

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, LXX^[1]

Synthese, Stereochemie und Reaktionen von Ruthenium(II) und Osmium(II)-Komplexen mit α -Aminocarboxylat-Liganden[☆]

Kay Severin, Karlheinz Sünkel^[2] und Wolfgang Beck*Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-80333 München

Eingegangen am 27. Oktober 1993

Key Words: Ruthenium complexes / Osmium complex / Hydrido complexes / α -Amino acids / Oxidative Addition

Metal Complexes of Biologically Important Ligands, LXX^[1]. – Synthesis, Stereochemistry and Reactions of Ruthenium(II) and Osmium(II) Complexes with α -Amino Carboxylates[☆]

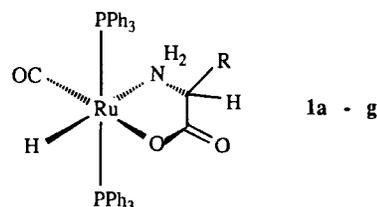
The reactions of $MHCl(CO)(PPh_3)_3$ with salts of α -amino acids give the hydrido-*N,O*-chelate complexes $MH(CO)(NH_2CHR-COO)(PPh_3)_2$ (**1a–g**; $M = Ru, Os$). Complexes **1a–c** can alternatively be prepared by oxidative addition of the appropriate α -amino acid to $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$. The crystal structure of **1b** has been determined by an X-ray structural analysis.

The leucinato compound **1c** is an effective catalyst for the decomposition of formic acid. In contrast, reactions of $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ with α -amino acids afford the chloro-*N,O*-chelate complexes $RuCl(CO)(NH_2CHR-COO)(PPh_3)_2$ **2a–h**. The decomposition reactions of **2c**, **2g** and **2h** have been investigated.

Chirale Hydridkomplexe spielen eine zentrale Rolle in verschiedenen Bereichen der homogenen enantioselektiven Katalyse. Der gebräuchlichste Zugang zu solchen Systemen ist die Verwendung von optisch aktiven Phosphanen. Der Einsatz von α -Aminosäuren als Liganden erscheint als reizvolle Alternative.

Im folgenden wird die Umsetzung von $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ mit verschiedenen α -Aminosäuren sowie α -Aminosäure-Anionen beschrieben, ebenso die Reaktion der homologen Osmiumverbindung $OsHCl(CO)(PPh_3)_3$ mit L-Phenylalaninat. Dabei entstehen Hydrido- bzw. Chloro-Komplexe mit *N,O*-Chelatliganden. Letztere können auch in nahezu quantitativer Ausbeute durch oxidative Addition von α -Aminosäuren an $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$ dargestellt werden. Andere phosphanhaltige Aminocarboxylat-Komplexe der Elemente Ruthenium und Osmium wurden von Sheldrick^[3] sowie Werner^[4] beschrieben. Roy et al. gelang kürzlich die Darstellung von kationischen Hydrido-Iridium(III)-Komplexen mit verschiedenen α -Aminocarboxylat-Liganden^[5].

plexe **1a–g**. Im Falle von L-Alanin (**1e**) und L-Valin (**1f**) wurden dabei die Silbersalze verwendet.



Verb.	α -Aminosäure	Metall
1a	L-Phenylalanin	Ru
1b	L-Prolin	Ru
1c	L-Leucin	Ru
1d	D,L-Allylglycin	Ru
1e	L-Alanin	Ru
1f	L-Valin	Ru
1g	L-Phenylalanin	Os

Ergebnisse und Diskussion

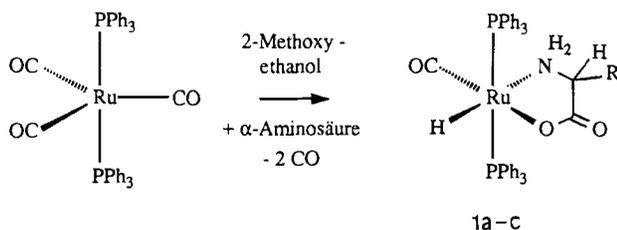
α -Aminocarboxylato-hydrido-Komplexe von Ruthenium(II) und Osmium(II)

In einer Reihe von Arbeiten wurden Substitutions-^[6] und Insertionsreaktionen^[7] von $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ untersucht. Die Verbindung gilt als einer der aktivsten Hydrierungskatalysatoren für Ketone und Aldehyde^[8]. Setzt man $MHCl(CO)(PPh_3)_3$ ($M = Ru, Os$) mit einer äquimolaren Menge von α -Aminosäure-Anionen in Dichlormethan um, so entstehen in sehr guten Ausbeuten die Hydrido-Kom-

Im IR-Spektrum findet man die für *N,O*-Chelate typischen Banden bei 3300–3100 [$\nu(NH)$] und ca. 1640 cm^{-1} [$\nu(COO)$]. Die ν -Metall-Hydrid-Bande bei ca. 1950 cm^{-1} (oft nur als Schulter zu erkennen) ist gegenüber der Ausgangsverbindung (2010 cm^{-1})^[9] deutlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die $\nu(CO)$ -Absorption liegt nahezu unverändert bei ca. 1920 cm^{-1} . Charakteristisch im ¹H-NMR-Spektrum sind die Hydrid-Signale bei $\delta = -10$. Diese erscheinen wegen der Kopplung zu zwei (nicht äquivalenten) Phosphorkernen als Doppeldublett oder Pseudotriplett. Die *trans*-Stellung der beiden Phosphan-Liganden

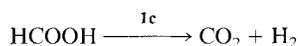
zeigt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum: man beobachtet ein A/B-System mit starkem Dacheffekt. Die Größenordnung der Kopplungskonstante (ca. 300 Hz) liegt in dem für *trans*-ständige Phosphan-Liganden zu erwartenden Bereich^[10]. Die *cis*-Stellung der Hydrid- und Carboxylat-Liganden ist für Verbindung **1b** durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. Eine analoge Stereochemie wird für die Verbindungen **1a** sowie **1c–g** angenommen.

