung bei 30°C). Unter absolut wasserfreien Bedingungen und mit einem Überschuß von Sarkosin als Puffer erfordert die Einstellung des Gleichgewichts mehrere Tage.

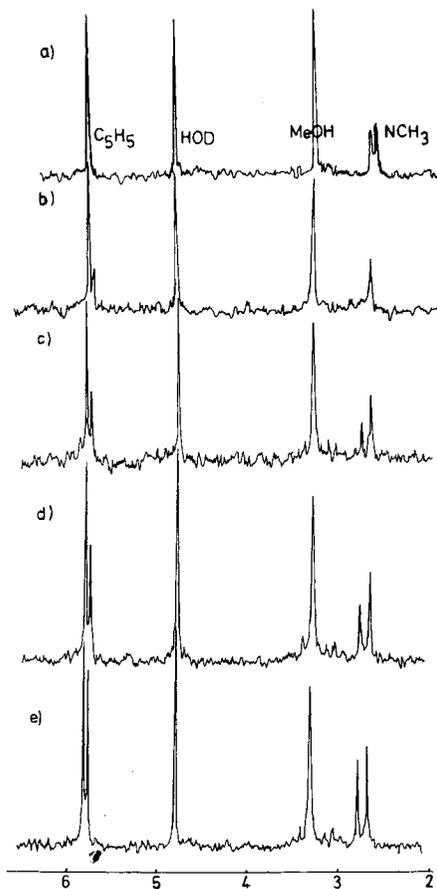


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektren von **1b** (in $[\text{D}_4]$ Methanol, 200 MHz). a) In $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$, $1/10^{-3}$; b) in $\text{CD}_3\text{OD}/(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ $1/2 \cdot 10^{-3}$, nach 7 min; c) nach 11 min; d) nach 25 min; e) nach 200 min

Für den H/D-Austausch und die Epimerisierung am N-Atom schlagen wir einen analogen Mechanismus vor, wie er für oktaedrische (Sarkosinato)cobalt(III)-Komplexe formuliert wurde²²⁾.

Nach diesem Mechanismus erfolgt die Epimerisierung durch Inversion am N-Atom und nicht am Mo-Atom. Die Konfiguration am N-Atom kann während des H/D-Austausches nur dann erhalten bleiben, wenn der Chelatligand dabei koordiniert bleibt. Racemisierung am N-Atom unter Öffnung des Chelatringes ist daher auszuschließen. An dem $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{sarkosinat})$ -Komplex wurde neben dem H/D-Austausch am Stickstoff auch eine Deprotonierung an der CH_2 -Gruppe von Sarkosinat festgestellt³⁾. Dies konnte mit **1b** nicht beobachtet werden. Eine teilweise Racemisierung am α -C-

Atom des Aminosäure-Liganden im alkalischen Medium (vgl. exp. Teil) ist jedoch nicht auszuschließen. So zeigte die Röntgenstruktur des Serinato-Komplexes, der aus L-Serinat erhalten wurde, daß **1i** als Enantiomerenpaar kristallisiert.

Struktur des Serinato-Komplexes **1i**

Alle erhaltenen Kristalle von **1i** wiesen Verwachsungen auf; jedoch konnten an einem ausgesuchten Spaltstück die Reflexe eines Individuums von denen der Verwachsungen befriedigend getrennt werden.

Kristalldaten (Tab. 4) und Reflexintensitäten wurden auf einem Syntex-P2₁-Diffraktometer bestimmt ($\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 71.069 \text{ pm}$, Graphit-Monochromator, ω -Scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, $0.9 \leq \dot{\omega} \leq 29.7^\circ \text{ min}^{-1}$, $2 \leq 2\theta \leq 45^\circ$, 882 Intensitäten ($\geq 3\sigma$)). Lösung und Verfeinerung der Struktur mit konventionellen Methoden erfolgte auf dem Strukturlösungssystem Syntex XTL und führte bei $R_1 = 0.071$ zu den in Tab. 4 angegebenen Daten.

Gewichtsschema: $w = (\sigma(F_o) + 0.03 F_o^2)^{-1}$. Die Wasserstoffatome wurden in die berechneten Positionen eingesetzt. Die Restelektronendichte betrug nach der abschließenden Verfeinerung $\leq 0.9e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$.

