

Halbsandwich-Komplexe von (S)-1-Amino-2-(methoxymethyl)-pyrrolidin (SAMP)¹

Winfried Hoffmüller, Kurt Polborn², Ingo Krossing², Heinrich Nöth², Wolfgang Beck^{*}

Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, Meiserstraße 1, D-80333 Munich, Deutschland

Eingegangen am 3 März 1997

Abstract

The chlorobridged complexes $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$), $[(p\text{-cymene})\text{RuCl}_2]_2$, $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$, and $[(\text{PET}_3)\text{PdCl}_2]_2$ react with SAMP by cleavage of the chloro bridges to give the corresponding monomeric η^1 -SAMP complexes. The X-ray structural determinations of $\text{Cp}^*\text{RhCl}_2\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{CH}_2)_3)$ and $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{CH}_2)_3)]$ show coordination of the amino group in these complexes. From the chloro-bridged complexes, SAMP and sodium α -ketocarboxylates Schiff-base N,O-chelate complexes were obtained. The structure of the $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{IrO}_2\text{CC}(\text{CH}_3) = \text{N}(\text{NCH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{CH}_2)_3)]$ complex with coordination of the carboxylate-O and the imine-N atom was determined by X-ray diffraction.

Zusammenfassung

Die chloroverbrückten Komplexe $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$), $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$, $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ und $[(\text{PET}_3)\text{PdCl}_2]_2$ reagieren mit SAMP unter Spaltung der Chlorbrücken zu den entsprechenden monomeren η^1 -SAMP Komplexen. Die Röntgenstrukturanalysen von $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{CH}_2)_3)]$ und $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{CH}_2)_3)]$ zeige, daß die Koordination über die NH_2 -Gruppe erfolgt. Aus den chloroverbrückten Komplexen und SAMP entstehen in Gegenwart von Natrium- α -ketocarboxylaten Schiff-Base-N,O-Chelatkomplexe. Die Koordination des Carboxylate-O und Imin-N-Atoms in $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{IrO}_2\text{CC}(\text{CH}_3) = \text{N}(\text{NCH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{CH}_2)_3)]$ wurde durch röntgenographische Bestimmung der Molekülstruktur bewiesen. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Rhodium; Ruthenium; Iridium; Palladium; SAMP; Schiff base complexes; Crystal structure

1. Einleitung

Hydrazinderivate [1,2] können Übergangsmetallkomplexe reduzieren [3–6], oxidieren [7,8] oder verbrücken [9–13]. Sie können als η^2 - [14–18] oder als η^1 -Liganden sowohl über die substituierte [19,20] als

auch über die unsubstituierte [21–23] Aminogruppe koordinieren. (S)-(-)-1-Amino-2-(methoxymethyl)-pyrrolidin (SAMP, Enders Reagenz) ist ein vielseitiges Reagenz für asymmetrische Synthesen [24–27]. SAMP wurde auf seine Komplexbildungseigenschaften bisher wenig untersucht. Kündig et al. [28] sowie Enders et al. [29] erhielten Hydrazon-Komplexe aus SAMP und $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{benzaldehyde})]$ bzw. Ferrocencarboxaldehyd, wobei keine Koordination von SAMP an das Chrom- bzw. Das Eisenatom beobachtet wurde. Tom Dieck et al. [30] synthetisierten Hydrazone aus Glyoxal, Di-

* Korrespondenz-Autor. Fax: +49 89 5902214.

¹ Herrn Professor Günter Schmid zum 60. Geburtstag in Verbundenheit gewidmet.

² Röntgenstrukturanalyse.

acetyl, Pyridincarbaldehyd, 2-Acetylpyridin und SAMP und setzten diese mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ um. Die Hydrazone koordinieren hier jeweils über das Hydrazonstickstoff-Atom.

Schiff-Base-Komplexe bilden sich mit aliphatischen Substituenten unter milden Bedingungen und sind stabiler als die freien Schiff-Basen [31–39].

In der vorliegenden Arbeit wird die Koordination von SAMP an metallorganische Komplexe und die Bildung von SAMP-Hydrazone an Übergangsmetallen untersucht.