Oxidative Additionen an Übergangsmetallkomplexe in niedrigen Oxidationsstufen gehören zu den klassischen Reaktionen in der metallorganischen Chemie. Additionen von α -Aminosäuren erscheinen wegen deren geringen Säurestärke vergleichsweise ungünstig. Dennoch gelang Roy auf diesem Weg die Darstellung der oben erwähnten Hydrido-Iridium(III)-Komplexe^[5]. Setzt man $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ mit einer äquimolaren Menge α -Aminosäure in siedendem 2-Methoxyethanol um, so entstehen in nahezu quantitativer Ausbeute die bereits beschriebenen Hydrido-Komplexe **1a–c**.



Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der spektroskopischen Daten (IR, ^1H -NMR, ^{31}P -NMR).

Ameisensäure ist eine mögliche Wasserstoffquelle bei katalytischen Hydrogen-Transfer-Reaktionen. Mit phosphanhaltigen Ruthenium(II)-Verbindungen können so Acetylene, Olefine und Ketone unter milden Bedingungen in guten Ausbeuten reduziert werden^[11]. Die meisten der verwendeten Komplexe sind gleichzeitig effektive Katalysatoren für die Zersetzung von Ameisensäure zu H_2 und CO_2 . Die dabei gefundene Aktivität ist ein Kriterium für die Brauchbarkeit als Katalysator bei Hydrogen-Transfer-Reaktionen^[12]. Die Leucinat-Verbindung **1c** wurde exemplarisch untersucht: gibt man **1c** in einer Konzentration von $8.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ zu konzentrierter Ameisensäure (99%) und erhitzt langsam, so kann bereits ab 40°C Gasentwicklung beobachtet werden [der CO_2 -Nachweis erfolgte mit gesättigter $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung]. Vergleichende quantitative Messungen bei 72°C ergeben für **1c** eine 2.5mal höhere Anfangsaktivität als für $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$.



Struktur **1b** im Kristall

Durch Koordination von Prolinat über das Stickstoffatom entsteht dort ein weiteres stereogenes Zentrum. Dessen Konfiguration ist jedoch durch die des α -C-Atoms festgelegt ($S_C S_N$): der Pyrrolidin- und der Chelat-Fünfring besitzen *cis*-Konfiguration. Dieses Ergebnis wird durch Strukturbestimmungen anderer L-Prolinato-Komplexe gestützt: auch dort findet sich ausschließlich die Konfiguration

$S_C S_N$ ^[13]. Der geringe Platzbedarf des (nicht lokalisierten) hydridischen H-Atoms bewirkt eine Verzerrung der Oktaedergeometrie. So beträgt der Phosphor-Ruthenium-Phosphor-Winkel lediglich 168.7° . Die Position des Wasser-O-Atoms (in Abb. 1 nicht eingezeichnet) läßt auf eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Wasser-H-Atom und dem nicht koordinierenden O-Atom der Carboxylatgruppe schließen.

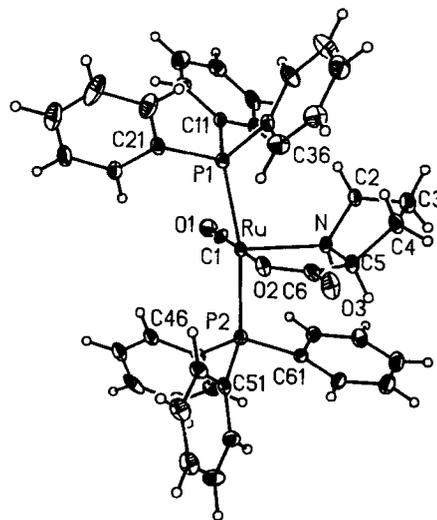
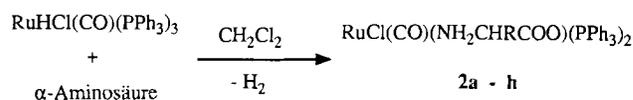


Abb. 1. Struktur von **1b** im Kristall: Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [$^\circ$]: Ru–N 225.9(5), Ru–O 211.4(4), Ru–C1 181.3(6), O2–C6 126.7(9), O3–C6 124.9(8); P1–Ru–P2 168.7(1), C1–Ru–O2 178.5(3), C1–Ru–N 104.3(3), N–Ru–O2 77.2(2)

Umsetzung von $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ mit α -Aminosäuren

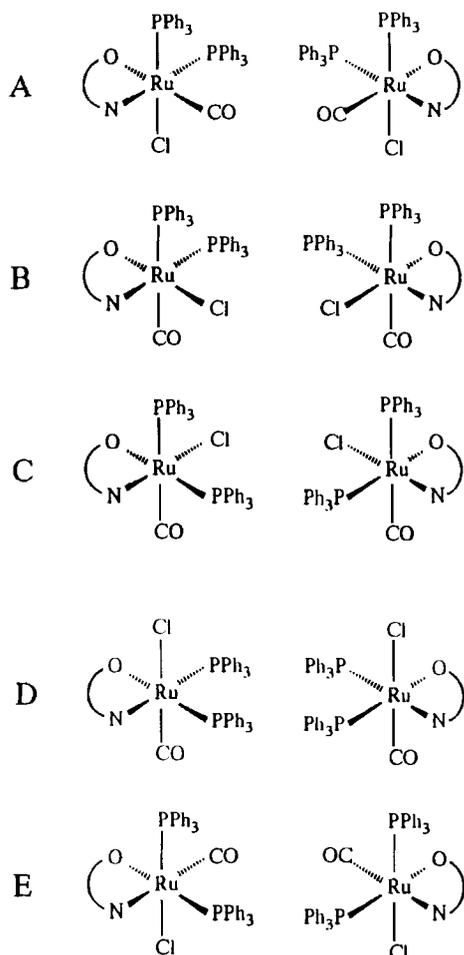
Organische Säuren^[6a,b] oder Acetylaceton^[6c] setzen sich mit $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ in siedendem 2-Methoxyethanol zu Carboxylato-Komplexen des Typs $\text{RuCl}(\text{CO})(\text{RCOO})(\text{PPh}_3)_2$ bzw. β -Diketonato-Komplexen des Typs $\text{RuCl}(\text{CO})(\text{RCOCHCOR}')(\text{PPh}_3)_2$ um. Die beiden Triphenylphosphan-Liganden stehen in diesen Verbindungen jeweils *trans*. Unter den gleichen Bedingungen liefern α -Aminosäuren keine definierten Produkte (vgl. unten). Bei milderen Bedingungen (48 bzw. 72 h Rückfluß in Dichlormethan) entstehen dagegen in sehr guten Ausbeuten die Verbindungen **2a–h**.



