

Notiz / Note

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, LXVIII^[1]

Metallorganische Aspariginato-Cobaltkomplexe als Liganden für Alkali-Ionen

Ralph Bergs, Karlheinz Sünkel^[2] und Wolfgang Beck*Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, 80333 München

Eingegangen am 21. Juli 1993

Key Words: Aspartic acid / Asparagine / Diamino carboxylic acid / Cobalt complexes / Alkali complexes / Pentamethylcyclopentadienyl**Metal Complexes of Biologically Important Ligands, LXVIII^[1]. – Organometallic Aspariginato Cobalt Complexes as Ligands for Alkaline Ions**

The trischelate complexes of the dianion of aspartic acid and β -methylaspartic acid ($(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}[\text{O}_2\text{CC}(\text{H})(\text{NH}_2)\text{C}(\text{H})(\text{R})\text{CO}_2]$ (R = H, Me) form adducts with alkali iodides MI (M = Li, Na, K). The polymeric structure of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{L-aspar.} - 2\text{H}^+)\text{KI}$ (**1c**) was determined by X-ray diffraction. In the crystal of **1c** the potassium ions are surrounded by five oxygen atoms of

the carboxylate groups whereby two oxygen atoms form bridges between two K^+ ions. Similarly, trischelate complexes **4** and **5** have been obtained from $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ and 2,3-diaminopropionic, 2,4-diaminobutyric acid, and asparagine, respectively.

In der letzten Zeit fanden metallorganische Verbindungen von α -Aminosäuren und Peptiden viel Interesse^[3–6]. Die Untersuchung der Stereochemie und der Diastereoselektivität bei der Bildung derartiger Komplexe mit diesen optisch aktiven N-,O-Donoren erscheint attraktiv. Metallorganische Komplexe lassen sich auch zur Peptid-Synthese am Metall-Ion nutzen^[7].

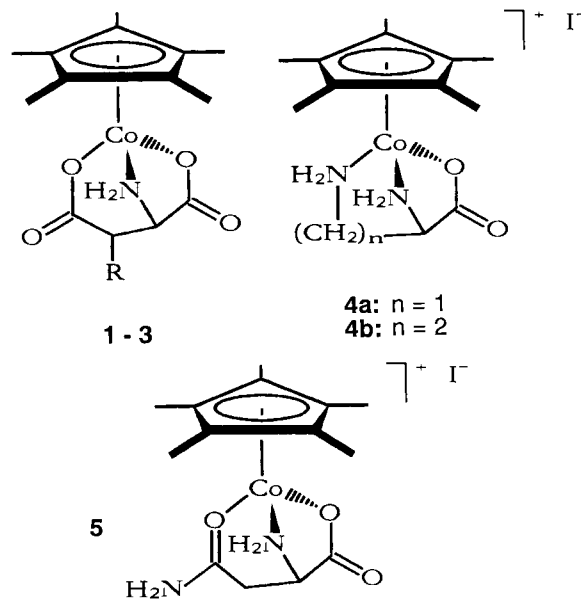
In Fortführung unserer Arbeiten^[4,7] berichten wir im folgenden über Pentamethylcyclopentadienyl-Cobaltkomplexe mit Anionen von dreizähligen Aminosäuren. Das als Edukt verwendete $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ ^[8] erwies sich bereits als günstige Ausgangsverbindung für die Darstellung von Peptidester-Komplexen^[4e].

Ergebnisse und Diskussion

Durch Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ mit L-Asparaginsäure, D,L-threo- β -Methylasparaginsäure, D,L-2,3-Diaminopropansäure, L-2,4-Diaminobutansäure sowie mit L-Asparagin und einem bzw. zwei Äquivalenten Alkali-methanolat oder -hydroxid sind die Komplexe **1–5** zugänglich. Entsprechende Rh- und Ir-Komplexe mit Asparaginat wurden von uns früher beschrieben^[4b].

Die Komplexe **1** und **3** fallen stets als Addukte mit Alkaliiodid an, wobei die im Kristall polymere Struktur von **1c** röntgenographisch bestimmt werden konnte. Der KI-freie Komplex **2** entsteht durch Reaktion von **1c** mit AgBF_4 .

