

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden LXXVI. Halbsandwichkomplexe von Cobalt(III), Iridium(III) und Ruthenium(II) mit Amiden von 2-Hydroxyiminocarbonsäuren ^{*}

Rostislav Lampeka ^a, Ralph Bergs ^c, Rocío Fernández de Bobadilla ^b, Kurt Polborn ^{c,1},
Shahram Mihan ^{c,1}, Wolfgang Beck ^{c,*}

^a Department of Chemistry, Kiev University, Gluschkova str. 6, 252127 Kiev, Ukraine

^b Grupo de Química Organometálica, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Murcia, Aptdo. 4021, Murcia 30071, Spain

^c Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, Meiserstr. 1, 80333 München, Deutschland

Eingegangen am 1. September 1994

Abstract

The reactions of $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$, $[(p\text{-cymene})\text{RuCl}_2]_2$ or $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ with the amide of 2-hydroxyiminopropionic acid and with *N*-(2-hydroxyiminopropionyl)amino acids gave the following chiral (N,O)- or (N,N)-chelate complexes: $[\text{Cp}^*(\text{I})\text{Co}-\text{N}(\text{OH})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{NH}_2)\text{O}]\text{I}$ (**1**), $(p\text{-cymene})(\text{Cl})\text{Ru}-\text{N}(\text{OH})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{NH}_2)\text{O}]\text{Cl}$ (**2**), $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Ir}-\text{N}(\text{OH})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{NMe}_2)\text{O}]\text{Cl}$ (**3**), $\text{Cp}^*(\text{I})\text{Co}-\text{N}(\text{O})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{NH}_2)\text{O}$ (**4**), $\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Ir}-\text{N}(\text{OH})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NR}$ (**5**), $(p\text{-cymene})(\text{Cl})\text{Ru}-\text{N}(\text{OH})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NR}$ (**6**) (R = H, CH₃), $\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Ir}-\text{N}(\text{OH})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NCH}(\text{R})\text{COOH}$ (**8**), $(p\text{-cymene})(\text{Cl})\text{Ru}-\text{N}(\text{OH})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NCH}(\text{R})\text{COOH}$ (**9**) (R = H, CH₂Ph). The oxime of pyruvoyl methionine forms a (N,N,S)-trischelate complex **10**. Complex **5a** can be deprotonated in the presence of donors to yield the compounds $\text{Cp}^*(\text{L})\text{Ir}-\text{N}(\text{O})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NH}$ (**7**, L = PEt₃, PPh₃, py). The structures of **4**, **6b** (R = CH₃), **8a** (R = H) and **8b** (R = CH₂Ph) have been determined by X-ray diffraction. Also the dipeptide complexes $\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Ir}-\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NCH}(\text{R})\text{COOH}$ (**11**, R = H, CH₂Ph) which are analogues of **8** have been prepared. The observed diastereospecific formation of **8b** and **11b** (R = CH₂Ph) can be explained by a hydrogen bond between the oxygen atoms of the carboxyl and the amide group.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$, $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ bzw. $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ mit 2-Hydroxyiminopropionsäureamid sowie *N*-(2-Hydroxyiminopropionyl)amino säuren wurden die folgenden chiralen N,O- bzw. N,N'-Chelatkomplexe erhalten: $[\text{Cp}^*(\text{I})\text{Co}-\text{N}(\text{OH})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{NH}_2)\text{O}]\text{I}$ (**1**), $(p\text{-Cymol})(\text{Cl})\text{Ru}-\text{N}(\text{OH})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{NH}_2)\text{O}]\text{Cl}$ (**2**), $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Ir}-\text{N}(\text{OH})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{NMe}_2)\text{O}]\text{Cl}$ (**3**), $\text{Cp}^*(\text{I})\text{Co}-\text{N}(\text{O})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{NH}_2)\text{O}$ (**4**), $\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Ir}-\text{N}(\text{OH})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NR}$ (**5**), $(p\text{-Cymol})(\text{Cl})\text{Ru}-\text{N}(\text{OH})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NR}$ (**6**) (R = H, CH₃), $\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Ir}-\text{N}(\text{OH})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NCH}(\text{R})\text{COOH}$ (**8**), $(p\text{-Cymol})(\text{Cl})\text{Ru}-\text{N}(\text{OH})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NCH}(\text{R})\text{COOH}$ (**9**) (R = H, CH₂Ph). Pyruvoyl-L-methioninoxim bildet einen (N,N,S)-Trischelat-Cp*-Iridium-Komplex **10**. Die Verbindung **5a** (R = H) kann in Gegenwart von Donoren nochmals deprotoniert werden unter Bildung von $\text{Cp}^*(\text{L})\text{Ir}-\text{N}(\text{O})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NH}$ (**7**, L = PEt₃, PPh₃, py). Die Strukturen von **4**, **6b** (R = CH₃), **8a** (R = H) und **8b** (R = CH₂Ph) wurden durch Röntgenbeugung bestimmt. Ebenso konnten zu **8** analoge Dipeptid-Komplexe $\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Ir}-\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NCH}(\text{R})\text{COOH}$ (**11**, R = H, CH₂Ph) erhalten werden. Die gefundene, diastereospezifische Bildung von **8b** und **11b** (R = CH₂Ph) kann durch H-Brückenbildung zwischen den Sauerstoffatomen der Carbonyl- und der Amidgruppe erklärt werden.

Keywords: Cobalt; Iridium; Ruthenium; Half-sandwich complexes; Amide; 2-Hydroxyimino carboxylic acid

^{*} LXXV. Mitteilung, siehe Lit. [1]. Herrn Professor Dr. Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet.

^{*} Corresponding author.

¹ Röntgenstrukturanalyse.

1. Einleitung

Oximhaltige Verbindungen sind biologisch wirksame Substanzen und finden Verwendung in der analytischen Chemie [2–5]. Metallkomplexe mit Oxim- und Oximatoliganden sind vielfach in der Literatur beschrieben [6]; metallorganische Komplexe mit diesen Liganden stellen ein aktuelles Forschungsgebiet dar [7]. Von theoretischem und praktischen Interesse sind dabei Koordinationsverbindungen mit den strukturellen Analoga von Aminosäuren, Peptiden und Aminophosphonsäuren, die von uns in den letzten Jahren untersucht wurden [2,8–12].

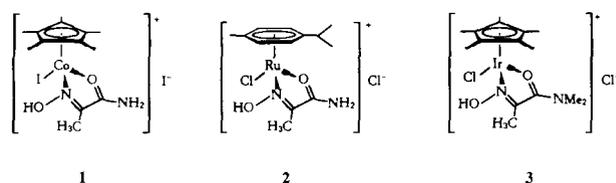
Vor kurzem berichteten wir über Halbsandwich-Komplexe von Cobalt(III), Rhodium(III), Iridium(III) und Ruthenium(II) mit Mono- und Dianionen von 2-Hydroxyiminocarbonsäuren [5,13]. Deren Amide sowie N-(2-Hydroxyiminopropionyl)amino-säuren sind strukturell eng mit Aminosäureamiden bzw. Dipeptiden verwandt und können wie diese als einfache Modells-substanzen für das N-terminale Ende von Peptiden und Proteinen dienen.

Im folgenden berichten wir über η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexe von Cobalt(III) und Iridium(III) mit 2-Hydroxyiminocarbonsäureamiden und N-(2-Hydroxyiminopropionyl)amino-säuren sowie über entsprechende (η^6 -*p*-Cymol)ruthenium(II)-Komplexe.

2. Ergebnisse und Diskussion

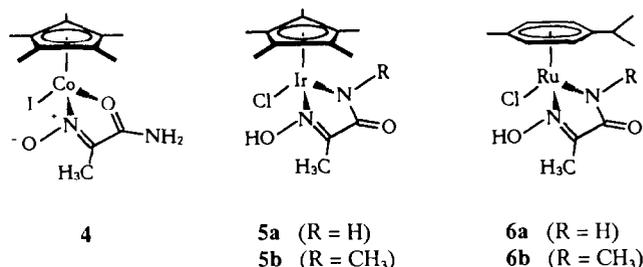
Wie 2-Hydroxyiminopropionsäuren können auch deren Amide als zweibasische Säuren angesehen werden. Aufgrund der ambidenten Amidgruppe sollten letztere noch vielseitigere Liganden darstellen [14], deren Koordinationsverhalten stark von pH-Wert und Metallion abhängt. Vor kurzem wurde durch Röntgenbeugung festgestellt, daß das Zentralatom in den Komplexen $K[Cu(HL)L]$ [15] und $Li[Ni(HL)L]$ [16] ($H_2L = 2$ -Hydroxyiminopropionsäureamid) eine quadratisch planare Umgebung besitzt. Die N,N-koordinierten Liganden zeigen *cis*-Anordnung und sind durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke über Oximogruppen verbunden.

Durch Umsetzung von $Cp^*Co(CO)I_2$ bzw. $[(p\text{-Cymol})RuCl_2]_2$ mit 2-Hydroxyiminopropionsäureamid entstehen die kationischen Halbsandwichkomplexe **1** und **2**, die eine N,O-Koordination des Liganden aufweisen. Dagegen erhielten wir mit $[Cp^*IrCl_2]_2$ und 2-Hydroxyiminopropionsäureamid bzw. N-Methyl-2-hydroxyiminopropionsäureamid lediglich die Ausgangsverbindungen zurück. Erst bei Einsatz des N,N-Dimethylderivates mit elektronenreicher Amidgruppe ließ sich ein zu **1** und **2** analoger Komplex **3** isolieren.



Im IR-Spektrum erscheint die Amid I-Bande wie bei entsprechenden Aminosäureamid- und Peptidesterkomplexen [17] bei $1635\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$. Sie ist gegenüber den freien Liganden deutlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben und damit charakteristisch für die O-Koordination der Amidgruppe [18]. Die $\nu(C=N)$ -Bande ist erwartungsgemäß [5] bei $1670\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten.