Verb.	α -Aminosäure	Verb.	α -Aminosäure
2a	Glycin	2e	L-Isoleucin
2b	L-Valin	2f	L-Phenylglycin
2c	L-Alanin	2g	L-Phenylalanin
2d	L-Leucin	2h	L-Prolin

In den IR-Spektren von **2a–h** ist keine $\nu(\text{RuH})$ -Schwingung zu beobachten; bei 300 cm^{-1} ist jedoch die schwache Bande der RuCl -Streckschwingung zu erkennen. Das *N,O*-

Chelat sowie der Carbonyl-Ligand absorbieren bei den zu erwartenden Wellenzahlen. Die ^{31}P -NMR-Spektren von **2a–h** zeigen alle ein A/B-System für zwei nicht äquivalente Kerne. Die Kopplungskonstanten liegen in dem für *cis*-ständige Phosphangruppen typischen Bereich von 30 Hz. Mit *cis*-ständigen Phosphan-Liganden sind prinzipiell die Stereoisomere A–E möglich^[14].



Die Verbindungen **2b–h** zeigen in allen NMR-Spektren einen doppelten Signalsatz, der Glycinat-Komplex **2a** einen einfachen Signalsatz. Dies weist darauf hin, daß jeweils lediglich eines der aufgeführten Diastereomerenpaare (im Fall von **2a** Enantiomerenpaar) vorliegt.

Weitergehende einschränkende Aussagen bezüglich der Stereochemie können aufgrund der ^{13}C -NMR-Spektren gemacht werden: in gut aufgelösten Spektren ist die Kopplung der Phosphorkerne zum Carbonyl- und zum Carboxyl-C-Atom zu erkennen. Die CO-Signale erscheinen als Pseudotriplett oder Doppeldublett, die COO-Signale als Dublett (Abb. 2).

Dieses Kopplungsmuster läßt sich mit folgender Anordnung verstehen: CO steht *cis* zu beiden Phosphan-Liganden, COO steht *trans* zum einen, *cis* zum anderen Phosphan-Liganden. Die Isomerenpaare A, B und C sind mit den spektroskopischen Daten nicht vereinbar. Eine Entscheidung zwischen den Paaren **D** und **E** kann aufgrund der experimentellen Daten nicht getroffen werden. Bei der

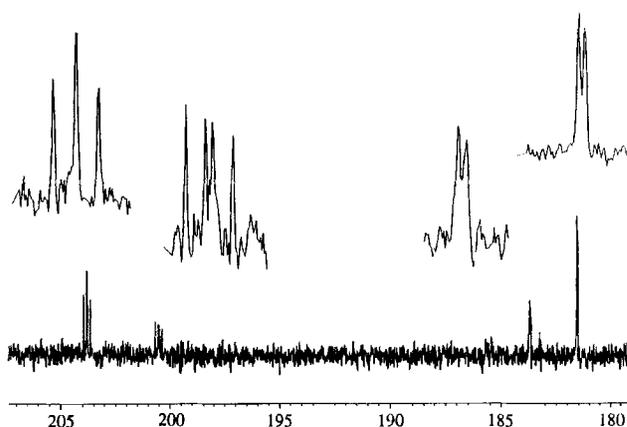
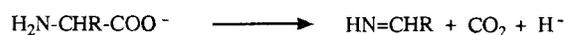
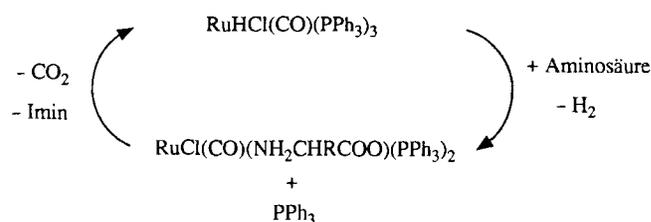


Abb. 2. Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **2h** (in CDCl_3)

L-Valinat-Verbindung **2c** und der L-Isoleucinat-Verbindung **2e** treten neben den beiden Hauptisomeren noch zwei weitere Isomere auf, deren prozentualer Anteil unter 20% liegt. Die Kopplungskonstante von ca. 30 Hz spricht auch für eine *cis*-Anordnung der Phosphan-Liganden. Für diese Isomere sind daher wieder die Geometrien A–E möglich. Welches der Isomerenpaare hier als Nebenprodukt auftritt, kann durch die vorliegenden experimentellen Daten jedoch nicht geklärt werden.

Zersetzung der Aminosäurekomplexe **2c**, **2g** und **2h**

Erhitzt man eine Lösung von äquimolarer Mengen des L-Prolinat-Komplexes **2h** oder des L-Phenylalaninat-Komplexes **2g** und Triphenylphosphan in 2-Methoxyethanol auf 130°C , so beobachtet man nach ca. 45 min einen gelblich-weißen Niederschlag. Arbeitet man nach 3 h (unter Rückfluß) auf, so erhält man analytisch und spektroskopisch reines $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. Im Falle der Verbindung **2h** wurde dies mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt: bereits nach 10 min sind die Signale von $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ zu erkennen. Nach 1 h sind nur noch Spuren von **2h** vorhanden. Die L-Valinat-Verbindung **2b** zeigt ein analoges Verhalten. Ein erster Niederschlag ist hier aber erst nach ca. 2.5 h zu beobachten. Insgesamt handelt es sich also um eine katalytische Zersetzung von α -Aminosäuren.