In den IR-Spektren von **1–3** erkennt man zwei $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ -Banden bei $1620\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$, die für die α -Aminocarboxylat-Chelatliganden charakteristisch sind. In den ^1H - und



Verb.	R	in der Struktur enthaltenes Alkaliiodid
1a	H	LiI (1 Äquiv.)
1b	H	NaI (1 Äquiv.)
1c	H	KI (1 Äquiv.)
2	H	–
3a	CH ₃	NaI (1 Äquiv.)
3b	CH ₃	KI (1.5 Äquiv.)

^{13}C -NMR-Spektren von **1–5** wird nur ein Signalsatz gefunden. Das ^1H -NMR-Spektrum von **1c** zeigt auch bei tiefen Temperaturen (-60°C) nur ein Diastereoisomer, da wie mit Histidinat^[4b] oder Aspartam^[4b] aus sterischen Gründen nur eine Konfiguration am stereogenen Cobaltatom möglich ist, die durch die Konfiguration am α -C-Atom festgelegt wird. Somit entsteht für **1**, **2**, **4b** und **5** jeweils ein Stereoisomer; **3** und **4a** bilden sich als Racemate.

Struktur von **1c** im Kristall

Im Kristall finden sich zwei symmetrieeunabhängige Moleküle, die über zwei KI-Einheiten miteinander verbrückt sind. Sie unterscheiden sich bezüglich Stellung des Pentamethylcyclopentadienyl-Ringes, wobei Bindungslängen und Bindungswinkel in beiden Molekülen nur geringfügig voneinander abweichen (Abb. 1 zeigt eines der symmetrieeunabhängigen Moleküle). Jedes Co-Atom besitzt die erwartete pseudotetraedrische Umgebung mit Cp* und O,N,O'-Donoren. Die Molekülkomplexe besitzen $S_{C(\text{Asp})}S_{\text{Co}}$ -Konfiguration. Die Co–O- und Co–N-Abstände in **1c** sind vergleichbar mit denen von $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{glyglyOEt})\text{I}]^+{}^{[4e]}$. Diese dimeren Einheiten sind derart über K^+ -Ionen assoziiert, daß in Richtung der x -Achse Ketten entstehen, die ihrerseits über die Iodid-Ionen zusammengehalten werden.

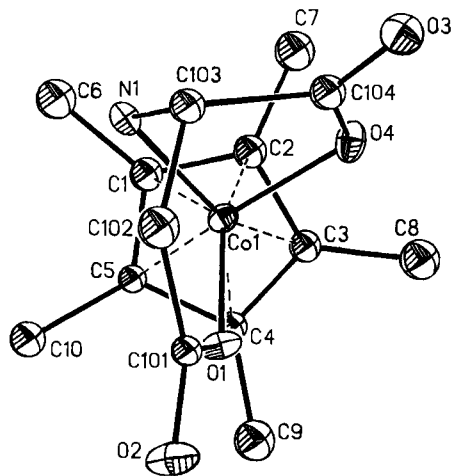


Abb. 1. Struktur eines unabhängigen Moleküls von **1c** im Kristall (Anordnung um das Co-Atom). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel $[\circ]$: Co1–N1 195.2(11), Co1–O1 194.6(11), Co1–O4 195.1(11); O1–Co1–N1 89.3(4), O1–Co1–O4 89.1(4), N1–Co1–O4 82.4(4)

Wie Abb. 2 zeigt (der Übersichtlichkeit halber wurden Cp*-Einheiten und Co-Atome weggelassen), ist dabei jedes K-Atom von fünf Carboxylat-O-Atomen umgeben, die von drei verschiedenen Asparaginato-Komplexen stammen. Jedes Komplexmolekül koordiniert an ein K^+ -Ion über beide O-Atome einer Carboxylatgruppe; die zweite CO_2 -Gruppe wirkt als unsymmetrische Brücke zwischen zwei Kalium-Ionen. α - und β -Carboxylatgruppe treten jeweils sowohl verbrückend als auch an ein K^+ -Ion gebunden auf.