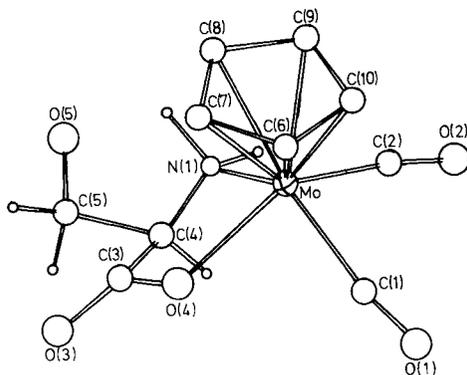


Abb. 4. Ansicht von **1i** ($R_{\text{Mo}}R_{\text{C}}$)

Eine Ansicht von **1i** zeigt Abb. 4. Die Koordination der Liganden am Mo-Atom ergibt idealisiert einen tetragonal-pyramidalen Molekülbau, der auch bei anderen Chelatkomplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L}-\text{L}')$ zu finden ist²³⁻²⁵. Die Basis der Pyramide bilden die beiden CO-Gruppen sowie das Stickstoff- und das Sauerstoff-Donatoratom des zweizähligen Liganden. Die Spitze der pyramidalen Anordnung besetzt der Cyclopentadienyl-Ligand. Die Raumgruppe $P2_1/c$, in der die Verbindung kristallisiert, legt das Auftreten von zwei Enantiomerenpaaren in der Elementarzelle fest. Nach den Sequenzregeln^{20,21} handelt es sich um das Enantiomerenpaar $R_{\text{Mo}}R_{\text{C}}$ und $S_{\text{Mo}}S_{\text{C}}$. Die intermolekularen Abstände und Winkel machen die Existenz von Wasserstoffbrücken wahrscheinlich. Somit werden die enantiomeren Moleküle entlang der *c*-Achse miteinander verknüpft ($\text{O}(3) \cdots \text{O}(5)$: 288(3) pm; $\text{O}(3) \cdots \text{O}(5) - \text{C}(5)$: 117.3(5)°).

Das Cyclopentadienyl- π -System ist annähernd planar. Die C-C-Bindungsabstände im Cyclopentadienyl-Ring liegen im Bereich von 136(3) bis 145(3) pm. Beträchtliche Bindungsunterschiede zeigen die Mo-C_{sp²}-Bindungsabstände. Die Mittelwerte betragen für C(7) und C(8) 237 pm, für C(6) und C(9) 226 pm, und der kürzeste Mo-C(10)-

Tab. 4. Kristalldaten und Strukturparameter von **11a**^{a)}

| | | |
|-------------------------------|------------------------------------|--|
| $C_{10}H_{11}NO_5Mo$ | $C_5H_5(NH_2(CH_2OH)CHCO)Mo(CO)_2$ | Molmasse 321.2 |
| monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ | | |
| $a = 1299(1)$ pm | $\alpha = 90^\circ$ | $V = 1137(3) \times 10^6$ pm ³ |
| $b = 797(1)$ pm | $\beta = 108.86(8)^\circ$ | $Z = 4$ |
| $c = 1160(1)$ pm | $\gamma = 90^\circ$ | $d_{ber} = 1.876(5)$ g \times cm ⁻³ |

Atomparameter

| Atom | x/a | y/b | z/c | B |
|-------|------------|-------------|-------------|---------|
| Mo | 0.27993(9) | 0.21268(14) | 0.25318(10) | |
| C(11) | 0.319 (1) | 0.012 (2) | 0.360 (1) | 2.8(3) |
| C(2) | 0.291 (1) | 0.034 (2) | 0.144 (1) | 2.7(3) |
| C(3) | 0.069 (2) | 0.295 (3) | 0.290 (2) | 5.9(5) |
| C(4) | 0.031 (2) | 0.215 (3) | 0.157 (2) | 6.0(5) |
| C(5) | -0.080 (2) | 0.329 (3) | 0.093 (2) | 5.9(5) |
| C(6) | 0.427 (1) | 0.356 (3) | 0.369 (2) | 4.3(3) |
| C(7) | 0.349 (1) | 0.484 (2) | 0.325 (2) | 4.2(3) |
| C(8) | 0.319 (1) | 0.482 (2) | 0.196 (2) | 4.2(4) |
| C(9) | 0.384 (1) | 0.361 (2) | 0.166 (2) | 3.8(3) |
| C(10) | 0.451 (2) | 0.279 (3) | 0.276 (2) | 4.3(4) |
| N(1) | 0.116 (1) | 0.238 (2) | 0.120 (1) | 3.5(3) |
| O(1) | 0.350 (1) | -0.101 (2) | 0.413 (1) | 5.2(3) |
| O(2) | 0.297 (1) | -0.085 (2) | 0.087 (1) | 4.9(3) |
| O(3) | 0.001 (2) | 0.323 (3) | 0.338 (2) | 10.1(6) |
| O(4) | 0.1678 (8) | 0.2585 (12) | 0.3530 (9) | 2.6(2) |
| O(5) | -0.102 (1) | 0.370 (2) | -0.021 (2) | 7.4(4) |
| H(4) | 0.014 | 0.078 | 0.136 | 5.5 |
| H(11) | 0.109 | 0.363 | 0.090 | 5.5 |
| H(12) | 0.111 | 0.158 | 0.049 | 5.5 |
| H(51) | -0.069 | 0.444 | 0.150 | 5.5 |
| H(52) | -0.149 | 0.259 | 0.104 | 5.5 |