Der Zerfall der Verbindungen **2c**, **2g** und **2h** erfolgt vermutlich unter Decarboxylierung. Es ist bekannt, daß bei der Oxidation von α -Aminosäuren Übergangsmetall-unterstützte Decarboxylierungen auftreten können^[15]. Die entstehenden Imine oder Aldehyde (Hydrolyseprodukt) gehen

eine Reihe von Folgereaktionen ein^[16], so daß lediglich ein Produktgemisch isoliert werden konnte.

Für die großzügige Förderung danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* (Doktoranden-Stipendium an K.S.), der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Wacker-Chemie, München*, sowie der *Degussa AG* (Edelmetallspende).

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden^[17] getrocknet, gereinigt und unter Argon aufbewahrt. Alle Produkte wurden mindestens 5 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

Die Ausgangskomplexe $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ^[9], $\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ^[18] sowie die Silbersalze der α -Aminosäuren^[19] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Bis auf Allylglycin (Racemat) wurden alle α -Aminosäuren in der L-Form eingesetzt. NaOMe- und KOH-Lösungen wurden durch Auflösen der Alkalimetalle oder von trockenem KOH in Methanol erhalten und deren Konzentration durch Titration bestimmt. – NMR: Jeol EX-400 und GSX-270. Als Standard dienten TMS oder Lösungsmittelsignale. Die Angabe der NMR-Daten von den Verbindungen **2a–h** beschränkt sich auf die beiden Hauptisomere (A und B). Dem Isomer mit der Kennzeichnung „A“ wurden die Signale mit der jeweils stärkeren Intensität zugeordnet. Die ¹³C-NMR-Signale der Carbonyl-Liganden konnten in einigen Fällen nicht beobachtet werden. – IR: Perkin-Elmer 841 und Nicolet 520 FT.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Verbindungen 1a–d: Die Salze der α -Aminosäuren werden in Methanol mit Hilfe einer äquivalenten Menge methanolischer NaOMe- oder KOH-Lösung hergestellt. Ein Basenüberschuß ist zu vermeiden. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Die farblosen Kristalle werden i. Vak. getrocknet. Eine Suspension aus 0,22 mmol der entsprechenden Aminosäure-Anionen und 190 mg (0,2 mmol) $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ wird 24 h unter Rückfluß erhitzt und dann durch Zentrifugieren vom entstandenen Niederschlag (NaCl bzw. KCl) abgetrennt. Die so erhaltenen Lösungen werden i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Das Produkt erhält man durch Fällen mit ca. 25 ml Hexan. Der Niederschlag wird isoliert und zweimal mit 20 ml Hexan gewaschen. Einkristalle können durch Übersichten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung mit Hexan erhalten werden. Die schwach gelben bis grüngelben feinkristallinen Verbindungen sind einige h an Luft stabil, unlöslich in Wasser, gut löslich in Dichlormethan und Chloroform und schwerlöslich in Hexan und Pentan. In Chloroform tritt nach einigen h Zersetzung ein.

$\text{RuH}(\text{CO})[\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{COO}](\text{PPh}_3)_2$ (**1a**): Ausb. 65%, Schmp. 194–196°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3276 \text{ cm}^{-1}$ m, 3143 w (NH), 1954 m (RuH), 1918 s (CO), 1642 s (COO). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl_3): $\delta = -10.54$ (t, ²J = 21 Hz, 1H, RuH), 1.11 (dd, ²J = 15, ³J = 12 Hz, 1H, CHCH_2Ph), 1.26 (m, 1H, NH), 1.99 (m, 1H, NH), 1.88 (m, 1H, CHCH_2Ph), 2.95 (dd, ²J = 15, ³J = 3 Hz, 1H, CHCH_2Ph), 6.36 (m, 2H, CH_2Ph), 7.13–7.80 (m, 33H, CH_2Ph und PPh_3). – ³¹P-NMR (109.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 40.17$ und 45.57 (d, ²J = 303 Hz). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 40.55$ (CHCH_2), 55.14 (CHCH_2), 126.38–138.55 (Ph und PPh_3), 177.91 (COO), 204.88 (CO). – $\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Ru}$ (818.9): ber. C 67.47, H 5.05, N 1.71; gef. C 67.00, H 5.22, N 2.05.

$\text{RuH}(\text{CO})[\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCOO}](\text{PPh}_3)_2$ (**1b**): Ausb. 74%, Schmp. 170–173°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3302 \text{ cm}^{-1}$ m, 3230 m (NH), 1987 m (RuH), 1927 s (CO), 1636 s (COO). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -11.17$ (dd, ²J = 21, ²J = 24 Hz, 1H, RuH), 0.92,

1.25, 1.60, 2.24, 2.40, 2.74 und 2.91 (m, 8H, CH_2 , CH und NH), 7.13–7.76 (m, 30H, PPh_3). – ³¹P-NMR (109.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 37.51$ und 44.17 (d, ²J = 306 Hz). – ¹³C-NMR (67.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.26$, 28.83 und 54.91 (CH_2), 60.97 (CH), 127.61–137.34 (m, PPh_3), 181.43 (COO). – $\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Ru} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (786.8): ber. C 64.11, H 5.11, N 1.82; gef. C 64.08, H 5.48, N 1.98.

$\text{RuH}(\text{CO})[\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{COO}](\text{PPh}_3)_2$ (**1c**): Ausb. 80%, Schmp. 173–175°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3282 \text{ cm}^{-1}$ m, 3242 m (NH), 1920 s (CO), 1637 s (COO). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -10.36$ (t, ²J = 21 Hz, 1H, RuH), 0.23 (d, ²J = 7 Hz, 3H, CH_3), 0.54 (d, ²J = 7 Hz, 3H, CH_3), 0.74 [m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und CH_2], 1.32 (m, 1H, CH_2), 1.46 (m, 1H, NH), 1.69 (m, 1H, NH_2CH), 2.26 (m, 1H, NH), 7.17–7.74 (m, 30H, PPh_3). – ³¹P-NMR (109.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 40.82$ und 44.41 (d, ²J = 306 Hz). – ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.01$ (CH_3), 23.36 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 24.66 (CH_3), 42.80 (CH_2), 51.14 (NH_2CH), 128.44–137.24 (m, PPh_3), 179.59 (COO), 204.6 (CO). – $\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Ru}$ (784.8): ber. C 65.81, H 5.52, N 1.78; gef. C 66.29, H 5.56, N 2.01.