Die Kalium-Sauerstoff-Abstände variieren stark im Bereich von 263–316 pm. Schmidbaur et al.^[9] fanden im Kri-

stall von Kaliumhydrogen-L-aspartat vergleichbare Werte (277–319 ppm); in $\{\text{Kalium}-[18]\text{-Krone-6}\}^+$ betragen die K–O-Abstände 277–283 pm^[10]. Eine zu **1c** ähnliche Struktur liegt in $\text{K}[\text{Pt}(\text{Pyridin-2,6-dicarboxylat})\text{I}] \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ^[11] vor. Hier ist das K^+ -Ion neben einem Iod von sechs verschiedenen Carboxylat-O-Atomen umgeben, von denen drei verbrückend zwischen zwei K^+ -Ionen wirken. Die K–O-Abstände liegen hier im Bereich 271–296 pm; der K–I-Abstand beträgt 376–397 pm. Letzterer ist in **1c** mit 343–350 pm deutlich kürzer und ist vergleichbar mit dem KI-Abstand im KI-Kristall (352.6 pm). In $\text{NaH}\{\text{Pd}[\text{SCON}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_4\}$ zeigen nach Arbeiten von Nöth et al. die Na^+ -Ionen eine ähnliche Koordination durch Thiocarbamat-Liganden^[12]. Die Carbonylgruppen eines neutralen, malonylverbrückten Komplexes^[13] sowie Nickel-Cluster^[13b] wirken als Liganden für Lithium-Ionen.

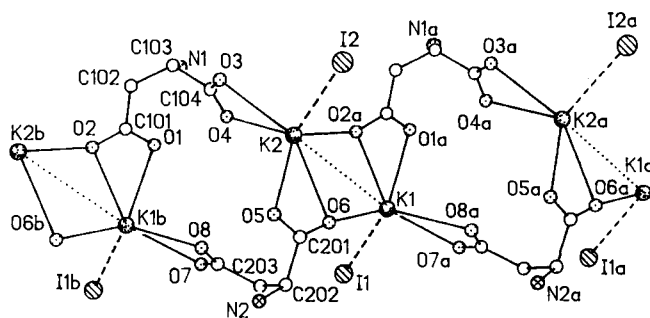


Abb. 2. Struktur von **1c** im Kristall (Anordnung um die K-Ionen). Weitere ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel $[\circ]$: I1–K1 343.4(4), I2–K2 349.7(4), K1–K2 435.4(6), K1–O6 263.3(14), K1–O1a 289.9(10), K1–O2a 275.9(10), K1–O7a 273.7(12), K1–O8a 315.7(12), K2–O3 286.3(11), K2–O4 295.7(11), K2–O5 276.0(10), K2–O6 297.2(12), K2–O2a 261.8(13). – I1–K1–K2 111.1(1), I2–K2–K1 109.5(1), K1–O2a–K2 108.1(4), K1–O6–K2 101.7(4)

Dem Fonds der Chemischen Industrie (Doktoranden-Stipendium an R. B.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Wacker-Chemie, München, gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung.

Experimenteller Teil

Das für die Umsetzungen verwendete Methanol (puriss., $< 0.05\%$ H_2O) wurde über Molekularsieb getrocknet; alle weiteren Lösungsmittel wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt, die erhaltenen Kristalle aber an Luft getrocknet. Die Ausbeuten sind nicht optimiert. Der Ausgangskomplex $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ wurde nach Literaturvorschrift^[8] synthetisiert. NaOMe- und KOH-Lösungen wurden durch Auflösen von Na bzw. KOH in getrocknetem Methanol erhalten, und die genaue Konzentration wurde durch Titration bestimmt. – NMR: Jeol EX-400 bzw. GSX-270, TMS interner Standard. – IR: Perkin-Elmer 841 und Nicolet 520 FT.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Verbindungen **1a–c** und **3a–b**: 286 mg (0.60 mmol) $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ und 80 mg (0.60 mmol) L-Asparaginsäure bzw. 88 mg (0.60 mmol) DL-threo- β -Methylasparaginsäure werden in 10 ml Methanol suspendiert. Die Suspension wird mit 1.20 mmol Base versetzt und 15 h gerührt. Dann wird zentrifugiert und die klare tiefviolette Lösung mit ca. 30 ml Diäthylether überschichtet. Die Verbindungen **1a–c** zeigen ebenso wie

3a, b jeweils identische IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, so daß die Daten lediglich für die Kaliumiodid-Addukte **1c** und **3b** wiedergegeben werden.