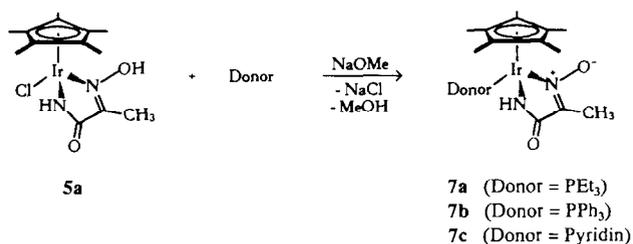
Ausgehend von $Cp^*Co(CO)I_2$, $[Cp^*IrCl_2]_2$ und $[(p\text{-Cymol})RuCl_2]_2$ können mit 2-Hydroxyiminopropionsäureamid oder N-Methyl-2-hydroxyiminopropionsäureamid sowie einem Äquivalent Natriummethanolat in Methanol die Verbindungen **4–6** dargestellt werden.



Für **5** und **6** findet man im IR-Spektrum neben der $\nu(C=N)$ -Bande bei ca. 1640 cm^{-1} eine sehr intensive Amid I-Bande bei $1580\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, deren Lage eindeutig für die (N,N)-Koordination des am Amid-N-Atoms deprotonierten Liganden spricht. Entsprechende Komplexe mit Aminosäureamiden und Peptidestern wurden von uns bereits früher beschrieben [17]. Die Röntgenstrukturanalyse von **4** beweist wie in **1** eine (N,O)-Koordination des Liganden am "härteren" Coatom, was im Einklang mit früheren Ergebnissen steht [17]. Im Gegensatz zu **2** und **3** erfolgt hier die Deprotonierung nicht am Amid-N-Atom, sondern an der Hydroxyiminogruppe. Als Folge kann eine weitgehende Delokalisierung der negativen Ladung über den Liganden festgestellt werden, wie sie bei Iridium- und Rutheniumkomplexen mit den Dianionen von 2-Hydroxyiminocarbonsäuren bekannt ist [13]. Dies schlägt sich außer in den Bindungsabständen auch in den IR-spektroskopischen Daten nieder. So bleibt die Lage der Amid I-Bande gegenüber **1** unverändert, während sich die (C=N)-Schwingung infolge einer Aufweitung der C=N-Bindung zu kleineren Wellenzahlen (1495 cm^{-1}) und die (N–O)-Absorption gleichzeitig um etwa 200 cm^{-1} zu größeren Werten (1268 cm^{-1}) verschiebt. Im 1H -NMR-Spektrum von **4** findet man für das Signal der C-gebundenen Methylgruppe des Iminosäureamid-

Liganden ebenso wie für das Azomethin-Kohlenstoffatom im ^{13}C -NMR-Spektrum eine deutliche Hochfeldverschiebung im Vergleich zu **1–3**, **5** und **6**.

Der 2-Hydroxyiminopropionsäureligand in **5a** läßt sich wie entsprechende 2-Hydroxyiminocarbonsäuren [13] noch einmal deprotonieren, wenn man zusätzlich zur äquivalenten Menge Natriummethanolat noch einen neutralen Donorliganden wie Phosphan oder Pyridin zusetzt. Dabei entstehen die Komplexe **7a–7c**. Von Carmona et al. [19] wurden phosphanhaltige Komplexe des Typs $\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PPh}_3)[\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COO}^-]\text{BF}_4$ beschrieben.

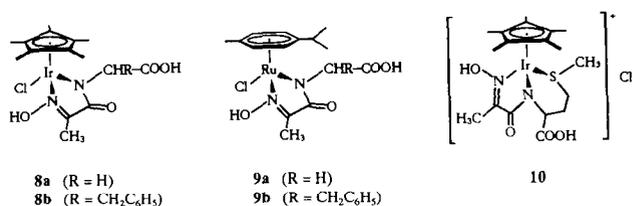


Da sich in **7** gegenüber **5a** an der Koordination der Amidgruppe nichts ändert, bleibt die Lage der Amid I-Bande im IR-Spektrum von **7** erhalten. Durch die Deprotonierung der Hydroxyiminogruppe ändern sich die elektronischen Verhältnisse in gleicher Weise wie beim Übergang von **1** zu **4**. Im IR-Spektrum von **7a–7c** tritt die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorption bei ca. 1450 cm^{-1} , die $\nu(\text{N}-\text{O})$ -Absorption bei ca. 1240 cm^{-1} auf. Auch eine entsprechende Hochfeldverschiebung des Methylsignals im ^1H -NMR-Spektrum und des Azomethin-Kohlenstoff-Signals im ^{13}C -NMR-Spektrum beim Übergang von **5a** zu **7a–7c** kann beobachtet werden. Die Signale der Pentamethylcyclopentadienyl- und der Ligand-Methyl-Protonen bei hohem Feld werden auf den Ringstromeffekt des Triphenylphosphan-Liganden zurückgeführt.

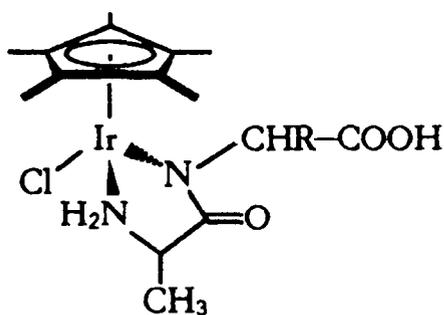
N-(2-Hydroxyiminopropionyl)aminosäuren (= Pyruoylaminosäureoxime) unterscheiden sich von den bisher beschriebenen Amidon durch das Vorhandensein einer Carbonsäuregruppe; sie stellen also potentiell dreizählige Liganden dar. Metallkomplexe von Pyruoylaminosäureoximen koordinieren stets über die Amidgruppe sowie das N-Atom der Hydroxyiminogruppe. Bei Bindung über das Amid-O-Atom kann die Carboxylatgruppe lediglich eine Brückenbindung zu einem anderen Metallatom ausbilden [20]. Für Mn-[21] und Cu-Komplexe [10] mit Pyruoyl-L-alaninoxim und Pyruoyl-L-methioninoxim konnte eine solche polymere Struktur durch Röntgenbeugung bestätigt werden. Zweifach deprotonierte N-(2-Hydroxyiminopropionyl)aminosäure-Liganden vermögen Trischelat-Komplexe zu bilden [20]. Auch über eine Koordina-

tionsverbindung mit vollständig deprotonierten, trianionischen Liganden wurde berichtet [9].

Zur Untersuchung der Koordinationseigenschaften von Pyruoylaminosäureoximen wurden diese zusammen mit $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$, $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ und $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ sowie variierenden Mengen an Natriummethanolat in Methanol zur Reaktion gebracht. Dabei gelang es im Falle des Cobalts nicht, eine definierte Verbindung zu isolieren. Aus den Ir- und Ru-Ausgangskomplexen sind durch Umsetzung mit den Monoanionen der Pyruoylaminosäureoxime die Komplexe **8** und **9** zugänglich. Alle Versuche zur Darstellung von (N,N,O)-Bischelatkomplexen scheiterten. Mit Pyruoyl-L-methioninoxim gelang die Synthese des kationischen (N,N,S)-koordinierten Komplexes **10**. Halbsandwich-Komplexe mit Methioninat als Bischelatligand wurden beschrieben [22].



Die N,N-Koordination der Liganden in **8–10** wird durch die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande bei $1625\text{--}1655\text{ cm}^{-1}$ sowie die sehr intensive Amidbande bei $1575\text{--}1605\text{ cm}^{-1}$ bewiesen. Die freie Carbonsäuregruppe macht sich in den IR-Spektren durch eine sehr breite Bande zwischen 3000 und 2500 cm^{-1} bemerkbar, der eine Reihe von CH-Streckschwingungen und Kombinationsbanden überlagert sind. Die Säure-Carbonylgruppe absorbiert bei auffallend hohen Wellenzahlen ($1730\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$). Dies schließt das normalerweise bei Carbonsäuren beobachtete Vorliegen von Dimeren aus. Wie die Röntgenstrukturanalysen von **8a** und **8b** zeigen, sind hierfür intra- und intermolekulare H-Brücken zum Amid-O-Atom verantwortlich. In den NMR-Spektren von **8a** und **9a** mit achiralen Liganden tritt erwartungsgemäß nur ein Signalsatz auf. Für **9b** lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (Zusatz von etwas CD_3OD erforderlich) Signale beider Diastereoisomere im Intensitätsverhältnis 1:1 erkennen. Obwohl auch die Ir-Komplexe **8b** und **10** einen doppelten Signalsatz erwarten lassen, kann in CDCl_3 -Lösung selbst bei tiefen Temperaturen nur einer aufgefunden werden. Bei entsprechenden Peptidesterkomplexen gelang es bei -50°C die Epimerisierung am Metallzentrum "einzufrieren" [17]. Die Struktur (siehe unten) von **8b** erklärt, daß aufgrund einer sehr starken intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen den Carbonyl- und den Carboxyl-Sauerstoffatomen bei der Reaktion nur ein Diastereoisomeres gebildet werden kann (Diastereoselektivität).



11a (R = H)

11b (R = CH₂C₆H₅)

Auch die zu **8a** und **8b** analogen Dipeptidkomplexe **11a** und **11b** mit Aminogruppe anstelle der Hydroxyiminogruppe konnten dargestellt werden.

In den IR-Spektren fehlen gegenüber **8a** und **8b** die $\nu(\text{C}=\text{N})$ und $\nu(\text{N}-\text{O})$ -Banden, die koordinierte Aminogruppe absorbiert in den bekannten Bereichen [17]. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **8** und **11** sind sehr ähnlich. Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -50°C (**11a** in CD₃OD) bzw. bei -80°C (**11b** in CD₂Cl₂) ist nur ein Signalsatz zu beobachten. Zumindest in CD₂Cl₂ als Lösungsmittel erscheint ein schneller Übergang zweier Stereoisomere über eine ionische Zwischenstufe ausgeschlossen, so daß sich offensichtlich nur ein Isomeres von **11b** bildet.