| Atom | b ₁₁ | b ₂₂ | b ₃₃ | b ₁₂ | b ₁₃ | b ₂₃ |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Mo | 4.27(8) | 9.35(18) | 4.25(9) | -0.20(11) | 1.31(7) | -0.44(12) |

Die wichtigsten Abstände und Winkel

| a) Bindungsabstände in pm | | b) Bindungswinkel in Grad | |
|---------------------------|--------|---------------------------|----------|
| Mo - C(1) | 198(2) | C(1) - Mo - C(2) | 75.9(6) |
| Mo - C(2) | 194(1) | N(1) - Mo - C(4) | 71.9(5) |
| Mo - N(1) | 219(2) | C(1) - Mo - N(1) | 120.2(6) |
| Mo - O(4) | 216(1) | C(2) - Mo - N(1) | 82.5(6) |
| C(1) - O(1) | 110(2) | C(2) - Mo - O(4) | 132.4(5) |
| C(2) - O(2) | 118(2) | C(1) - Mo - O(4) | 83.2(5) |
| N(1) - C(4) | 131(3) | Mo - C(1) - O(1) | 172(1) |
| O(4) - C(3) | 129(3) | Mo - N(1) - C(4) | 119(1) |
| C(3) - C(4) | 159(4) | Mo - O(4) - C(3) | 117(1) |
| C(4) - C(5) | 166(4) | N(1) - C(4) - C(3) | 103(2) |
| C(3) - O(3) | 121(4) | O(4) - C(3) - C(4) | 114(2) |
| C(5) - O(5) | 130(3) | O(3) - C(3) - O(4) | 122(2) |
| Mo - C(6) | 226(2) | N(1) - C(4) - C(5) | 119(2) |
| Mo - C(7) | 239(2) | C(4) - C(5) - O(5) | 118(2) |
| Mo - C(8) | 235(2) | C(6) - Mo - C(7) | 35.3(7) |
| Mo - C(9) | 227(2) | C(7) - Mo - C(8) | 35.0(6) |
| Mo - C(10) | 221(2) | C(8) - Mo - C(9) | 35.1(6) |
| C(6) - C(7) | 141(3) | C(9) - Mo - C(10) | 37.7(7) |
| C(7) - C(8) | 142(3) | C(10) - Mo - C(6) | 35.5(7) |
| C(8) - C(9) | 140(3) | Mo - C(2) - O(2) | 174(1) |
| C(9) - C(10) | 145(3) | C(6) - C(7) - C(8) | 107(2) |
| C(10) - C(6) | 136(3) | C(7) - C(8) - C(9) | 107(2) |
| | | C(8) - C(9) - C(10) | 109(2) |
| | | C(9) - C(10) - C(6) | 106(2) |
| | | C(10) - C(6) - C(7) | 111(2) |
| | | O(3) - C(3) - C(4) | 118(2) |
| | | C(3) - C(4) - C(5) | 100(2) |

^{a)} Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. Der anisotrope Temperaturfaktor T ist definiert durch: $T = \exp[-(h^2b_{11} + k^2b_{22} + l^2b_{33} + 2hkb_{12} + 2hbl_{13} + 2klb_{23}) \times 10^{-3}]$; B in 10^4 pm².