$[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{OOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{COO})] \cdot \text{LiI}$ (**1a**): Als Base wird $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ verwendet; es werden tiefviolette, nadelförmige Kristalle isoliert, Ausb. 53 mg (18%). Schmp.: bis 250°C keine Veränderung zu beobachten. — $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{CoLiNO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (495.1): ber. C 33.96, H 4.89, N 2.83; gef. C 33.92, H 5.04, N 2.78.

$[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{OOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{COO})] \cdot \text{NaI}$ (**1b**): Als Base wird eine frisch titrierte, methanolische NaOMe-Lösung verwendet; violette, oktaedrische Kristalle, Ausb. 163 mg (53%), Schmp. 240°C (Zers.). — $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{CoINaO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (511.2): ber. C 32.89, H 4.73, N 2.74; gef. C 33.35, H 4.86, N 2.80.

$[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{OOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{COO})] \cdot \text{KI}$ (**1c**): Als Base wird eine frisch titrierte, methanolische KOH-Lösung verwendet; violette Kristallbüschel, Ausb. 201 mg (68%), Schmp. 240°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3238 \text{ cm}^{-1}$ m, 3187 m, 3099 m, 3086 m (NH); 1648 s, 1627 s (COO, Koord.), 1594 s [$\delta(\text{NH})$]. — ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.47$ [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 2.00 (dd, $^2J = 18$, $^3J = 2$ Hz, 1H, CH_2), 2.39 (dd, $^2J = 18$, $^3J = 5$ Hz, 1H, CH_2), 3.18 (dd, $^3J_{(1)} = 5$, $^3J_{(2)} = 2$ Hz, 1H, CH), 5.22 (br., 1H, NH_2), 5.90 (br., 1H, NH_2). — ^{13}C -NMR (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 9.27$ [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 37.14 (CH_2), 54.64 (CH), 92.56 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 177.38, 183.80 [COO]. — $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{CoIKNO}_4$ (491.25): ber. C 34.23, H 4.10, N 2.85; gef. C 34.50, H 4.48, N 3.08.

$[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{OOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO})] \cdot \text{NaI}$ (**3a**): Als Base wird eine frisch titrierte, methanolische NaOMe-Lösung verwendet; tiefviolette Nadeln, Ausb. 25 mg (12%), Schmp. 210°C (Zers.). — $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{CoINaO}_4 \cdot 5/2 \text{H}_2\text{O}$ (534.2): ber. C 33.73, H 5.09, N 2.62; gef. C 33.60, H 5.04, N 2.65.

$[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{OOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO})] \cdot 3/2 \text{KI}$ (**3b**): Als Base wird eine frisch titrierte, methanolische KOH-Lösung verwendet; tiefviolette, lange, verwachsene Nadeln, Ausb. 127 mg (34%), Schmp. 214°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3194 \text{ cm}^{-1}$ m, 3106 m (NH); 1634 vs, 1592 vs, br [COO, koord.; $\delta(\text{NH})$]. — ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD): 0.90 (d, $^3J = 7$ Hz, 3H, CH_3), 1.44 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 2.33 (m, 1H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 3.06 (m, 1H, $\text{CH}-\text{NH}_2$), 5.15 (br., 1H, NH_2), 5.97 (br., 1H, NH_2). — ^{13}C -NMR (67.94 MHz, CD_3OD): 9.11 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 15.82 (CH_3), 42.38 (CHCH_3), 60.31 ($\text{CH}-\text{NH}_2$), 92.55 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 181.04, 182.50 (COO). — $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{CoI}_3\text{K}_3\text{NO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (606.3): ber. C 29.72, H 3.99, N 2.31; gef. C 29.92, H 4.03, N 2.43.

$[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{OOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{COO})]$ (**2**): Eine Lösung von 68 mg (0.138 mmol) **1c** in 5 ml Methanol wird mit 27 mg (0.138 mmol) AgBF_4 (als methanolische Lösung) versetzt. Nach 1 h wird zentrifugiert und die abgetrennte violette Lösung mit viel Ether überschichtet. Tiefviolette, säulenförmige Kristalle, Ausb. 26 mg (53%), Schmp. 123°C (Zers.). — IR- und ^1H -NMR-Spektren unterscheiden sich nicht von denen von **1c**. — $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{CoNO}_4 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}$ (352.3): ber. C 47.73, H 6.58, N 3.98; gef. C 47.64, H 6.62, N 3.95.