3. Kristallstrukturanalysen von **4**, **6b**, **8a** und **8b**

Im Kristall von **4** liegt lediglich das S_{Co}-Enantiomere vor (Abb. 1). Geometrie sowie Abstände des Co-Atoms

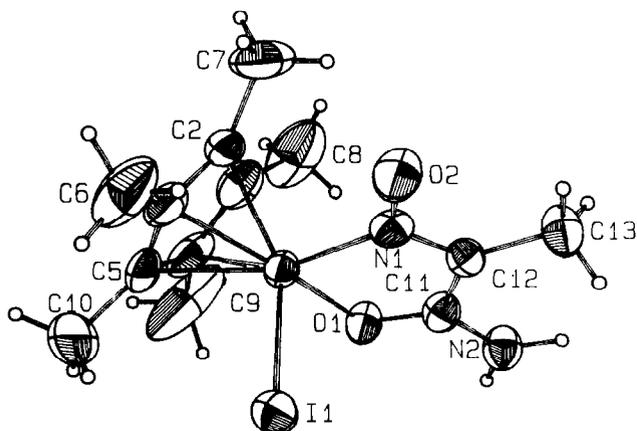


Abb. 1. Struktur des S_{Co}-Enantiomeren von **4** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

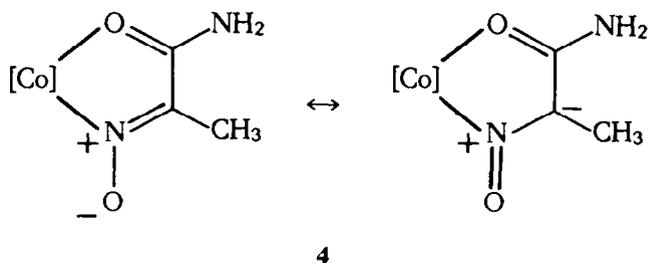


Abb. 2. Wichtigste kanonische Grenzformeln von **4**.

zu I, O und dem Cp*⁺-Ring gleichen den Parametern im entsprechenden 2-Hydroxyiminopropionat-Komplex [5]; der Co–N-Abstand ist in **4** etwas kürzer [192.3(3) gegenüber 195.7(5)]. Durch die Deprotonierung der Hydroxyiminogruppe wird die N–O-Bindungslänge um nahezu 10 ppm verkürzt [127.3(4) gegenüber 136.6(6) im 2-Hydroxyiminopropionat-Komplex], während die C=N-Bindung gleichzeitig etwas länger wird [131.6(4) gegenüber 128.3(8)]. Damit unterscheiden sich diese Bindungslängen ebenso wie die -winkel bemerkenswert von denen klassischer Komplexe mit koordinierter und deprotonierter Hydroxyiminogruppe [9]. In Analogie zu Halbsandwich-Komplexen mit den Dianionen von 2-Hydroxyiminocarbonsäuren [13] kann die Elektronenverteilung mit kanonischen Grenzformeln wiedergegeben werden (Abb. 2). **4** kann auch als metallsubstituiertes Azomethinoxid (Nitron) bezeichnet werden. Die gefundenen Bindungslängen stimmen gut mit den entsprechenden Werten organischer Nitronen überein. In N-Methyl-*p*-chlorbenzaldoxim [23] beträgt die N–O-Bindungslänge 128.4(6) und der C=N-Abstand 130.9(7) pm. Die Bindungsabstände und -winkel der koordinierten Amidgruppe in **4** besitzen ähnliche Werte wie in Peptidesterkomplexen [17].

Die Kristallstruktur zeigt das Vorliegen intermolekularer Wasserstoffbrücken zwischen den NH₂-Protonen und den O-Atomen der deprotonierten Oximinogruppe (Abb. 3). Der N–H···O-Abstand liegt mit 294 pm im typischen Bereich für derartige Wasser-

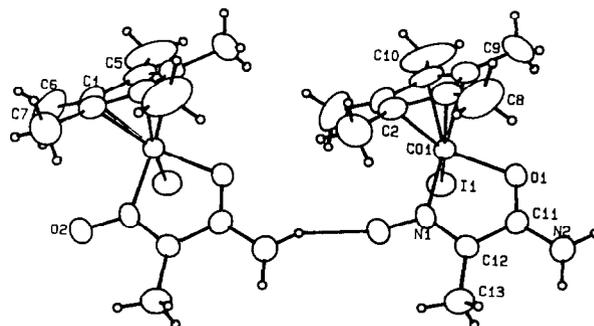


Abb. 3. Wasserstoffbrücken zwischen zwei Molekülen von **4** im Kristall.

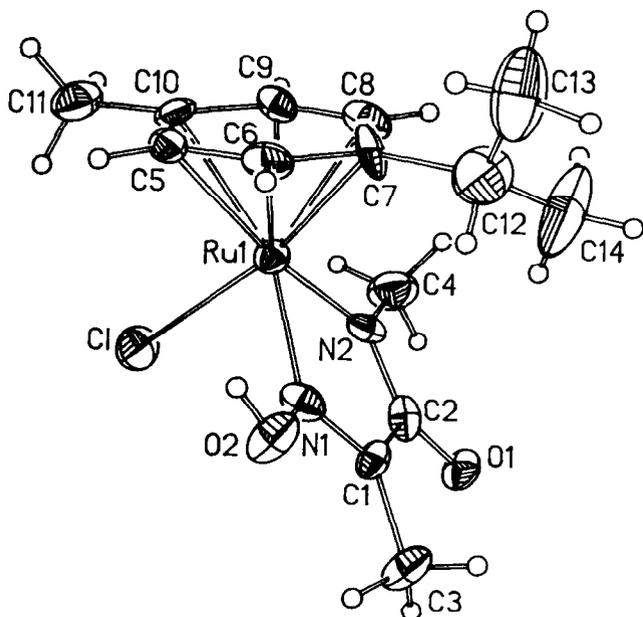


Abb. 4. Struktur des S_{Ru} -Enantiomeren von **6b** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

stoffbrücken [24]. Im Kristall liegen polymere Ketten vor, die eine parallele Anordnung zueinander besitzen.

Im Kristall von **6b** liegen die S_{Ru} - und R_{Ru} -Enantiomeren-Paare vor. Die Molekülstruktur (Abb. 4) läßt die N,N-Koordination des Amidliganden erkennen. Im Vergleich zu anderen in der Literatur beschriebenen (η^6 -Aren)Ru-Komplexen mit ähnlicher Koordination [17,25] sind die Ru–N-Abstände in **6b** etwas verkürzt. Aufgrund der hohen Standardabweichungen werden keine Bindungslängen im Hydroxyiminocarbonsäureamid-Liganden diskutiert.

Die Molekülstruktur der Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexe **8a** (Abb. 5) und **8b** (Abb. 6) zeigt die Koordination der Pyruoylaminosäureoxim-Liganden über die N-Atome der Oximino- und der Amidgruppe sowie die freie Carboxylgruppe. Geometrie und Bindungsabstände um das Iridiumatom entsprechen den Erwartungen [17]; die Bindungslängen in den nahezu planaren Chelatringen sind mit denen des Ru-Komplexes **6b** vergleichbar. Die Parameter der Hydroxyiminogruppen sind praktisch identisch mit denen eines von uns beschriebenen 2-Hydroxyiminocarboxylatocobalt-Komplexes [5]. Gegenüber der O-koordinierten Amidgruppe in **4** kann nur eine minimale Verkürzung des C–O- und des C–N-Abstandes festgestellt werden.

Verbindung **8a** (Abb. 5) enthält im Kristall die S_{Ir} - und R_{Ir} -Enantiomeren-Paare. Die Kristallstruktur (Abb. 7) zeigt das Vorliegen von *inter*molekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen der Hydroxyiminogruppe und den Chlor-

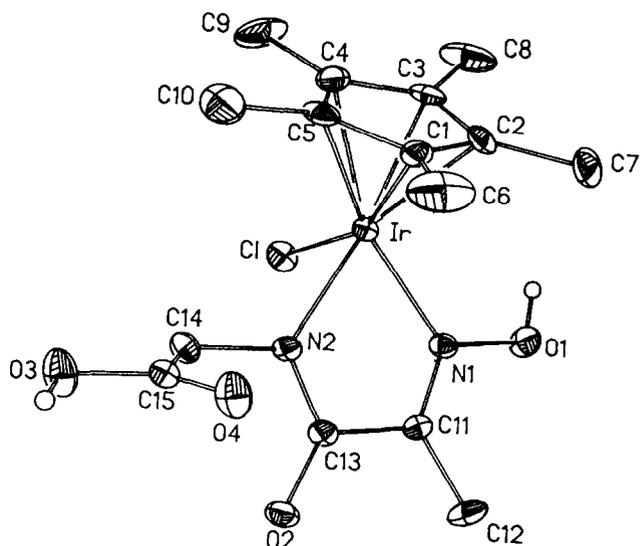


Abb. 5. Struktur des R_{Ir} -Enantiomeren von **8a** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

roliganden (304 pm) sowie zwischen den O-Atomen der Amid- und der Carboxylgruppen (262 pm). Die Ausbildung eines derartigen Netzwerkes wird in **8b** (Abb. 6) offenbar durch die sterisch anspruchsvolle Benzylgruppe im Liganden verhindert. Stattdessen wird die Struktur hier durch eine außergewöhnlich starke *intramolekulare* Wasserstoffbrücke zwischen der Carboxylgruppe und dem O-Atom der Amidgruppe bestimmt. Der O2–O4-Abstand liegt mit 252.7 pm im unteren Bereich der normalerweise für O–H...O-Bindungslängen beobachteten Werte von 248–290 pm [24].