Bindungsabstand liegt bei 221(2) pm. Dies entspricht der zu erwartenden stärkeren sterischen Wechselwirkung zwischen den Atomen C(7) und C(8) des Cyclopentadienyl-Systems und den Atomen N(1) und O(4) des Chelatliganden. Ähnliche Bindungsverhältnisse findet man in anderen vergleichbaren Molybdän-Chelatkomplexen mit einem Cyclopentadienyl- π -Liganden^{13,23,25}.

Der Chelatligand nimmt eine Halbsesselkonformation ein. Er zeigt eine überraschend starke Verdrillung des komplex gebundenen Serins. Mit dem Torsionswinkel N(1)-C(4)-C(3)-O(4) von 42,2° liegt er den konformativen Zuständen in 1,2-Diaminen näher (L-C-C-L-Torsionswinkel von 45° bis 55°)²⁶ als denen, die für α -Aminosäure-Komplexe beobachtet wurden (Torsionswinkel von 0° bis 30°)²⁷.

Die Bindungslängen im Serinrest weichen numerisch z. T. von denen im freien Serin²⁸⁾ und in Bis(L-serinato)palladium(II)²⁹⁾ ab; die beträchtlichen Standardabweichungen rechtfertigen jedoch keine eingehende Diskussion der beobachteten Unterschiede.

Der Mo–O(4)-Bindungsabstand von 216(1) pm ist etwas länger als der von 210 pm, der für einen Molybdän(glycinat)- bzw. -(sarkosinat)-Chelatkomplex gefunden wurde^{29,30)}.

Die übrigen Bindungslängen im Chelatring sowie die Mo–C_{CO}-Bindungsabstände entsprechen im Rahmen der Fehlergrenzen den üblichen Werten^{23–25,30–34)}.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Herrn Dr. W. Bode, Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried, danken wir für die Überlassung des CD-Gerätes, Herrn Dr. F. Köhler, TU München, für die Aufnahme von ¹³C-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 325 Infrarot Gitterspektrophotometer. – ¹H-NMR-Spektren: Varian A-60, Bruker WP 200. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 200, Bruker HFX-90. – CD-Spektren: Cary 60 Spektropolarimeter mit Cary 6002 CD-Zusatz Varian. – Röntgenstruktur: Syntex-P2₁-Diffraktometer und Syntex XTL.

Sämtliche Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Stickstoff gesättigt.

Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften erhalten: (η^5 -C₅H₅)(CO)₃MoCl (M = Mo, W)^{35,36)}, (η^5 -CH₃C₅H₄)(CO)₃WCl³⁷⁾, (η^5 -Indenyl)(CO)₃MoI³⁸⁾. Die Aminosäuren wurden, wie vom Handel bezogen, eingesetzt. Analysendaten siehe Tab. 5.

Allgemeine Darstellung der Komplexe 1 und 2: Zu einer Suspension der Aminosäure (3.0 mmol) in ca. 50 ml absol. Methanol gibt man eine Lösung von 3.0 mmol Natriummethylat in 10 ml Methanol. Für die Komplexe **2a** und **2b** wird die doppelte Menge Alkalimethylat eingesetzt. Tritt keine vollständige Lösung der Aminosäure ein, so wird noch Methanol bis zur Lösung zugegeben.

Zu der erhaltenen Lösung gibt man 0.85 g (3.0 mmol) (η^5 -C₅H₅)Mo(CO)₃Cl. Unter stetiger Entwicklung von Gasblasen ändert sich die Farbe der Lösung von Hellrot nach Dunkelrot. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. ist die Reaktion beendet. Die relativ schwer löslichen Komplexe fallen meist analysenrein als feinkristalline dunkelrote Niederschläge an. Ausb. 55–70%.

Um das Produkt von anhaftendem [(η^5 -C₅H₅)(CO)₃Mo]₂ und überschüssigem (η^5 -C₅H₅)(CO)₃MoCl zu reinigen, wird der erhaltene Niederschlag mehrmals mit 5-ml-Portionen von Benzol und Chloroform gewaschen.

Fallen die Komplexe aus der Reaktionslösung nicht aus, so überschichtet man die Reaktionslösung bis zur bleibenden Trübung mit Diethylether. Nach Abtrennen des aus Alkalichlorid und überschüssigem Salz der Aminosäure bestehenden Niederschlags wird dieser Vorgang wiederholt, bis der Aminosäurekomplex mitfällt.