$[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{OOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{NH}_2)]\text{I}$ (**4a**): Eine Suspension von 190 mg (0.40 mmol) $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ und 56 mg (0.40 mmol) DL-2,3-Diaminopropionsäure-hydrochlorid in 8 ml Methanol wird mit 0.80 mmol einer methanolischen KOH-Lösung versetzt und 15 h gerührt. Dann wird zentrifugiert und das Zentrifugat i.Vak. zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in einer Mischung aus 8 ml CHCl_3 und 4 ml CH_3OH gerührt, das ungelöste Salz abgetrennt und die Lösung mit ca. 40 ml Pentan überschichtet. Violette, nadelförmige Kristalle, Ausb. 55 mg (17%). Schmp.: bis 250°C keine Veränderung beobachtbar. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3194 \text{ cm}^{-1}$ m, 3128 m,

3077 m (NH); 1645 s, br (COO, koord.), 1599 m, sh [$\delta(\text{NH})$]. — ^1H -NMR (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.61$ [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 2.14 (d, $^2J = 13$ Hz, 1H, CH_2), 2.41 (m, 1H, CH_2), 2.87 (br, 1H, CH), 7.92 (s, 1H, CHCl_3). — ^{13}C -NMR (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 9.51$ [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 41.34 ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}$), 59.45 ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}$), 79.55 (CHCl_3), 93.31 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 180.06 [COO]. — $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{CoIN}_2\text{O}_2 \cdot \text{CHCl}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (552.6): ber. C 30.43, H 4.38, N 5.07; gef. C 30.46, H 4.34, N 5.22.

$[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{OOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2)]\text{I}$ (**4b**): 286 mg (0.60 mmol) $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$, 115 mg (0.60 mmol) L-2,4-Diaminobutansäure-dihydrochlorid, 8 ml Methanol und 1.80 mmol einer methanolischen KOH-Lösung werden 15 h gerührt. Nach Zentrifugieren wird die violette Lösung i.Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand in 8 ml Chloroform, dem einige Tropfen Methanol beigefügt werden, gerührt. Das verbleibende Salz wird abgetrennt und die klare Lösung mit viel Pentan überschichtet. Innerhalb von 2 d entstehen lange, rotviolette Kristalle, Ausb. 248 mg (71%), Schmp. 235°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3202 \text{ cm}^{-1}$ m, br, 3114 m, br (NH), 1647 s, br (COO, koord.). — ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.37-1.80$ (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 1.47 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 2.74 (m, 1H, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}$), 4.45 (m, 1H, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2$), 5.04 (m, 1H, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2$), 7.91 (s, 1H, CHCl_3). — ^{13}C -NMR (67.94 MHz, CD_3OD): $\delta = 9.45$ [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 27.29 ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 37.93 ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 56.55 ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COO}$), 79.60 (CHCl_3), 93.52 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 183.21 (COO). — $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{CoIN}_2\text{O}_2 \cdot \text{CHCl}_3 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}$ (584.6): ber. C 30.82, H 4.66, N 4.79; gef. C 30.58, H 4.48, N 4.82.

$[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{OOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)]\text{I}$ (**5**): Eine Suspension von 286 mg (0.60 mmol) $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ und 90 mg (0.60 mmol) L-Asparagin-monohydrat in 10 ml Methanol wird mit 0.60 mmol einer methanolischen NaOMe-Lösung versetzt und 15 h gerührt. Nach Zentrifugieren und Abtrennen des Rückstandes wird die klare Lösung mit viel Ether überschichtet. Nach ca. 7 d sind rotviolette Kristalle entstanden. Ausb. 85 mg (30%), Schmp. 200°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3395 \text{ cm}^{-1}$ m, 3314 m, 3233 m, 3173 m, 3100 m, (NH), 1652 s, br [Amid I + COO, koord.], 1587 s [Amid II + $\delta(\text{NH})$]. — ^1H -NMR (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.48$ [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 2.25 (d, $^2J = 18$ Hz, 1H, CH_2), 2.69 (dd, $^2J = 18$, $^3J = 2$ Hz, 1H, CH_2), 3.23 (m, br., 1H, CH), 5.43 (m, br., 1H, NH_2), 6.12 (m, br., 1H, NH_2). — ^{13}C -NMR (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 9.40$ [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 33.41 (CH_2), 53.18 (br, CH), 93.31 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 178.39, 182.75 (COO, CONH_2). — $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{CoIN}_2\text{O}_3 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}$ (479.2): ber. C 35.09, H 5.26, N 5.85; gef. C 35.12, H 5.20, N 6.04.