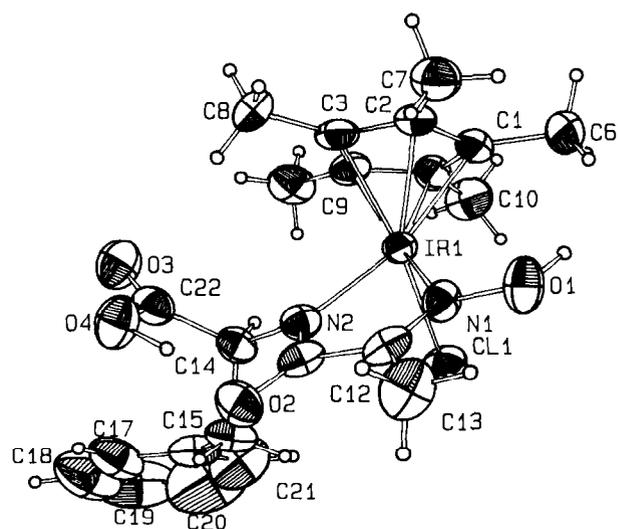
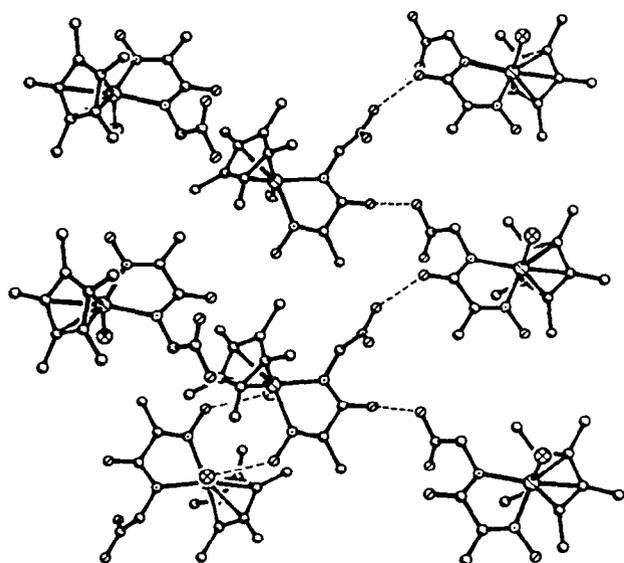


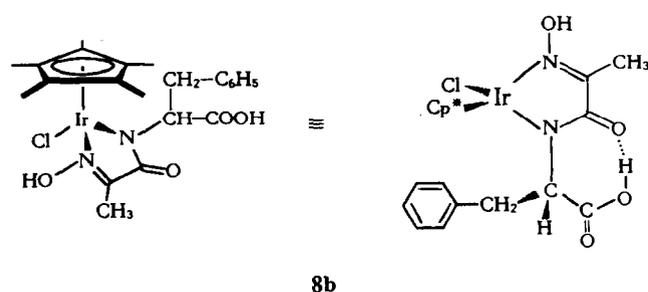
Abb. 6. Molekülstruktur von **8b** im Kristall (enthält nur das $R_{Ir}S_C$ -Diastereoisomere). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Abb. 7. Molekülverband in der Kristallstruktur von **8a**.

Der Phenylring zeigt eine planare Anordnung zum Pentamethylcyclopentadienylring. Im Kristall wird lediglich das $R_{Ir}S_C$ -Diastereoisomere gefunden. Wie Abb. 8 zeigt, führt die beobachtete intramolekulare Wasserstoffbrücke zu einer weitgehenden Fixierung der Konformation im Liganden. Die Bildung eines planaren, fünfgliedrigen Chelatringes am Metall ist (bei einer *S*-Phenylalanin-Konfiguration) nur bei einer R_{Ir} -Konfiguration möglich. Eine S_{Ir} -Konfiguration würde zu einer zu großen Wechselwirkung zwischen dem *cis*-ständigen (siehe Abb. 8) Pentamethylcyclopentadienylring und dem Benzylrest führen. Die Ausbildung der intramolekularen Wasserstoffbindung bewirkt also eine Diastereoselektivität der Reaktion.

4. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Argon- oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Methanol (puriss., weniger als 0.05% H_2O) wurde unter Schutzgas über Molekularsieb aufbewahrt. Alle Substanzen wurden im



8b

Abb. 8. Veranschaulichung der sterischen Verhältnisse im $R_{Ir}S_C$ -Diastereoisomeren von **8b**.

Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeuten sind nicht optimiert. Die Ausgangskomplexe $Cp^*Co(CO)I_2$ [26], $[Cp^*IrCl_2]_2$ [27] und $[(p\text{-Cymol})RuCl_2]_2$ [28] wurden ebenso wie 2-Hydroxyiminopropionsäureamid [29], deren *N*-Methyl- und *N,N*-Dimethylderivat [30] sowie die *N*-(2-Hydroxyiminopropionyl)-*L*-aminosäuren [31–33] nach Literaturvorschrift synthetisiert. Die verwendete NaOMe-Lösung wurde durch Auflösung von Natrium in Methanol erhalten und deren genaue Konzentration durch Titration bestimmt. NMR-Spektren: Jeol EX-400, GSX-270; als Standard diente TMS (1H und ^{13}C) bzw. H_3PO_4 ; in $CDCl_3$ und CD_3OD können Signale von aciden Protonen infolge starker Signalverbreiterung oft nicht aufgefunden werden. IR-Spektren: Perkin-Elmer 841 und Nicolet 520 FT (PE = Polyethylen).

4.1. $\{Cp^*CoI[N(OH)=C(CH_3)-C(O)NH_2]\}I$ (**1**)

95 mg (0.20 mmol) $Cp^*Co(CO)I_2$ und 41 mg (0.40 mmol) 2-Hydroxyiminopropionsäureamid werden 18 h in 10 ml Methanol gerührt. Nach Zentrifugieren und Abtrennen von den unlöslichen Komponenten wird das Methanol i. Vak. entfernt und der Rückstand in 5 ml CH_2Cl_2 gerührt, dem einige Tropfen Methanol zugegeben werden. Nach erneutem Zentrifugieren wird die klare, grüne Lösung mit Pentan überschichtet. Tiefgrüne, lange Nadeln. Ausbeute: 35 mg (27%). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3230$ w, 3183 w, 3150 w (NH_2); 1663 s ($C=O$); 1635 m ($C=N$); 1076 m ($N-O$). 1H -NMR (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.64$ [s, 15H, $C_5(CH_3)_5$]; 2.20 [s, 3H, $N=C-CH_3$]; 5.42 [s, 2H, CH_2Cl_2] ppm. ^{13}C -NMR (68 MHz, CD_3OD): $\delta = 10.5$ [$C_5(CH_3)_5$]; 12.4 [$N=C-CH_3$]; 95.3 [$C_5(CH_3)_5$]; 154.8 [$N=C-CH_3$]; 174.2 [$C=O$] ppm. Anal. Gef.: C, 25.06; H, 3.37; N, 4.73. $C_{13}H_{21}CoI_2N_2O_2 \cdot CH_2Cl_2$ ber.: C, 26.40; H, 3.64; N, 4.40%. Molmasse: 637.0.

4.2. $\{(p\text{-Cymol})(Cl)Ru[N(OH)=C(CH_3)-C(O)NH_2]\}Cl$ (**2**)

122 mg (0.20 mmol) $[(p\text{-Cymol})RuCl_2]_2$, 51 mg (0.50 mmol) 2-Hydroxyiminopropionsäureamid und 5 ml Methanol werden 16 h gerührt. Die Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingengt und in Chloroform unter Zusatz weniger Tropfen Methanol gerührt. Es wird zentrifugiert, vom unlöslichen Rückstand abgetrennt und mit viel Pentan gefällt. Das gebildete Öl wird in Chloroform so lange gerührt, bis es sich vollständig in ein gelbes Pulver umgewandelt hat, das im Ölpumpenvak. bei 70°C getrocknet wird. Ausbeute: 80 mg (46%). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3296$ w, 3230 w, 3150 w, 3070 w (NH_2); 1667 s ($C=O$); 1638 sh ($C=N$); 1089 m ($N-O$). IR(PE, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 290$ w (RuCl). 1H -NMR (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.28, 1.31$ [2d, $^3J = 7.0$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$]; 2.21 (s, 3H, $N=C-CH_3$); 2.29 (s, 3H,

$C_6H_4-CH_3$); 2.88 [sept., $^3J = 7.0$ Hz, 1H, $CH(CH_3)_2$]; 5.50, 5.66, 5.84, 5.90 (4d, $^3J = 6.0$ Hz, 4H, C_6H_4) ppm. ^{13}C -NMR (68 MHz, CD_3OD): $\delta = 12.14$ ($N=C-CH_3$); 19.17 ($C_6H_4-CH_3$); 22.37, 22.72 [$CH(CH_3)_2$]; 32.65 [$CH(CH_3)_2$]; 81.69, 82.66, 83.83, 85.93 (aromat. CH); 102.95, 105.86 (aromat. C); 155.25 ($C=N$); 174.85 ($C=O$) ppm. Anal. Gef.: C, 36.64; H, 4.67; N, 6.79. $C_{13}H_{20}Cl_2N_2O_2Ru$ ber.: C, 38.24; H, 4.94; N, 6.86%. Molmasse: 408.3).