Nach Filtrieren über Cellulose wird die Lösung bei Raumtemp. auf die Hälfte eingengt und bei –30 °C stehengelassen.

Tab. 5. Analysendaten der dargestellten Komplexe

| Verb. | Summenformel (Molmasse) | Analyse | | | Farbe | Zers. (°C) | |
|-----------|---|---------|-------|------|-------|---------------|-----|
| | | C | H | N | | | |
| 1a | C ₉ H ₉ NO ₄ Mo (291.1) | Ber. | 37.13 | 3.11 | 4.81 | weinrot | 240 |
| | | Gef. | 37.60 | 3.05 | 4.81 | | |
| 1b | C ₁₀ H ₁₁ NO ₄ Mo (305.1) | Ber. | 39.38 | 3.61 | 4.59 | rot | 210 |
| | | Gef. | 40.30 | 3.90 | 4.57 | | |
| 1c | C ₁₀ H ₁₁ NO ₄ W (393.1) | Ber. | 30.56 | 3.08 | 3.56 | rot | 209 |
| | | Gef. | 30.80 | 3.01 | 3.57 | | |
| 1d | C ₁₁ H ₁₃ NO ₄ Mo (319.2) | Ber. | 41.39 | 4.10 | 4.38 | hellrot | 205 |
| | | Gef. | 41.56 | 4.17 | 4.40 | | |
| 1e | C ₁₀ H ₁₁ NO ₄ Mo (305.1) | Ber. | 39.38 | 3.61 | 4.59 | dunkelrot | 230 |
| | | Gef. | 39.08 | 3.82 | 4.54 | | |
| 1f | C ₁₀ H ₁₁ NO ₄ W (393.0) | Ber. | 30.52 | 2.79 | 3.56 | hellrot | 240 |
| | | Gef. | 29.69 | 2.53 | 3.29 | | |
| 1g | C ₁₁ H ₁₃ NO ₄ Mo (319.2) | Ber. | 41.39 | 4.10 | 4.38 | dunkelrot | 225 |
| | | Gef. | 40.76 | 4.39 | 4.32 | | |
| 1h | C ₁₂ H ₁₅ NO ₄ Mo (333.2) | Ber. | 43.25 | 4.53 | 4.20 | dunkelrot | 235 |
| | | Gef. | 42.23 | 4.67 | 4.03 | | |
| 1i | C ₁₀ H ₁₁ NO ₅ Mo (321.1) | Ber. | 37.39 | 3.45 | 4.36 | weinrot | 250 |
| | | Gef. | 37.96 | 3.46 | 4.30 | | |
| 1k | C ₁₁ H ₁₃ NO ₅ Mo (335.2) | Ber. | 39.42 | 3.90 | 4.17 | hellrot | 250 |
| | | Gef. | 39.23 | 3.96 | 4.00 | | |
| 1l | C ₁₁ H ₁₃ NO ₅ Mo (335.2) | Ber. | 39.42 | 3.90 | 4.17 | hellrot | 250 |
| | | Gef. | 39.19 | 4.22 | 4.12 | | |
| 1m | C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₄ Mo (371.2) | Ber. | 42.23 | 3.56 | 11.34 | hellrot | 190 |
| | | Gef. | 41.38 | 3.53 | 11.09 | | |
| 1n | C ₁₆ H ₁₅ NO ₄ Mo (381.2) | Ber. | 50.40 | 3.96 | 3.67 | dunkelrot | 205 |
| | | Gef. | 49.86 | 4.02 | 3.65 | | |
| 1o | C ₂₃ H ₂₇ NO ₄ Mo (477.4) | Ber. | 57.86 | 5.70 | 2.93 | altrosa | 175 |
| | | Gef. | 57.29 | 6.01 | 3.01 | | |
| 1p | C ₁₂ H ₁₄ NO ₄ Mo (332.2) | Ber. | 43.38 | 4.24 | 4.21 | dunkelrot | 210 |
| | | Gef. | 43.53 | 3.91 | 4.25 | | |
| 1q | C ₁₂ H ₁₄ NO ₄ Mo (332.2) | Ber. | 43.38 | 4.24 | 4.21 | dunkelrot | 210 |
| | | Gef. | 43.62 | 4.13 | 4.12 | | |
| 1r | C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₄ Mo (362.2) | Ber. | 43.11 | 5.01 | 7.73 | weinrot | 230 |
| | | Gef. | 41.63 | 5.08 | 7.57 | | |
| 1s | C ₁₂ H ₁₃ NO ₆ Mo (363.2) | Ber. | 39.69 | 3.61 | 3.86 | karminrot | 150 |
| | | Gef. | 37.67 | 3.25 | 3.48 | | |
| 1t | C ₁₁ H ₁₃ NO ₄ SMo (351.2) | Ber. | 37.62 | 3.73 | 3.99 | weinrot | 165 |
| | | Gef. | 36.47 | 3.62 | 3.74 | | |
| 2a | C ₁₀ H ₁₁ NO ₄ SLiMo (343.2) | Ber. | 35.00 | 2.94 | 4.08 | karminrot | 146 |
| | | Gef. | 33.54 | 3.10 | 4.15 | | |
| 2b | C ₁₂ H ₁₄ NO ₄ SKMo (403.4) | Ber. | 35.73 | 3.50 | 3.47 | weinrot | 260 |
| | | Gef. | 34.77 | 3.78 | 3.59 | | |
| 3 | C ₁₁ H ₁₃ NO ₄ W (407.1) | Ber. | 32.45 | 3.22 | 3.44 | orangerot | 210 |
| | | Gef. | 32.83 | 3.48 | 3.57 | | |
| 4 | C ₁₄ H ₁₃ NO ₄ Mo (355.1) | Ber. | 47.35 | 3.66 | 3.94 | scharlachrot | 160 |
| | | Gef. | 47.27 | 3.46 | 3.98 | | |