$\text{RuH}(\text{CO})[\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{COO}](\text{PPh}_3)_2$ (**1d**): Ausb. 73%, Schmp. 162–164°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3333 \text{ cm}^{-1}$ m, 3243 w (NH), 1920 s (CO), 1645 s (COO). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -10.33$ (t, ²J = 21 Hz, 1H, RuH), 0.71 (m, 1H, CH_2), 1.46 (m, 1H, NH), 1.65 (m, 1H, CH_2), 2.20 (m, 1H, NH), 2.42 (m, 1H, NH_2CH), 4.51 (d, ³J = 17 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CHH trans}$), 4.81 (d, ³J = 10 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CHH cis}$), 4.95 (m, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.79–7.85 (m, 30H, PPh_3). – ³¹P-NMR (109.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 40.66$ und 45.37 (d, ²J = 304 Hz). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl_3): 38.94 (CH_2), 52.71 (NH_2CH), 117.27 (Olefin), 127.92–135.25 (m, PPh_3 und Olefin), 177.63 (COO), 204.78 (CO). – $\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Ru}$ (768.8): ber. C 65.62, H 5.11, N 1.82; gef. C 64.78, H 5.22, N 1.98.

$\text{RuH}(\text{CO})[\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}](\text{PPh}_3)_2$ (**1e**): Eine Suspension von 190 mg (0,20 mmol) $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ und 39 mg (0,20 mmol) $\text{Ag}[\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}]$ in 15 ml Dichlormethan wird 6 h bei Raumtemp. gerührt. Die durch Zentrifugieren vom Niederschlag befreite hellgrüne Lösung wird auf 2 ml eingengt und das Produkt mit 20 ml Hexan gefällt. Waschen mit 3 ml Methanol, zweimal mit je 20 ml Hexan und anschließendes Umkristallisieren aus Dichlormethan/Pentan ergibt blaßgrüne Kristalle, die ein Äquivalent Dichlormethan enthalten. Löslichkeit und Stabilität analog **1a–d**. Ausb. 78%, Schmp. 178–180°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3335 \text{ cm}^{-1}$ m, 3283 w (NH), 1919 s (CO), 1633 s (COO). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -10.47$ (t, ²J = 21 Hz, 1H, RuH), 0.35 (d, ³J = 7 Hz, 3H, CH_3), 1.48 (m, 1H, NH), 1.77 (m, 1H, CH), 2.21 (m, 1H, NH), 6.99–7.75 (m, 30H, PPh_3). – ³¹P-NMR (109.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 41.45$ und 45.48 (d, ²J = 309 Hz). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.55$ (CH_3), 48.97 (CH), 127.26–135.91 (m, PPh_3), 179.11 (COO), 204.60 (t, ²J = 15 Hz, CO). – $\text{C}_{40}\text{H}_{37}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Ru} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (827.7): ber. C 59.50, H 4.75, N 1.69; gef. C 59.74, H 4.69, N 1.61.

$\text{RuH}(\text{CO})[\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{COO}](\text{PPh}_3)_2$ (**1f**): Darstellung und Eigenschaften entsprechend **1e**. Kristalle enthalten ein Äquivalent Dichlormethan. Ausb. 75%, Schmp. 176–178°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3342 \text{ cm}^{-1}$ m, 3283 w (NH), 1919 s (CO), 1633 s (COO). – ¹H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -10.68$ (t, ²J = 22 Hz, 1H, RuH), -0.19 (d, ³J = 7 Hz, 3H, CH_3), 0.20 (d, ³J = 7 Hz, 3H, CH_3), 1.67, 1.80 und 2.00 [m, 4H, NH_2 , NH_2CH und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. – ³¹P-NMR (109.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 39.90$ und 43.83 (d, ²J = 309 Hz). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 14.51$ (CH_3), 19.23 (CH_3), 29.27 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 60.10 (NH_2CH), 128.74–135.09 (m, PPh_3), 177.01 (COO), 204.74 (t, ²J = 16 Hz).

– $C_{42}H_{41}NO_3P_2Ru \cdot CH_2Cl_2$ (855.7): ber. C 60.35, H 5.07, N 1.64; gef. C 59.95, H 4.88, N 1.42.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Verbindungen 2a–i: Eine Suspension von 190 mg (0.20 mmol) $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ und 0.22 mmol α -Aminosäure in 15 ml Dichlormethan wird 48 h (im Falle von Glycin und Alanin 72 h) unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird durch Zentrifugieren vom Niederschlag befreit und bis zur beginnenden Kristallisation i. Vak. eingengt. Das hellgelbe bis orangefarbene Produkt erhält man durch Fällen mit ca. 25 ml Hexan. Der Niederschlag wird zweimal mit 20 ml Hexan gewaschen und anschließend aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert. Die Substanzen sind im festen Zustand luftstabil, unlöslich in Wasser, gut löslich in Dichlormethan und Chloroform und unlöslich in Pentan und Hexan.

$RuCl(CO)(NH_2CH_2COO)(PPh_3)_2$ (**2a**): Ausb. 80%, Schmp. 194–196°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3334\text{ cm}^{-1}$ (NH), 1954 s (CO), 1650 s (COO), 277 w (RuCl). – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.86$ (m, CH), 2.13 (m, NH), 3.25 (m, CH), 4.00 (m, NH). – ^{31}P -NMR (109.4 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 37.58$ und 41.35 (d, $^2J = 28$ Hz). – ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 41.18$ (CH_2), 126.36–134.90 (m, PPh_3), 178.27 (d, $^3J = 5$ Hz, COO). – $C_{39}H_{34}ClNO_3P_2Ru$ (763.2): ber. C 61.38, H 4.50, N 1.84; gef. C 60.48, H 4.67, N 1.83.