4.3. $\{Cp^*Ir(Cl)[N(OH)=C(CH_3)-C(O)NMe_2]\}Cl \cdot 3$

80 mg (0.10 mmol) $[Cp^*IrCl_2]_2$ und 29 mg (0.225 mmol) N,N-Dimethyl-2-hydroxyiminopropionsäureamid werden 3 h in 5 ml Methanol gerührt. Die klare gelbe Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingengt und in $CHCl_3$ gerührt. Nach Zentrifugieren wird die klare, gelbe Lösung mit Pentan überschichtet, während die geringe Menge an Rückstand verworfen wird. Kleine

Tabelle 1
Daten zu den Röntgenstrukturanalysen von **4**, **6b**, **8a** und **8b** [34]

	4	6b	8a	8b
Kristallparameter				
Summenformel	$C_{13}H_{20}CoIN_2O_2$	$C_{14}H_{21}ClN_2O_2Ru \cdot CHCl_3$	$C_{15}H_{22}ClIrN_2O_4$	$C_{22}H_{28}ClIrN_2O_4 \cdot CHCl_3$
Molmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	422.2	505.22	522.00	731.51
Kristall	0.17 · 0.17 · 0.30	0.25 · 0.15 · 0.08	0.10 · 0.22 · 0.38	0.17 · 0.30 · 0.53
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
<i>a</i> [pm]	745.5(2)	1318.0(8)	1231.6(5)	921.6(1)
<i>b</i> [pm]	948.3(3)	1279.6(8)	907.0(2)	1220.2(2)
<i>c</i> [pm]	2190.2(5)	1251.6(5)	1593.4(5)	2470.7(5)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90	104.90(4)	95.46(3)	90
γ [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [nm^3]	1.5484	2.0399(20)	1.7718(10)	2.7784
<i>Z</i>	4	4	4	4
ρ_{ber} [$g \cdot mol^{-1}$]	1.810	1.645	1.957	1.749
$\mu(Mo-K\alpha)$ [mm^{-1}]	3.0770	1.303	7.706	5.2049
Meßparameter				
Diffraktometer	Enraf Nonius CAD4	Nicolet-R3	Nicolet-R3	Enraf Nonius CAD4
Meßtemperatur [°C]	23 ± 1	20 ± 1	20 ± 1	23 ± 1
Monochromator	Graphit	Graphit	Graphit	Graphit
Meßmethode	ω	ω	ω	ω
Meßbereich 2θ [°]	4–50	3–47	5–44	4–46
Gemessene Indizes	$\pm h, +k, +l$	$\pm h, +k, +l$	$\pm h, +k, +l$	$+h, -k, \pm l$
Gemessene Reflexe	2986	2886	4369	4369
Symm. unabh. Reflexe	2744	2696	2190	3880
Beobachtete Reflexe	2571 [$I > 3\sigma(I)$]	1378 [$I > 2\sigma(I)$]	1811 [$I > 2\sigma(I)$]	3614 [$I > 3\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	empirisch	–	semi-empirisch	empirisch
min./max Transmission	0.96919/0.99994	–	0.154/0.088	0.62673/0.99896
Strukturanalyse und Verfeinerung				
Programm	SIR, MoIEN [35]	SHELXL (1993)	SHELXL (1993)	SIR, MoIEN
Verfeinerte Parameter	172	253	216	307
Nicht-H-Atome	anisotrop	anisotrop	anisotrop	anisotrop
H-Atome	geometr. positioniert	geometr. positioniert	geometr. positioniert	geometr. positioniert
<i>R</i>	0.0204	0.0862	0.0268	0.0216
<i>R_w</i> bzw. <i>wR₂</i>	0.0295	0.1238	0.0584	0.0286
Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} pm^{-3}$]	0.847/–0.350	1.063/–0.605	0.854/–1.077	1.018/–0.273

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände [pm] mit Standard-Abweichungen

4					
Co–I1	259.63(5)	Co1–O1	195.2(2)	Co1–N1	192.3(3)
O1–C11	126.1(4)	N2–C11	132.7(4)	C11–C12	144.7(5)
C12–C13	149.0(4)	N1–C12	131.6(4)	O2–N1	127.3(4)
6b					
Ru1–C1	237.4(5)	Ru1–N1	206.9(13)	Ru1–N2	202.1(13)
O2–N1	132(2)	N1–C1	131(2)	C1–C3	151(2)
C1–C2	145(2)	O1–C2	127(2)	N2–C2	133(2)
N2–C4	142(2)				
8a					
Ir–N1	207.9(6)	Ir–N2	208.8(5)	Ir–Cl	241.7(2)
O1–N1	139.4(7)	O2–C13	125.5(8)	O3–C15	131.9(9)
O4–C15	120.9(9)	N1–C11	127.1(9)	N2–C13	130.8(9)
N2–C14	144.6(9)	C1–C2	139.9(12)	C11–C12	148.9(10)
C11–C13	150.3(10)	C14–C15	148.7(11)		
8b					
Ir1–C11	239.6(2)	Ir1–N1	207.9(4)	Ir1–N2	208.7(4)
O1–N1	136.8(6)	N1–C11	128.2(7)	C11–C12	149.8(8)
C11–C13	148.0(9)	C12–O2	124.9(7)	C12–N2	131.6(7)
N2–C14	146.8(7)	C14–C15	153.5(8)	C14–C22	152.9(7)
C22–O3	119.5(7)	C22–O4	133.5(7)		

gelbe Kristalle sowie gelbes Pulver. Ausbeute: 85 mg (75%); Schmp. 187–189°C. IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1641 s (C=N); 1613 vs (C=O); 1090 vs (N–O). IR(PE, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 300 w (IrCl). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 1.73 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 2.24 (s, 3H, N=C– CH_3); 2.71 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 4.33 (vbr, H_2O); 9.09 (vbr, NOH) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, CDCl_3): δ = 9.15 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 14.19 (N=C– CH_3); 35.01 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 86.68 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 157.76 (N=C– CH_3); 172.03 (C=O) ppm. Anal. (Gef.: C, 31.73; H, 5.03; N, 4.62. $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{IrN}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ber.: C, 31.91; H, 5.17; N, 4.96%. Molmasse: 564.5.

4.4. $\{\text{Cp}^*\text{CoI}[\text{N}(\text{O})=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2]\}_2$ 4 (Tabellen 1–3)

Zu einer Suspension aus 95 mg (0.20 mmol) $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ und 20 mg (0.20 mmol) 2-Hydroxyiminopropionsäureamid in 10 ml Methanol werden 0.2 mmol NaOMe in methanolischer Lösung gegeben. Nach 16 h wird zentrifugiert, von den unlöslichen Komponenten abgetrennt und das Methanol i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 5 ml CH_2Cl_2 gerührt, dem einige Tropfen Methanol zugegeben werden. Nach erneutem Zentrifugieren wird die klare, grüne Lösung mit Pentan überschichtet. Schwarzgrüne Säulen. Ausbeute: 25 mg (30%). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3304 s, 3224 s, 3177 m (NH_2); 1635 vs, br (C=O); 1495 m (C=N); 1268 s (N–O). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3OD): δ = 1.58 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 1.85 (s, 3H, N=C– CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): δ = 10.04 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 11.44 (N=C– CH_3); 94.11 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 148.46 (N=C– CH_3); 176.84 (C=O) ppm. Anal. Gef.: C, 36.34; H, 4.88; N 6.52. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{CoIN}_2\text{O}_2$ ber.: C, 36.99; H, 4.78; N, 6.64%. Molmasse: 422.2.

4.5. Allgemeine Synthesevorschrift für die Komplexe 5a und 5b

Eine Suspension von 80 mg (0.10 mmol) $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ und 23 mg (0.225 mmol) 2-Hydroxyiminopropionsäureamid bzw. 26 mg (0.225 mmol) N-Methyl-2-hydroxyiminopropionsäureamid in 5 ml Methanol wird mit 0.225 mmol NaOMe in methanolischer Lösung versetzt und 2 h gerührt. Die klare Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingeeengt und das entstehende Öl in 3 ml Chloroform gerührt. Nach Zentrifugieren und Abtrennen des Rückstandes wird die Lösung mit Pentan überschichtet.

4.6. $\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})[\text{N}(\text{OH})=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{NH}]\}_2$ 5a

Orangefarbene, tafelförmige, meist zu Büscheln verwachsene Kristalle. Ausbeute 73 mg (77%); Schmp. 205°C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3282 m, 3253 m (NH); 1642 s (C=N); 1599 vs (C=O); 1069 m (N–O). IR (PE, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 297 vw (IrCl). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 1.76 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 2.24 (s, 3H, N=C– CH_3); 6.56 (s, 1H, NH); ca. 11.9 (vbr, ca. 1H, NOH) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, CDCl_3): δ = 9.17

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungswinkel (°) mit Standard-Abweichungen

4			
I1–Co1–O1	91.07(7)	I1–Co1–N1	90.48(9)
O1–Co1–N1	82.3(1)	O1–C11–N2	120.9(3)
O1–C11–C12	118.9(3)	N2–C11–C12	120.1(3)
N1–C12–C11	111.7(3)	N1–C12–C13	122.4(3)
C11–C12–C13	125.9(3)		
6b			
N2–Ru1–N1	76.7(5)	N2–Ru1–Cl	86.3(4)
N1–Ru1–Cl	83.9(4)	C1–N1–O2	116.3(14)
C1–N1–Ru1	115.6(11)	O2–N1–Ru1	127.0(10)
N1–C1–C2	115.8(14)	N1–C1–C3	121(2)
C2–C1–C3	123(2)	O1–C2–N2	128(2)
O1–C2–C1	119(2)	N2–C2–C1	113.0(14)
C2–N2–C4	115.4(14)	C2–N2–Ru1	118.5(11)
C4–N2–Ru1	126.1(10)		
8a			
N1–Ir–N2	74.6(2)	N1–Ir–Cl	86.4(2)
N2–Ir–Cl	84.0(2)	C11–N1–O1	114.0(6)
C11–N1–Ir	119.9(5)	O1–N1–Ir	125.9(4)
C13–N2–C14	115.3(6)	C13–N2–Ir	118.7(5)
C14–N2–Ir	125.3(5)	N1–C11–C12	125.3(7)
N1–C11–C13	113.7(6)	C12–C11–C13	120.9(6)
O2–C13–N2	126.7(7)	O2–C13–C11	120.3(7)
N2–C13–C11	112.9(6)		
8b			
Cl1–Ir1–N1	88.8(1)	Cl1–Ir1–N2	84.4(1)
N1–Ir1–N2	74.6(2)	Ir1–N1–O2	124.4(3)
Ir1–N1–C11	119.7(4)	O1–N1–C11	115.2(4)
Ir1–N2–C12	118.0(4)	Ir1–N2–C14	122.8(3)
C12–N2–C14	118.8(5)	N1–C11–C12	113.3(5)
N1–C11–C13	125.2(5)	C12–C11–C13	121.4(5)
O2–C11–N2	127.3(5)	O2–C12–C11	119.4(5)
N2–C12–C11	113.3(5)		

[C₅(CH₃)₅]; 13.48 (N=C–CH₃); 87.39 [C₅(CH₃)₅]; 160.27 (N=C–CH₃); 171.49 (C=O) ppm. Anal. Gef.: C, 32.95; H, 4.34; N, 6.10. C₁₃H₂₀ClIrN₂O₂ · 1/2H₂O ber.: C, 33.01; H, 4.48; N, 5.92%. Molmasse: 473.0.