Röntgenstrukturanalyse von 1c^[14]: $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{CoIKNO}_4$, $M = 491.25$; Kristallgröße $0.30 \times 0.37 \times 0.50$ mm; monoklin; $P2_1$; $a = 856.3(3)$, $b = 2316.0(8)$, $c = 922.7(4)$ pm; $V = 1.820(1) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 2.862 \text{ mm}^{-1}$; $d_{\text{ber.}} = 1.793 \text{ g cm}^{-3}$. — Datensammlung: Diffraktometer Syntex R3; 18°C ; ω -Scan; 2θ -Bereich $4-45^\circ$; $\pm h, -k, \pm l$; Scangeschwindigkeit $3.97-10.19^\circ/\text{min}$; Scanbreite 1.2° ; 5013 Reflexe gemessen, 2458 unabhängig ($R_{\text{int}} = 2.75\%$), davon 2136 beobachtet [$|F| > 4\sigma(|F|)$]; Absorptionskorrektur semiempirisch; min./max. Transmission 0.308/0.975. Programm SHELXTL-PLUS; 256 verfeinerte Parameter, H-Atome geometrisch positioniert, Co, K, I, O, N anisotrop; $R = 0.0433$, $R_w = 0.0543$; max./min. Restelektronendichte $1.19/-0.56 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$.

[1] LXVII. Mitteilung: R. Krämer, H. Wanjek, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2421–2427, voranstehend.

[2] Röntgenstrukturanalyse.

[3] D. F. Dersnah, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, C55.

[4] W. Petri, J. Meder, M. Girnth-Weller, K. Bartel, V. Bejenke, G. Huttner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 846. — [4b] R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 767, und dort zitierte Literatur. — [4c] I. Zahn, K. Polborn,

- B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1065. — ^[4d] R. Krämer, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2429. — ^[4e] R. Krämer, M. Maurus, R. Bergs, K. Polborn, K. Sünkel, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1969–1980.
- ^[5] H. Werner, T. Daniel, O. Nürnberg, W. Knaup, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 229.
- ^[6] W. S. Sheldrick, R. Exner, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *166*, 213; W. S. Sheldrick, R. Exner, *ibid.* **1990**, *175*, 261; W. S. Sheldrick, R. Exner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *386*, 375; W. S. Sheldrick, R. Exner, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *195*, 1; W. S. Sheldrick, S. Heeb, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 357; W. S. Sheldrick, S. Heeb, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *168*, 93.
- ^[7] W. Beck, R. Krämer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1467.
- ^[8] S. A. Frith, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 273.
- ^[9] H. Schmidbaur, I. Bach, D. L. Wilkinson, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1427; H. Schmidbaur, H. G. Classen, J. Helbig, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1090; vergleiche auch: H. Schmidbaur, I. Bach, J. Riede, G. Müller, J. Helbig, G. Hopf, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 867; **1988**, *121*, 795; H. Schmidbaur, I. Bach, D. L. Wilkinson, G. Müller, *ibid.* **1989**, *122*, 1427, 1439, 1445; H. Schmidbaur, P. Mikalcik, G. Müller, *ibid.* **1990**, *123*, 1599.
- ^[10] P. Seiler, M. Dobler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1974**, *30*, 2750.
- ^[11] G. Chessa, G. Marangoni, B. Pitteri, V. Bertolasi, G. Gilli, B. Ferretti, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *185*, 201.
- ^[12] G. Besenyei, E. Herdtweck, S. Holly, D. Männig, H. Nöth, L. I. Simandi, P. Viski, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3201.
- ^[13] ^[13a] J. M. O'Connor, R. Uhrhammer, A. L. Rheingold, D. L. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7633; J. M. O'Connor, R. Uhrhammer, A. L. Rheingold, D. L. Staley, R. K. Chadha, *ibid.* **1990**, *112*, 7585. — ^[13b] O. F. Schall, K. Robinson, J. L. Atwood, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5962.
- ^[14] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57463, der Autoren-Namen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[237/93]