2. Ergebnisse und Diskussion

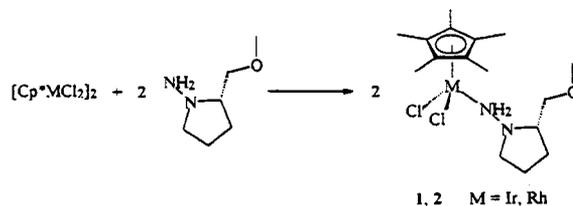
SAMP reagiert mit $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$, $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$, $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$, $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ und $[(\text{PEt}_3)\text{PdCl}_2]_2$ unter Spaltung der Chlorbrücken zu den entsprechenden η^1 -SAMP-Komplexen **1–5** (Schemata 1–4).

Im IR-Spektrum findet man bis zu drei $\nu\text{-NH}$ -Banden, von denen die intensivste bei ca. 3160 cm^{-1} liegt. Die $\delta\text{-NH}$ -Bande tritt im Bereich von $1560\text{--}1585\text{ cm}^{-1}$ auf. Für freies SAMP wurden Absorptionen bei größeren Wellenzahlen (3360 und 1610 cm^{-1}) gefunden [40]. Alle hier vorgestellten Komplexe zeigen eine charakteristische, starke Bande bei ca. 1095 cm^{-1} , die wir der $\nu\text{-CO}$ -Schwingung zuordnen. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erscheinen die Signale. Als Sonde zur Beurteilung der Reinheit der Produkte dienen die Methylgruppen der Aromaten und die Methoxygruppe von SAMP. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **1–4** zeigen keine Auffälligkeiten. Alle Signale für den SAMP-Liganden treten innerhalb enger Grenzen bei den gleichen chemischen Verschiebungen auf, was auf gleiche Koordination schließen läßt.

Von **2** und **4** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt, die die η^1 -Koordination über die Aminogruppe belegen (Abb. 1 und 2, Tabelle 1).

Die Bindungslängen und -winkel sind in den Molekülen **2** und **4** sehr ähnlich. Die N1–N2-Bindung entspricht mit $146(2)$ bzw. $143(1)$ pm einer Einfachbindung. Der Pyrrolidinring ist jeweils so gedreht, daß sich die OME-Gruppe und die Substituenten am Ru- bzw. Rh-Atom Möglichst wenig behindern. Die Komplexe zeigen die Geometrie eines 'three-legged piano stool', wobei die 'Beine' am Ru-Atom geringfügig länger sind, aber dafür einen kleineren Winkel einschließen. Die C–C-Bindungslängen im koordinierten Aromaten sind bei Hexamethylbenzol mit 144 pm um 3 pm länger als bei Cp^* und um 4 pm länger als beim unkoordinierten Benzol.

1–5 sind bei Raumtemperatur an Luft und in Lösung wochenlang stabile Verbindungen. Im Gegensatz dazu zersetzt sich die aus Na_2PdCl_4 und SAMP zugängliche Verbindung **6** an der Luft sehr rasch und ist auch in absoluten Lösungsmitteln nur wenige Stunden halt-

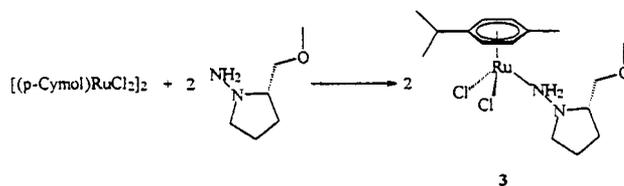


Schema 1.