Die Darstellung der Komplexe **3** und **4** erfolgt analog.

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(sarkosinato)molybdän (**1b**): Zu einer Lösung von 475 mg (5.35 mmol) getrocknetem Sarkosin und 290 mg (5.35 mmol) Natriummethylat in 10 ml frisch destilliertem Methanol gibt man als Puffer weitere 890 mg (10.0 mmol) Sarkosin und eine Lösung von 1.5 g (5.35 mmol) (η^5 -C₅H₅)(CO)₂MoCl in 20 ml Methanol. Bei Raumtemp. wird die Lösung 12 h gerührt. Bewahrt man die Reaktionslösung anschließend längere Zeit bei Raumtemp. auf, so erhält man einen dunkelroten Niederschlag, der nur aus einem Diastereomeren besteht.

Beim raschen Einengen der Reaktionslösung i. Vak. auf die Hälfte des Volumens und Kühlen mit einer Eis-Kochsalzmischung enthält der Niederschlag ein Gemisch der Diastereomeren im Verhältnis 4:1.

Der *Wolfram-Komplex 1c* wurde analog aus (η^5 -C₅H₅)(CO)₃WCl und Sarkosin dargestellt und fällt als Gemisch der Diastereomeren an.

H/D-Austausch an (η^5 -C₅H₅)(CO)₂Mo(Sar) (**1b**): Die Geschwindigkeit des H/D-Austausches ist proportional zur Basenkonzentration. In 10⁻³ M CD₃O⁻-Lösung in CD₃OD erfolgt die Deuterierung so rasch, daß sie ¹H-NMR-spektroskopisch nicht mehr meßbar ist. Bei Zugabe von Deuterioessigsäure wird die Geschwindigkeit des H/D-Austausches sowie der Racemisierung geringer. Das gleiche Ergebnis erhält man bei Zusatz von [D₆]DMSO.

In einer Lösung mit 10⁻² M CD₃CO₂D in CD₃OD sind die Diastereomeren über mehrere Tage hinweg konfigurationsstabil. Aus der Intensitätsabnahme des η^5 -C₅H₅-Signals bei $\delta = 5.75$ läßt sich für die Racemisierung eine Halbwertszeit von $t_{1/2} = 50 \pm 5$ min ermitteln.

Für die Messung wurde eine bei 30 °C gesättigte Lösung des Komplexes **1b** in CD₃OD/[D₆]DMSO (1/2 · 10⁻³) verwendet.