4.7. {Cp*Ir(Cl)[N(OH)=C(CH₃)-C(O)NMe]} 5b

Orangefarbene, quaderförmige, teilweise zu Büscheln verwachsene Kristalle. Ausbeute: 52 mg (54%), Schmp. 227°C (Zers.). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1643 s (C=N); 1595 vs (C=O); 1061 s (N–O). IR (PE, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 289 w (IrCl). ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.73 [s, 15H, C₅(CH₃)₅]; 2.25 (s, 3H, N=C–CH₃); 3.20 (s, 3H, N–CH₃) ppm. ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 8.94 [C₅(CH₃)₅]; 13.57 (N=C–CH₃); 36.40 (N–CH₃); 88.07 [C₅(CH₃)₅]; 163.11 (N=C–CH₃); 169.40 (C=O) ppm. Anal. Gef.: C, 34.90; H, 4.59; N, 6.00. C₁₄H₂₂ClIrN₂O₂ ber.: C, 35.18; H, 4.64; N, 5.86%. Molmasse: 478.0.

4.8. {(p-Cymol)Ru(Cl)[N(OH)=C(CH₃)-C(O)NH]} 6a

Eine Suspension von 122 mg (0.20 mmol) [(p-Cymol)RuCl₂]₂ und 41 mg (0.40 mmol) 2-Hydroxyiminopropionsäureamid in 5 ml Ethanol wird mit 0.40 mmol NaOMe in methanolischer Lösung versetzt und 12 h gerührt. Die Dunkelorangefarbene Lösung wird von ungelöstem NaCl befreit, zur Trockne eingengt und in Chloroform unter Zusatz von wenig Ethanol gerührt. Es wird zentrifugiert und die klare Lösung mit viel Pentan überschichtet. Das ausgefallene, bräunliche Pulver wird im Ölpumpenvakuum bei 80°C getrocknet. Ausbeute: 80 mg (54%). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3249 s (NH); 1645 m (C=N); 1588 vs (C=O); 1074 m (N–O). IR (PE cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 282 w (RuCl). ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃ + wenig CD₃OD): δ = 1.19 [m, 6H, CH(CH₃)₂]; 2.15 (s, 3H, N=C–CH₃); 2.19 (s, 3H, C₆H₄–CH₃); 2.73 [sept., ³J = 7.0 Hz, 1H, CH(CH₃)₂]; 5.38, 5.46, 5.55, 5.72 (4d, ³J = 6.0 Hz, 4H, C₆H₄) ppm. Anal. Gef.: C, 39.80; H, 4.96; N, 7.70. C₁₃H₁₉ClN₂O₂Ru ber.: C, 41.99; H, 5.15; N, 7.53%. Molmasse: 371.8.

4.9. {(p-Cymol)Ru(Cl)[N(OH)=C(CH₃)-C(O)NMe]} 6b

122 mg (0.20 mmol) [(p-Cymol)RuCl₂]₂, 47 mg (0.40 mmol) N-Methyl-2-hydroxyiminopropionsäureamid, 5 ml Methanol und 0.40 mmol einer methanolischen NaOMe-Lösung werden 16 h gerührt und die tieforangefarbene Lösung anschließend zur Trockne eingengt. Das verbleibende Öl wird in 5 ml Chloroform und wenigen Tropfen Methanol gerührt und durch Zentrifugieren vom unlöslichen NaCl abgetrennt. Die klare Lösung wird mit Pentan überschichtet. Dunkelorangefarbene Nadeln. Ausbeute: 95 mg (50%). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1645 m (C=N); 1580 vs

(C=O); 1065 vs (N–O). IR (PE, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 290 w, 272 w (RuCl). ¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD): δ = 1.16, 1.20 [2d, ³J = 7.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂]; 2.07, 2.19 (2s, 6H, N=C–CH₃ und C₆H₄–CH₃); 2.68 [sept., ³J = 7.0 Hz, 1H, CH(CH₃)₂]; 3.36 (s, 3H, N–CH₃); 5.43, 5.47 (2d, ³J = 6.0 Hz, 2H, C₆H₄); 5.81 (d, ³J = 6.0 Hz, 2H, C₆H₄); 7.90 (CHCl₃) ppm. ¹³C-NMR (68 MHz, CD₃OD): δ = 13.06 (N=C–CH₃); 19.16 (C₆H₄–CH₃); 22.39, 22.52 [CH(CH₃)₂]; 32.56 [CH(CH₃)₂]; 40.34 (N–CH₃); 79.47 (CHCl₃); 83.39, 84.32, 86.28, 86.48 (aromat. CH); 102.98, 104.20 (aromat. C); 161.20 (C=N); 169.18 (C=O) ppm. Anal. Gef.: C, 36.85; H, 4.74; N, 6.24. C₁₄H₂₁ClN₂O₂Ru · 3/4 CHCl₃ ber.: C, 37.26; H, 4.61; N, 5.89%. Molmasse: 475.4.

4.10. Allgemeine Synthesevorschrift für die Komplexe 7a–7c

Eine Lösung von 46 mg (0.10 mmol) des Ausgangskomplexes 5a und 0.15 mmol PR₃ oder Pyridin in 5 ml Methanol wird mit 0.10 mmol NaOMe in methanolischer Lösung versetzt und 2–3 h gerührt. Die klare Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingengt und der ölige Rückstand in 3 ml Chloroform gerührt. Das unlösliche Natriumchlorid wird abgetrennt und aus der klaren Lösung das Lösungsmittel entfernt. Das entstandene Öl wird in Pentan bis zur vollständigen Umwandlung in ein Pulver gerührt, das i. Ölpumpenvak. bei 80°C getrocknet wird.

4.11. {Cp*Ir(PEt₃)[N(O)=C(CH₃)-C(O)NH]} 7a

Blaßgelbes Pulver. Ausbeute: 34 mg (51%); Schmp. 108°C (Zers.). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1590 s, 1581 s (C=O); 1452 w (C=N); 1245 s (N–O). IR (PE): keine IrCl-Schwingung. ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.02 (dt, ³J_{HP} = 16.0 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 9H, PCH₂CH₃); 1.55–1.93 (m, 6H, PCH₂CH₃); 1.74 [d, ⁴J_{HP} = 1.7 Hz, 15H, C₅(CH₃)₅]; 1.90 (d, ⁴J_{HP} = 1.1 Hz, 3H, N=C–CH₃); 4.63 (s, br, 1H, NH) ppm. ¹³C-NMR (68 MHz, CDCl₃): δ = 7.1 (d, ²J_{CP} = 3.1 Hz, PCH₂CH₃); 8.83 [C₅(CH₃)₅]; 12.63 (N=C–CH₃); 14.30 (d, ¹J_{CP} = 34.6 Hz, PCH₂CH₃); 92.89 [d, ²J_{CP} = 3.1 Hz, C₅(CH₃)₅]; 143.09 (N=C–CH₃); 178.41 (C=O) ppm. ³¹P-NMR (109 MHz, CDCl₃): δ = –4.87 ppm. Anal. Gef.: C, 35.45; H, 5.25; N, 4.14. C₁₉H₃₄IrN₂O₂P · CHCl₃ ber.: C, 36.12; H, 5.30; N, 4.21%. Molmasse: 665.1.

4.12. {Cp*(PPh₃)Ir[N(O)=C(CH₃)-C(O)NH]} 7b

Blaßgelbes Pulver. Ausbeute: 54 mg (78%); Schmp.: bis 250°C keine Veränderung beobachtbar. IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1597 vs, 1588 s (C=O); 1438 sh, 1434 s (C=N); 1234 m (N–O). IR (PE): keine IrCl-Schwingung. ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.17 (d, ⁵J_{HP} =

1.2 Hz, 3H, N=C-CH₃); 1.48 [d, ⁴J_{HP} = 2.0 Hz, 15H, C₅(CH₃)₅]; 4.52 (s, br, 1H, NH); 7.30–7.61 (m, 5H, C₆H₅) ppm. ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 8.44 [C₅(CH₃)₅]; 11.68 (N=C-CH₃); 93.87 [d, ²J_{CP} = 2.7 Hz, C₅(CH₃)₅]; 128.07 (d, ^{2/3}J_{CP} = 9.4 Hz, *o*/*m*-C₆H₅); 128.84 (d, ¹J_{CP} = 56.5 Hz, *i*-C₆H₅); 130.71 (*p*-C₆H₅); 134.52 (d, ^{2/3}J_{CP} = 9.4 Hz, *o*/*m*-C₆H₅); 143.26 (N=C-CH₃); 178.00 (C=O) ppm. ³¹P-NMR (109 MHz, CDCl₃): δ = 9.16 ppm. Anal. Gef.: C, 53.07; H, 5.03; N, 4.08. C₃₁H₃₄IrN₂O₂P · CHCl₃ ber.: C, 53.28; H, 5.05; N, 4.01%. Molmasse: 689.8.