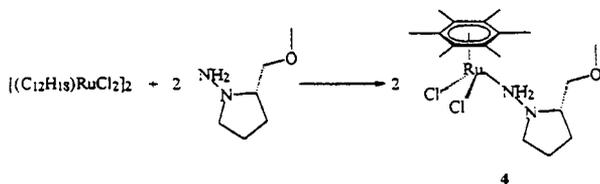
bar. Mit einem Überschuß an SAMP wird **6** augenblicklich zu elementarem Pd reduziert. Diese Eigenschaften deuten auf einen anderen Koordinationstyp in **6** hin. Geplant war ursprünglich die Synthese von $\text{Na}[\text{PdCl}_3(\text{SAMP})]$. Nach mehrmaligem Umfällen von **6** konnten im Produkt keine Natriumionen mehr nachgewiesen werden. In einem $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch wurde die Leitfähigkeit zu $\Lambda = 56.6\text{ cm}^2\text{ }\Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$ bestimmt. Damit wird ausgeschlossen, daß in Lösung eine nicht dissoziierte chloroverbrückte Struktur des Typs $[\text{SAMP}]\text{PdCl}_2]_2$ vorliegt. Für Verbindungen $[\text{LPdCl}_2]_2$ erwartet man im IR-Spektrum drei Banden $\nu\text{-PdCl}$ bei $365\text{--}340$, $335\text{--}310$ und $295\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ [41]. Für $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ werden Absorptionen bei 336 , 193 , 110 und 95 cm^{-1} beobachtet [42,43]. Das IR-Spektrum von **6** spricht somit für das Vorliegen von $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum tritt das Signal für die OCH_2 -Gruppe statt bei 77 ppm (**1–5**) bei 70 ppm auf, was für eine Koordination des Sauerstoff-Atoms in **6** spricht (Schema 5).

Ausgehend von $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$, $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ und $[(\text{PEt}_3)\text{PdCl}_2]_2$ wurden mit SAMP, Na-Pyruvat und im Fall von $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ auch mit dem Natriumsalz von 2-Oxobuttersäure die Schiff-Base-komplexe **7–10** hergestellt. Im Gegensatz zur Synthese der organischen Hydrazone, die höhere Temperaturen und in den meisten Fällen Abdestillieren des gebildeten Wassers erfordert [44,45], erfolgt hier die template-Reaktion bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten, was sie auch für die organische Synthese der Hydrazone interessant macht. Im Falle der pseudotetraedrischen Komplexe **7–9** entsteht ein neues Chiralitätszentrum am Metallzentrum. Das Diastereoisomerenverhältnis liegt bei 60/40 (Schemata 6–8).

Im IR-Spektrum von **7–10** sind die intensiven Banden für die koordinierte Carboxylatgruppe und die Iminofunktion bei $1650\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ charakteristisch. Erwartungsgemäß findet man im Spektrum keine NH-



Schema 2.



Schema 3.

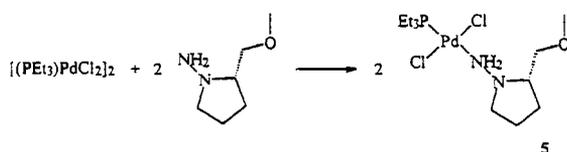
Absorption. Sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum treten die Signale für die beiden Diastereoisomere von **7–9** auf. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Integrale für die Methylgruppe des Pyruvat kleiner als erwartet, obwohl keine Verunreinigung durch **1–4** oder Edukt nachgewiesen werden konnte.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **7** sind in Tabelle 2 und Abb. 3 aufgeführt.