- 1) Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, XX; XIX. Mitteil.: M. Girth-Weller und W. Beck, Inorg. Chim. Acta, im Druck.
- 2) A. Tomita, H. Hirai und S. Makishima, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **4**, 715 (1968).
- 3) M. L. H. Green und E. S. Gore, J. Chem. Soc. A **1970**, 2315.
- 4) M. M. Singh und D. Dowerah, Transition Met. Chem. (Weinheim) **1** 294 (1976).
- 5) W. Beck und W. Petri, J. Organomet. Chem. **127**, C40 (1977).
- 6) M. C. Baird und D. F. Dersnah, J. Organomet. Chem. **127**, C 55 (1977).
- 7) A. M. Sladkov, N. A. Vasneva, A. A. Johansson und V. V. Derunov, Inorg. Chim. Acta **25**, L97 (1977).
- 8) R. S. Tobias, C. E. Rice, W. Beck, B. Purucker und K. Bartel, Inorg. Chim. Acta **35**, 11 (1979).
- 9) H. Brunner, W. Nowak und D. K. Rastogi, Inorg. Chim. Acta **33**, L115 (1979).
- 10) W. Beck, W. Petri und H. J. Meder, J. Organomet. Chem. **191**, 73 (1980).
- 11) L. Marko, Z. Nagy-Magos und P. Krintovics, Transition Met. Chem. (Weinheim) **5**, 186 (1980).
- 12) H. Brunner, Adv. Organomet. Chem. **18**, 152 (1980), und dort zitierte Literatur; H. Brunner und J. Wachter, J. Organomet. Chem. **107**, 307 (1976).
- 13) W. Beck, W. Danzer, A. T. Liu und G. Huttner, Angew. Chem. **88**, 511 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 495 (1976).
- 14) U. Nagel und W. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem. **458**, 22 (1979).
- 15) B. E. Fischer und H. Sigel, J. Am. Chem. Soc. **102**, 2998 (1980).
- 16) H. Brunner und G. Agrifoglio, J. Organomet. Chem. **202**, C43 (1980).
- 17) W. Beck und M. Girth, Chem. Ber. **109**, 965 (1976).
- 18) R. C. Hermann und R. Hofstadter, J. Chem. Phys. **6**, 534 (1938).
- 19) H. Brunner und J. Wachter, Chem. Ber. **110**, 721 (1977).
- 20) I. Bernal, S. J. La Placa, J. Korp, H. Brunner und W. A. Herrmann, Inorg. Chem. **17**, 382 (1978).

- 21) *K. Stanley* und *M. C. Baird*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6599 (1975).
- 22) *B. Halpern*, *A. M. Sargeson* und *K. R. Turnbull*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4630 (1966).
- 23) *A. T. Liu*, *W. Beck*, *G. Huttner* und *H. Lorenz*, *J. Organomet. Chem.* **129**, 91 (1977).
- 24) *S. J. La Placa*, *I. Bernal*, *H. Brunner* und *W. A. Herrmann*, *Angew. Chem.* **87**, 379 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 353 (1975).
- 25) *G. A. Jones* und *L. J. Guggenberger*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **31**, 900 (1975).
- 26) *J. R. Gollogly* und *C. J. Hawkins*, *Inorg. Chem.* **8**, 1168 (1969).
- 27) *H. C. Freemann*, *Adv. Protein Chem.* **22**, 257 (1967).
- 28) *D. P. Shoemaker*, *R. E. Barieau*, *J. Donohue* und *Chia-Si Lu*, *Acta Crystallogr.* **6**, 241 (1953).
- 29) *R. S. Vagg*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **35**, 341 (1979).
- 30) *C. K. Prout*, *G. B. Allison*, *L. T. Delbaere* und *E. Gore*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **28**, 3043 (1972).
- 31) *J. R. Knox* und *C. K. Prout*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **25**, 1857 (1969).
- 32) *M. G. B. Drew* und *A. Kay*, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1846.
- 33) *D. van der Helm* und *W. A. Franks*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **25**, 451 (1969).
- 34) *D. van der Helm*, *A. F. Nicholas* und *G. G. Fisher*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **26**, 1172 (1970).
- 35) *R. B. King* und *F. G. A. Stone*, *Inorg. Synth.* **7**, 107 (1963).
- 36) *T. S. Piper* und *G. Wilkinson*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 104 (1956).
- 37) *E. W. Abel*, *A. Singh* und *G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1321, und *W. Petri*, Dissertation, Univ. München 1977.
- 38) *A. J. H. Davis*, *C. White* und *R. J. Mawby*, *Inorg. Chim. Acta* **4**, 431, 441 (1970).

[230/81]