$RuCl(CO)[NH_2CH(CH(CH_3)_2)COO](PPh_3)_2$ (**2b**): Ausb. 83%, Schmp. 156–159°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3328\text{ cm}^{-1}$ (NH), 1961 s (CO), 1654 s (COO), 277 w (RuCl). – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.12$ (d, $^3J = 7$ Hz, CH_3 , **B**), 0.40 (d, $^3J = 7$ Hz, CH_3 , **A**), 0.67 (d, $^3J = 7$ Hz, CH_3 , **B**), 0.87 (d, $^3J = 7$ Hz, CH_3 , **A**), 1.60 (m, $CHCH_3$, **A + B**), 1.88 (m, NH_2CH , **A**), 2.09 (m, NH, **A**), 2.29 (m, NH_2CH und NH, **B**), 3.80 (m, NH, **B**), 4.17 (m, NH, **A**), 7.08–7.56 (m, PPh_3 , **A + B**). – ^{31}P -NMR (109.4 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 34.18$ und 41.92 (d, $^2J = 28$ Hz, **A**), 33.32 und 39.70 (d, $^2J = 27$ Hz, **B**). – ^{13}C -NMR (100.5 MHz): $\delta = 16.00$ (CH_3 , **B**), 16.61 (CH_3 , **A**), 19.31 (CH_3 , **A**), 19.58 (CH_3 , **B**), 29.25 [$CH(CH_3)_2$, **A**], 29.65 [$CH(CH_3)_2$, **B**], 59.57 (NH_2CH , **A**), 60.32 (NH_2CH , **B**), 127.72–134.90 (m, PPh_3 , **A + B**), 178.89 (COO, **A**), 180.00 (COO, **B**). – $C_{42}H_{40}ClNO_3P_2Ru$ (793.2): ber. C 62.65, H 5.01, N 1.74; gef. C 61.77, H 5.05, N 1.64.

$RuCl(CO)[NH_2CH(CH_3)COO](PPh_3)_2$ (**2c**): Ausb. 69%, Schmp. 159–161°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3270\text{ cm}^{-1}$ (NH), 1954 s (CO), 1650 s (COO), 297 w (RuCl). – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.63$ (d, $^3J = 7$ Hz, CH_3 , **B**), 1.32 (d, $^3J = 7$ Hz, CH_3 , **A**), 1.79 (m, NH, **B**), 2.53 (m, NH, **A**), 3.81 (m, CH, **A**), 3.92 (m, CH, **B** und NH, **A + B**), 7.13–7.39 (m, PPh_3 , **A + B**). – ^{31}P -NMR (109.4 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 35.94$ und 42.17 (d, $^2J = 28$ Hz, **A**), 35.72 und 42.46 (d, $^2J = 28$ Hz, **B**). – ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 19.01$ (CH_3 , **B**), 21.59 (CH_3 , **A**), 49.70 (CH, **A**), 49.75 (CH, **B**), 126.66–134.90 (m, PPh_3 , **A + B**), 180.50 (d, $^3J = 5$ Hz, COO, **B**), 180.95 (d, $^3J = 5$ Hz, COO, **A**), 202.51 (CO, **A**). – $C_{40}H_{36}ClNO_3P_2Ru$ (777.2): ber. C 61.82, H 4.70, N 1.80; gef. C 60.87, H 5.02, N 1.96.

$RuCl(CO)[NH_2CH(CH_2CH(CH_3)_2)COO](PPh_3)_2$ (**2d**): Ausb. 79%, Schmp. 139–144°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3334\text{ cm}^{-1}$ (NH), 1958 s (CO), 1647 s (COO), 274 w (RuCl). – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.46$ (d, $^3J = 6$ Hz, CH_3 , **A**), 0.69 (d, $^3J = 6$ Hz, CH_3 , **B**), 0.74 (d, $^3J = 6$ Hz, CH_3 , **B**), 0.79 (d, $^3J = 6$ Hz, CH_3 , **A**), 0.88, 1.26–1.33, 1.58–1.67, 1.81–1.87, 2.01, 2.50, 3.68 und 3.88 (m, CH, CH_2 und NH, **A + B**), 7.06–7.57 (m, PPh_3 , **A + B**). – ^{31}P -NMR (109.4 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 35.63$ und 42.11 (d, $^2J = 28$ Hz, **A**), 35.47 und 42.46 (d, $^2J = 29$ Hz, **B**). – ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 20.37$, 20.43, 22.34, 23.48, 24.67 und 24.76 [$CH(CH_3)_2$, CH_3 , **A + B**], 42.15 (CH_2 , **B**), 43.91 (CH_2 , **A**), 52.14

(NH_2CH , **A**), 52.26 (NH_2CH , **B**), 127.97–134.85 (m, PPh_3 , **A + B**), 181.03 (d, $^3J = 4$ Hz, COO, **B**), 181.27 (d, $^3J = 5$ Hz, COO, **A**), 202.52 (CO, **B**), 202.57 (CO, **A**). – $C_{43}H_{42}ClNO_3P_2Ru$ (819.3): ber. C 63.04, H 5.17, N 1.71; gef. C 62.49, H 5.40, N 1.73.