4.13. {Cp*(Py)Ir[N(O)=C(CH₃)-C(O)NH]} 7c

Hellgelbes Pulver. Ausbeute: 39 mg (73%); Schmp. 160°C (Zers.). IR (KBr, cm⁻¹): ν̄ = 3205 w (NH); 1606 vs, 1598 vs (C=O, C=C); 1450 s (C=N); 1242 s, br (N-O). IR (PE): keine IrCl-Schwingung. ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): 1.63 [s, 15H, C₅(CH₃)₅]; 1.82 (s, 3H, N=C-CH₃); 5.45 (vbr, 1H, NH); 7.31 (m, 2H, *m*-Pyridin); 7.75 (tt, ³J = 7.7 Hz, 1H, *p*-Pyridin); 8.65 (d, ³J = 5.1 Hz, *o*-Pyridin) ppm. ¹³C-NMR (68 MHz, CDCl₃): δ = 8.57 [C₅(CH₃)₅]; 12.06 (N=C-CH₃); 87.02 [C₅(CH₃)₅]; 126.12 (*m*-Pyridin); 138.20 (*p*-Pyridin); 145.99 (N=C-CH₃); 153.25 (*o*-Pyridin); 179.48 (C=O) ppm. Anal. Gef.: C, 39.85; H, 4.65; N, 7.72. C₁₈H₂₄IrN₃O₂ · 1/4CHCl₃ ber.: C, 40.86; H, 4.56; N, 7.83%. Molmasse: 536.5.

4.14. Allgemeine Synthesevorschrift für die Komplexe 8a, 8b und 10

80 mg (0.10 mmol) [Cp*IrCl₂]₂ und 0.20 mmol N-(2-Hydroxyiminopropionyl)aminosäure werden in 5 ml Methanol mit 0.20 mmol NaOMe in methanolischer Lösung versetzt. Nach 15 h (bei 10 nach 1 h) wird die klare Lösung i. Vak. zur Trockne eingeeengt und das verbleibende Öl in Chloroform (evtl. unter Zusatz weniger Tropfen Methanol) gerührt. Durch Zentrifugieren wird von dem weißen Rückstand abgetrennt und die klare Lösung mit Pentan überschichtet.

4.15. {Cp*Ir(Cl)[N(OH)=C(CH₃)-C(O)N-CH₂-COOH]} 8a

Kleine orangegelbe Kristallwürfel. Ausbeute: 74 mg (71%); Schmp. 235–237°C. IR (KBr, cm⁻¹): ν̄ = 1748 sh, 1727 s (COOH); 1643 s (C=N); 1586 vs (C=O, Amid); 1057 s (N-O). IR (PE, cm⁻¹): ν̄ = 272 w (IrCl). ¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD): δ = 1.71 [s, 15H, C₅(CH₃)₅]; 2.18 (s, 3H, N=C-CH₃); 3.87 (vbr, 1H, CH₂); 4.40 (vbr, 1H, CH₂) ppm. ¹³C-NMR (68 MHz, CD₃OD): δ = 9.06 [C₅(CH₃)₅]; 13.54 (N=C-CH₃); 53.28 (CH₂); 88.96 [C₅(CH₃)₅]; 162.54 (N=C-CH₃); 172.02, 174.18 (CON und COOH). Anal. Gef.: C, 34.13; H, 4.30; N, 5.44. C₁₅H₂₂ClIrN₂O₄ ber.: C, 34.51; H, 4.25; N, 5.37%. Molmasse: 522.0.

4.16. {Cp*Ir(Cl)[N(OH)=C(CH₃)-C(O)N-CH(CH₂C₆H₅)-COOH]} 8b

Orange gelbe Kristallquader, die beim Trocknen unter Lösungsmittelabgabe zerfallen. Ausbeute: 91 mg (74%); Schmp. 179°C (Zers.). IR (KBr, cm⁻¹): ν̄ = 1735 vs (COOH); 1635 sh, 1610 sh (C=N und C=C); 1602 s (C=O, Amid); 1076 sh, 1062 s (N-O). IR (PE, cm⁻¹): ν̄ = 290 w (IrCl). ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.71 [s, 15H, C₅(CH₃)₅]; 2.32 (s, 3H, N=C-CH₃); 3.38 (dd, ^{2/3}J = 13.2 Hz, ³J = 3.9 Hz, 1H, CH oder CH₂); 3.77 (dd, ^{2/3}J = 12.2 Hz, ^{2/3}J = 12.7 Hz, 1H, CH₂); 4.20 (dd, ^{2/3}J = 12.2 Hz, ³J = 3.9 Hz, 1H, CH oder CH₂); 7.18–7.28 (m, 5H, C₆H₅) ppm. ¹³C-NMR (68 MHz, CDCl₃): δ = 8.95 [C₅(CH₃)₅]; 13.74 (N=C-CH₃); 37.19 (CH₂Ph); 74.88 (CHCH₂); 88.80 [C₅(CH₃)₅]; 126.68, 128.54, 129.14, 137.55 (C₆H₅); 162.64 (N=C-CH₃); 170.66, 173.45 (CON und COOH) ppm. Anal. Gef.: C, 42.98; H, 4.67; N, 4.67. C₂₂H₂₈ClIrN₂O₄ ber.: C, 43.17; H, 4.61; N, 4.58%. Molmasse: 612.2.

4.17. {Cp*Ir[N(OH)=C(CH₃)-C(O)N-CH(COOH)-CH₂CH₂SCH₃]} 10

Das entstehende gelbe Öl wird in Methanol aufgenommen und mit Ether überschichtet. Kleine gelbe Kristalle. Ausbeute: 59 mg (48%); Schmp. 161°C. IR (KBr, cm⁻¹): ν̄ = 1737 s (COOH); 1626 m (C=N); 1590 s (C=O, Amid); 1070 m (N-O). IR (PE): keine IrCl-Schwingung. ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.86 [s, 15H, C₅(CH₃)₅]; 2.11 (s, 3H, N=C-CH₃ oder SCH₃); 2.29 (s, 3H, N=C-CH₃ oder SCH₃); 2.35–2.75 (m, br 5H, SCH₂CH₂CH, H₂O); 3.17–3.25 (m, br 1H, SCH₂CH₂CH); 3.31–3.38 (m, br 1H, SCH₂CH₂CH) ppm. ¹³C-NMR (68 MHz, CDCl₃): δ = 8.68 [C₅(CH₃)₅]; 13.15, 13.66 (N=C-CH₃ und SCH₃); 25.27, 35.34 (SCH₂CH₂); 60.85 (CH-COOH); 95.14 [C₅(CH₃)₅]; 163.51 (N=C-CH₃); 169.75, 173.13 (CON und COOH) ppm. Anal. Gef.: C, 35.40; H, 4.95; N, 4.56. C₁₈H₂₈ClIrN₂O₄S · H₂O ber.: C, 35.20; H, 4.92; N, 4.56%. Molmasse: 614.2.

4.18. {(p-Cymol)Ru(Cl)[N(OH)=C(CH₃)-C(O)N-CH₂-COOH]} 9a

122 mg (0.20 mmol) [(*p*-Cymol)RuCl₂]₂, 64 mg (0.40 mmol) N-(2-Hydroxyiminopropionyl)glycin 3 ml Ethanol und 0.40 mmol NaOMe in methanolischer Lösung werden 16 h gerührt. Die gelbe Suspension wird i. Vak. zur Trockne eingeeengt und mit CH₂Cl₂ gerührt. Der Niederschlag wird abgetrennt und die klare Lösung mit Pentan überschichtet. Orangegelbe Kristalle. Ausbeute: 130 mg (76%). IR (KBr, cm⁻¹): ν̄ = 1727 s (COOH); 1647 s (C=N); 1583 vs (C=O, Amid); 1060 vs (N-O). IR (PE cm⁻¹): ν̄ = 272 w

(RuCl). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.16, 1.21$ [2d, $^3J = 7.0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 2.15, 2.19 (2s, 6H, $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$); 2.74 [sept., $^3J = 7.0$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 4.10 (d, $^2J = 15.9$ Hz, 1H, CH_2); 4.69 (d, $^2J = 15.9$ Hz, 1H, CH_2); 5.42 (m, 2H, C_6H_4); 5.67 (m, 2H, C_6H_4) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 13.05$ ($\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$); 19.06 ($\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$); 22.46, 22.60 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 32.52 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 55.73 (CH_2); 84.41, 84.99, 85.73, 86.23 (aromat. CH); 103.04, 104.67 (aromat. C); 160.98 ($\text{C}=\text{N}$); 170.72, 175.13 (CON und COOH) ppm. Anal. Gef.: C, 41.73; H, 5.08; N, 6.44. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{Ru}$ ber.: C, 41.91; H, 4.92; N, 6.52%. Molmasse: 429.9.