$RuCl(CO)[NH_2CH(CH(CH_3)CH_2CH_3)COO](PPh_3)_2$ (**2e**): ^{13}C -NMR-Signale konnten nur für das Hauptisomer beobachtet werden. Ausb. 90%, Schmp. 158–160°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3328\text{ cm}^{-1}$ (NH), 1959 s (CO), 1652 s (COO), 279 w (RuCl). – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.39$ (d, $^3J = 7$ Hz, $CHCH_3$, **A**), 0.59–0.66 (m, $CHCH_3$ und CH_2CH_3 , **B**), 0.85 (t, $^3J = 7$ Hz, CH_2CH_3 , **A**), 0.96, 1.54 und 1.90–2.05 (m, CH und CH_2 , **A + B**), 2.16 (m, NH, **A**), 2.57 (m, NH, **B**), 2.79 (m, NH, **B**), 4.15 (m, NH, **A**), 7.08–7.68 (m, PPh_3 , **A + B**). – ^{31}P -NMR (109.4 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 34.08$ und 41.67 (d, $^2J = 27$ Hz, **A**), 33.26 und 39.95 (d, $^2J = 27$ Hz). – ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 13.15$ (CH_3), 16.79 (CH_3), 24.79 (CH_2), 37.16 [$CH(CH_3)$], 60.83 (NH_2CH), 128.62–135.43 (m, PPh_3), 179.77 (COO). – $C_{43}H_{42}ClNO_3P_2Ru$ (819.3): ber. C 63.04, H 5.17, N 1.71; gef. C 62.72, H 5.23, N 1.57.

$RuCl(CO)(NH_2CHPhCOO)(PPh_3)_2$ (**2f**): ^{13}C -NMR-Signale konnten nur für das Hauptisomer beobachtet werden. Ausb. 87%, Schmp. 171–173°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3322\text{ cm}^{-1}$ (NH), 1959 s (CO), 1659 s (COO), 280 w (RuCl). – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2.27$ (m, NH, **B**), 2.67 (m, CH, **A + B**), 2.77 (m, NH, **A**), 4.23 (m, NH, **B**), 4.77 (m, NH, **A**), 6.69 und 7.09–7.57 (m, Ph + PPh_3 , **A + B**). – ^{31}P -NMR (109.4 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 35.23$ und 42.23 (d, $^2J = 28$ Hz, **A**), 34.25 und 41.80 (d, $^2J = 28$ Hz, **B**). – ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 57.00$ (CH), 126.25–133.14 (m, PPh_3), 176.53 (COO). – $C_{45}H_{39}ClNO_3P_2Ru$ (839.2): ber. C 64.40, H 4.56, N 1.67; gef. C 63.80, H 4.78, N 1.32.

$RuCl(CO)[NH_2CH(CH_2Ph)COO](PPh_3)_2$ (**2g**): Ausb. 88%, Schmp. 157–160°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3270\text{ cm}^{-1}$ (NH), 1957 s (CO), 1652 s (COO), 300 w (RuCl). – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.39$ –1.46 (m, CH_2 , **B**), 1.69–1.81 (m, CH, **A + B** und NH, **B**), 2.18 (m, NH, **A**), 2.71–2.78 (m, CH_2 , **A**), 3.32–3.36 (m, CH_2 , **B**), 3.45–3.49 (m, CH_2 , **A**), 3.88 (m, NH, **A**), 4.10 (m, NH, **B**), 6.75, 6.88 und 7.13–7.55 (m, Ph + PPh_3 , **A + B**). – ^{31}P -NMR (109.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 35.94$ und 41.64 (d, $^2J = 28$ Hz, **A**), 35.62 und 42.05 (d, $^2J = 28$ Hz, **B**). – ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 40.89$ (CH_2 , **A + B**), 55.11 (CH, **A**), 56.13 (CH, **B**), 125.98–138.73 (m, Ph und PPh_3 , **A + B**), 179.78 (d, $^3J = 5$ Hz, COO, **A**), δ (COO) von **B** nicht beobachtet. – $C_{46}H_{40}ClNO_3P_2Ru$ (853.3): ber. C 64.75, H 4.73, N 1.64; gef. C 63.94, H 5.08, N 1.48.

$RuCl(CO)(\overline{NHCH_2CH_2CH_2CHCOO})(PPh_3)_2$ (**2h**): Ausb. 85%, Schmp. 180–184°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3309\text{ cm}^{-1}$ (NH), 1947 s (CO), 1648 s (COO), 302 w (RuCl). – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.30$, 1.82–2.40 und 2.85 (m, CH_2 , **A + B**), 3.06 (m, NH, **B**), 3.32 (m, NH, **A**), 4.12–4.23 (m, CH, **A + B**), 7.15–7.55 (m, PPh_3 , **A + B**). – ^{31}P -NMR (109.4 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 35.06$ und 41.50 (d, $^2J = 27$ Hz, **A**), 34.16 und 42.03 (d, $^2J = 26$ Hz). – ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 27.96$, 30.30 und 51.65 (CH_2 , **A**), 27.10, 28.97 und 54.94 (CH_2 , **B**), 62.54 (CH, **B**), 62.72 (CH, **A**), 127.97–135.40 (m, PPh_3 , **A + B**), 181.57 (d, $^3J = 4$ Hz, **A**), 183.70 (d, $^3J = 5$ Hz, **B**), 200.50 (dd, $^2J = 14$, $^2J' = 18$ Hz, **B**), 203.75 (t, $^2J = 15$ Hz, **A**). – $C_{42}H_{38}ClNO_3P_2Ru$ (803.2): ber. C 62.80, H 4.77, N 1.74; gef. C 61.81, H 5.13, N 1.71.

Zersetzung von 2g und 2h zu $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$: Eine Mischung aus 0.2 mmol des entsprechenden Aminosäurekomplexes, 0.22 mmol PPh_3 und 5 ml 2-Methoxyethanol wird auf 130°C erhitzt. Dabei entsteht eine orangefarbene Lösung. Nach 3 h wird auf Raumtemp. abgekühlt, i. Vak. auf ca. 1 ml eingengt und das Produkt mit 20 ml Ether gefällt. Zweimaliges Waschen mit 10 ml Ether

ergibt analytisch und spektroskopisch reines $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ mit 80% Ausbeute.

Röntgenstrukturanalyse von 1b: $\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Ru} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M = 786.8$, Kristallgröße $0.63 \times 0.63 \times 0.23$ mm, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12$, $a = 945.5(6)$, $b = 1576.2(8)$, $c = 2490.0(11)$ pm, $V = 3.711(3)$ nm³, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.539$ mm⁻¹, $d_{\text{ber.}} = 1.405$ g/cm⁻¹. Datensammlung: Diffraktometer Syntex R3, 291 K, Monochromator Graphit, Meßbereich $4^\circ \leq 2\Theta \leq 20^\circ$: $\pm h$, $\pm k$, $\pm l$; $20^\circ \leq 2\Theta \leq 50^\circ$: $+h$, $+k$, $+l$; 8678 gemessene Reflexe, 6577 unabhängige Reflexe, 4854 beobachtete Reflexe, Absorptionskorrektur semiempirisch, min/max Transmission 0.2806/0.3330, Lösung und Verfeinerung: SHELXTL PLUS, 451 Parameter, H-Atome geometrisch positioniert, alle Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert, max/min. Restelektronendichte $0.72/-1.64$ 10⁻⁶ e/pm³, $R = 5.02$, $R_w = 5.19$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57873, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Anmerkung zur Struktur von 1b: Da eine L-Aminosäure eingesetzt wurde und normalerweise bei diesen Reaktionen keine Konfigurationsumkehr beobachtet wird, wurde die S-Konfiguration ohne weitere Überprüfung in die Verfeinerung eingesetzt (durch Invertierung der ursprünglichen bei der Strukturlösung erhaltenen R-Konfiguration). Die aus 20 Reflexen ($20^\circ < 2\Theta < 30^\circ$) erhaltene Einheitszelle ergab einen Winkel von $89.987(39)$, $90.005(42)$ und $89.973(46)^\circ$. Da Axialphotos keine eindeutigen Aussagen erlauben, ob es sich nun wirklich um eine orthorhombische Zelle handelt oder nur um eine monokline mit $\beta \approx 90^\circ$, wurde die ganze Ewaldkugel im Bereich $4^\circ \leq 2\Theta \leq 20^\circ$ abgetastet. Nachdem die orthorhombische Zelle und die chirale Raumgruppe bestätigt waren, wurde (auch aus Zeitgründen) nur noch die erforderliche Anzahl der symmetrieunabhängigen Intensitäten gesammelt.

* Herrn Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] LXIX. Mitteilung: R. Lampeka, R. Bergs, R. Krämer, K. Polborn, W. Beck, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

[2] Röntgenstrukturanalyse.

[3] [3a] W. S. Sheldrick, R. Exner, *Inorg. Chem. Acta* **1989**, *166*, 213–219. – [3b] W. S. Sheldrick, R. Exner, *J. Organomet. Chem.*

1990, *386*, 375–387. – [3c] W. S. Sheldrick, R. Exner, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *175*, 261–268.

[4] H. Werner, T. Daniel, O. Nürnberg, W. Knaub, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 229–235.

[5] Ch. P. Roy, J. S. Merola, 204th ACS National Meeting, Washington, DC, August 23–28, **1992**, Abstract Nr. 193.

[6] Einige Beispiele für Substitutionsreaktionen: [6a] S. D. Robinson, M. F. Uttley, *J. Chem. Soc. (A)* **1973**, 1912–1920. – [6b] S. D. Robinson, M. F. Uttley, *J. Chem. Soc. (A)* **1975**, 370–377.

– [6c] K. Natarajan, U. Agarwala, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1978**, *14*, 7–10. – [6d] N. S. Sun, S. J. Simpson, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *434*, 341–349. – [6e] K. Joseph, S. Gopinathan, C. Gopinathan, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1984**, *14*, 1005–1012.

[7] Einige Beispiele für Insertionsreaktionen: [7a] K. Hiraki, Y. Sasaki, T. Kitamura, *Chem. Lett.* **1980**, 449–452. – [7b] K. Hiraki, R. Katayama, K. Yamaguchi, S. Honda, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *59*, 11–13. – [7c] S. D. Robinson, A. Sahajpal, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2718–2722. – [7d] S. S. Deshpande, S. Gopinathan, C. Gopinathan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 265–270.

[8] R. A. Sanchez-Delgado, N. Valencia, R. Marquez-Silva, A. Andriollo, M. Medina, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1106–1111.

[9] J. J. Levison, S. D. Robinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 2947–2955.

[10] N. W. Alcock, I. D. Burns, K. S. Claire, A. F. Hill, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4606–4610.

[11] [11a] Y. Watanabe, T. Ohta, Y. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2441–2444. – [11b] M. E. Vol'pin, V. P. Kulkolev, V. O. Chernyshev, I. S. Kolomnikov, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *46*, 4435–4438.

[12] [12a] R. S. Coffey, *Chem. Commun.* **1967**, 923–924. – [12b] H. Brunner, M. Kunz, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2868–2873.

[13] [13a] R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 767–778. – [13b] H. C. Freeman, I. E. Maxwell, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 649–655. – [13c] M. Ito, F. Marumo, Y. Saito, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1971**, *27*, 1062–1066.

[14] K. F. Purcell, J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, W. B. Saunders Company, Philadelphia, **1977**, S. 635.

[15] [15a] B. Wagner, U. Taubald, W. Beck, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1031–1034. – [15b] T. G. Clarke, N. A. Hampson, J. B. Lee, J. R. Morley, B. Scanlon, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 815–817. – [15c] Y. Zelechonok, R. B. Solveman, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5787–5789.

[16] [16a] H. Horino, T. Ito, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1978**, 17–20. – [16b] D. W. Fuhlhage, L. A. Vander Werft, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6249–6254. – [16c] I. S. Kolomnikov, V. P. Kulkolev, M. E. Vol'pin, *Russian Chem. Rev.* **1974**, *43*, 399–413.

[17] *Trocknen im Labor*, Broschüre aus der Reihe *Reagenzien* der Firma E. Merck, Darmstadt.

[18] N. Ahmad, S. D. Robinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1972**, 843–847.

[19] Y. Nakagawara, K. Kitukawa, M. Takagi, T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2748–2750.

[358/93]