4.19. $\{(\text{p-Cymol})\overline{\text{Ru}(\text{Cl})[\text{N}(\text{OH})=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{COOH}]}\}$ **9b**

122 mg (0.20 mmol) [p-Cymol] RuCl_2 und 64 mg (0.40 mmol) N-(2-Hydroxyiminopropionyl)-L-phenylalanin werden 3 ml Methanol zusammen mit 0.40 mmol NaOMe in methanolischer Lösung 16 h gerührt. Die orangefarbene Lösung wird zur Trockne eingedampft, das verbleibende Öl in CH_2Cl_2 gerührt, das unlösliche Salz abgetrennt und die klare Lösung mit Pentan überschichtet. Dünne, orangefarbene Plättchen. Ausbeute: 140 mg (64%). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1744$ vs, 1733 sh (COOH); 1653 w, 1641 w ($\text{C}=\text{N}$); 1575 s ($\text{C}=\text{O}$, Amid); 1061 s (N–O). IR (PE cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 270$ m (RuCl). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.06, 1.16, 1.21$ [3d, $^3J = 7.0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 2.07, 2.18, 2.19, 2.22 (4s, 6H, $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$); 2.62, 2.74 [2sept., $^3J = 7.0$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 3.11, 3.46, 3.67, 3.84, 4.50, 4.97 (6dd, 3H, CHCH_2); 4.58, 5.30–5.42, 5.65 (m, 4H, C_6H_4); 5.67 (m, 2H, C_6H_4); 7.24–7.37 (m, 5H, C_6H_5) ppm. Anal. Gef.: C, 48.75; H, 5.22; N, 5.24. $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{Ru} \cdot 1/4 \text{CHCl}_3$ ber.: C, 48.60; H, 5.00; N, 5.10%. Molmasse: 549.8).

4.20. Allgemeine Synthesevorschrift für die Komplexe **11a** und **11b**

80 mg (0.10 mmol) [Cp^*IrCl_2] $_2$ und 0.29 mg (0.20 mmol) L-Alanyl-L-phenylalanin werden in 5 ml Methanol mit 0.20 mmol NaOMe in methanolischer Lösung versetzt und 5 h gerührt. Nach Einengen der Lösung zur Trockne wird das entstandene Öl in Chloroform gerührt, vom unlöslichen Salz abgetrennt und die klare Lösung mit Pentan überschichtet.

4.21. $\{(\text{Cp}^*\overline{\text{Ir}(\text{Cl})[\text{NH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}]}\}$ **11a**

Gelbe, faserige Kristalle. Ausbeute: 82 mg (79%); Schmp. 234–236°C. IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3295$ m, 3220 w, 3150 m (NH_2); 1728 s, 1702 m (COOH); 1603 vs ($\text{C}=\text{O}$, Amid). IR (PE, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 265$ w (IrCl). $^1\text{H-NMR}$

(270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.37$ (d, $^3J = 7.1$ Hz, 3H, CHCH_3); 1.71 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 3.52 (m, br, 1H, CH od. CH_2); 4.22 (m, br, 2H, CH und/oder CH_2) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.03$ [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 19.88 (CHCH_3); 54.65, 55.11 (CH_2 , CHCH_3); 85.89 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 174.54 (COOH); 181.56 (CON) ppm. Anal. Gef.: C, 34.74; H, 4.81; N, 5.66. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{ClIrN}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ber.: C, 34.84; H, 4.87; N, 5.42%. Molmasse 517.1.

4.22. $\{(\text{Cp}^*\overline{\text{Ir}(\text{Cl})[\text{NH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{COOH}]}\}$ **11b**

Gelbe Säulen. Ausbeute: 98 mg (68%); Schmp. 225–227°C. IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3282$ m, 3238 m, 3158 m (NH_2); 1700 vs, br (COOH); 1604 vs ($\text{C}=\text{O}$, Amid). IR (PE, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 267$ w (IrCl). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.38$ (d, $^3J = 7.1$ Hz, 3H, CHCH_3); 1.66 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 3.43 (dd, $^2/3J = 13.0$ Hz, $^3J = 4.0$ Hz, 1H, CHCH_2); 3.67 (m, br, 2H, NH_2); 3.9–4.2 (m, br, 2H, CHCH_2); 4.48 (m, vbr, 1H, CHCH_3); 7.15–7.32 (m, 5H, C_6H_5); 7.33 (s, 1H, CHCl_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.46$ [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 19.58 (CHCH_3); 38.56 (CH_2Ph); 56.16 (CHCH_3); 75.32 (CHCH_2); 77.96 (CHCl_3); 86.34 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 126.80, 128.75, 129.55, 138.97 (C_6H_5); 174.84 (COOH); 182.02 (CON) ppm. Anal. Gef.: C, 38.72; H, 4.29; N, 3.95. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{ClIrN}_2\text{O}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ ber.: C, 38.50; H, 4.35; N, 3.90%. Molmasse 717.5.

Dank

Der Alexander von Humboldt-Stiftung (Post-Doktoranden-Stipendium an R.L.), dem Fonds der Chemischen Industrie (Doktoranden-Stipendium an R.B.) und dem spanischen Ministerio de Educación y Ciencia (Doktoranden-Stipendium an R.F.) sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Degussa AG, Frankfurt, gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung.

Literatur und Bemerkungen

- [1] K. Severin, R. Bergs, M. Maurus, S. Mihan und W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- [2] R.D. Lampeka, Z.D. Uzakbergenova und V.V. Skopenko, *Z. Naturforsch., Teil B*, 48 (1993) 409, und dort zit. Literatur.
- [3] M.E. Keeney, K. Osseo-Asare und K.A. Woode, *Coord. Chem. Rev.*, 59 (1984) 141.
- [4] N.S. Dixit und C.C. Patel, *J. Indian Chem. Soc.*, 54 (1977) 176.
- [5] R.D. Lampeka, R. Bergs, R. Krämer, K. Polborn und W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, 49 (1994) 225.
- [6] R.C. Mehrotra in G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty (eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, Oxford, 1987, S. 269.

- [7] H. Werner, W. Knaup und M. Dziallas, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 277; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 26 (1987) 248; U. Meyer und H. Werner, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 697; T. Daniel und H. Werner, *Z. Naturforsch., Teil B*, 47 (1992) 1707; T. Daniel, W. Knaup, M. Dziallas und H. Werner, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 1981; T. Daniel und H. Werner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 221.
- [8] R.D. Lampeka, N.M. Dudarenko und V.V. Skopenko, *Acta Crystallogr.*, C50 (1994) 706.
- [9] I.O. Fritsky, R.D. Lampeka, V.V. Skopenko, Yu.A. Simonov, A.A. Dvorkin und T.I. Malinovskii, *Z. Naturforsch., Teil B*, 48 (1993) 270, und dort zit. Literatur.
- [10] I.O. Fritsky, R.D. Lampeka, V.Kh. Kravtsov und Yu.A. Simonov, *Acta Crystallogr.*, C49 (1993) 1041.
- [11] R.D. Lampeka, I.O. Fritsky und T.S. Iskenderov, *J. Mol. Struct.*, 273 (1992) 243, und dort zit. Literatur.
- [12] V.V. Skopenko, L.N. Morosova, R.D. Lampeka und A.A. Tolmatchev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 36 (1991) 42, und dort zit. Literatur.
- [13] R. Bergs, R.D. Lampeka, Ch. Robl und W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, 49 (1994) 483.
- [14] R.D. Lampeka, R. Bergs und W. Beck, *Summary of Papers 1st JOM Conf. München*, 1993.
- [15] Yu.A. Simonov, I.O. Fritsky, E.E. Gubina, R.D. Lampeka, T.S. Iskenderov und A. Zhumabaev, *Koord. Khim.*, im Druck.
- [16] T. Glowjak, I.O. Fritsky, R.D. Lampeka, in Vorbereitung.
- [17] R. Krämer, M. Maurus, R. Bergs, K. Polborn, K. Sünkel, B. Wagner und W. Beck, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 1969.
- [18] R. Bergs, *Dissertation*, Universität München, 1994.
- [19] D. Carmona, A. Mendoza, F.J. Lahoz, L.A. Oro, M.P. Lamata und E. San Jose, *J. Organomet. Chem.*, 396 (1990) C17.
- [20] V.V. Skopenko, R.D. Lampeka und I.O. Fritsky, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 312 (1990) 123.
- [21] R.D. Lampeka, I.O. Fritsky, Yu. A. Simonov und A.A. Dvorkin, *Zh. Neorg. Khim.*, im Druck.
- [22] (a) W.S. Sheldrick, E. Hauck und S. Korn, *J. Organomet. Chem.*, 467 (1994) 283; W.S. Sheldrick und A. Gleichmann, *J. Organomet. Chem.*, 470 (1994) 183; (b) Y. Zhou, B. Wagner, K. Polborn, K. Sünkel und W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, 49 (1994) 1193.
- [23] K. Folling, W.N. Lipscomb und B. Jerslev, *Acta Crystallogr.*, 17 (1964) 1263.
- [24] N.N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988, S. 72.
- [25] S.K. Mandal und A.R. Chakravarty, *J. Organomet. Chem.*, 417 (1991) C59; S.K. Mandal und A.R. Chakravarty, *Polyhedron*, 11 (1992) 823; L. Carter, D.L. Davies, J. Fawcett und D.R. Russell, *Polyhedron*, 12 (1993) 1599.
- [26] F.A. Frith und J.L. Spencer, *Inorg. Synth.*, 23 (1985) 15; *Inorg. Synth.* 28 (1990) 273.
- [27] C. White, A. Yates und P.M. Maitlis, *Inorg. Synth.*, 29 (1992) 228.
- [28] M.A. Bennett, T.-N. Huang, T.W. Matheson und A.K. Smith, *Inorg. Synth.*, 21 (1982) 74.
- [29] A. Hantzsch und J. Urbahn, *Ber.*, 28 (1895) 753.
- [30] M.W. Tjihuis, J.D.M. Herscheid und H.C.J. Ottenheim, *Synth. Comm.*, (1980) 891.
- [31] R.D. Lampeka, A.A. Dvorkin, Yu.A. Simonov, I.O. Fritsky und V.V. Skopenko, *Ukrain. Khim. Zh.*, 55 (1989) 458.
- [32] A.A. Dvorkin, Yu.A. Simonov, V.V. Skopenko, I.O. Fritsky und R.D. Lampeka, *Dokl. Akad. Nauk USSR*, 313(1) (1990) 98.
- [33] D. Shemin und R.M. Herbst, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 1951.
- [34] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technologische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58477, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [35] *MolEN, An Interactive Structure Solution Procedure*, Enraf-Nonius, Delft, 1990.