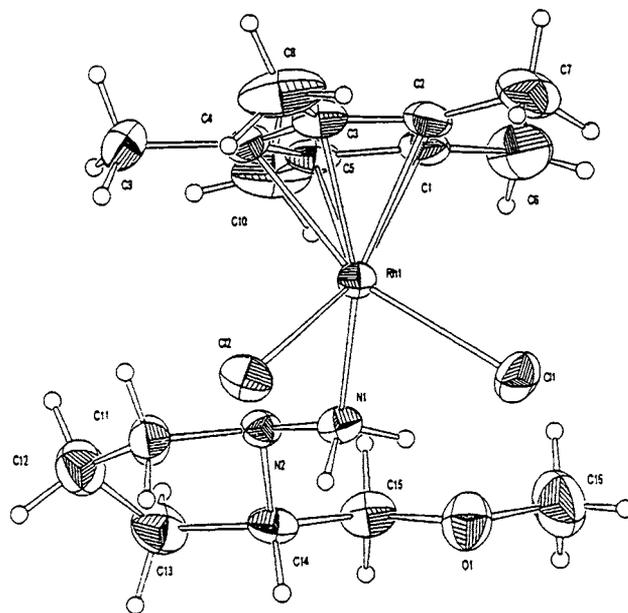
Die Torsionswinkel zeigen, daß der Chelatring nahezu planar ist. Durch diese Geometrie des Chelatliganden erhält man den relativ kleinen O–Ir–N-Winkel von 76° [46]. Die Carboxylatgruppe und das Hydrazonkohlenstoff-Atom sind durch eine Einfachbindung verknüpft. Durch die sp^2 -Hybridisierung an N1 ist die N–N-Bindung auf 140 pm verkürzt. Aufgrund des Bindungswinkels an N2 und der Torsionswinkel Ir1–N1–N2–C11, C17–N1–N2–C11 von nahezu 90° kann eine N–N– π -Wechselwirkung ausgeschlossen werden. Die gefundene Struktur entspricht der von Enders et al. durch spektroskopische Methoden und quantenchemische Untersuchungen vorgeschlagenen bevorzugten Konformation von SAMP-Hydrazonen [47]. Röntgenographische Untersuchungen an SAMP-Hydrazonen zeigen, daß eine große Spanne bei den NN-Bindungslängen (143 bzw. 133 pm) möglich ist [44,48]. Eine sp^2 -Hybridisierung am Pyrrolidin–N-Atom wurde von tom Dieck et al. [30] für die SAMP-Hydrazon- und N,N-Dimethylhydrazon-Komplexe gefunden. Im Gegensatz zu dem Komplex **7** ist dort partieller Doppelbindungscharakter möglich, was sich in der Verkürzung der NN-Bindung auf 138 pm äußert. Die Methoxygruppe bleibt an der Koordination unbeteiligt.

Mit AgBF_4 kann Chlorid aus **7** abstrahiert und die Koordination der Methoxygruppe erzwungen werden. Man erhält die luftempfindliche Verbindung **11** (Schema 9).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **11** fällt das Signal der OCH_2 -Gruppe bei 64.7 ppm auf. Es liegt somit bei deutlich höherem Feld als das entsprechende Signal von



Schema 4.

Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall.

7 und stimmt in der Lage mit dem Signal von **6** überein. Verbindung **11** reagiert sowohl im KBr-Preßling als auch in bromidhaltiger Lösung unter Bildung von **12**. Die spektroskopischen Daten von **12** entsprechen weitgehend denen der Analogverbindung **7**. Versuche, ausgehend von **1** durch Chloridabstraktion einen Chelatkomplex zu erhalten, verliefen nicht erfolgreich. Das in diesem Fall am Komplex verbleibende Chlorid kann die intermediär gebildeten Lewis-sauren Komplexe verbrücken und so zu oligomeren Strukturen unterschiedlicher Kettenlänge führen. Um den Wert der hier vorgestellten Komplexe für die organische Synthese

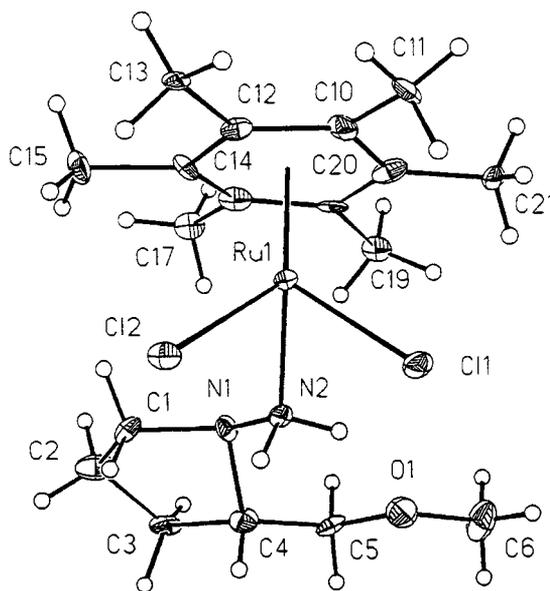


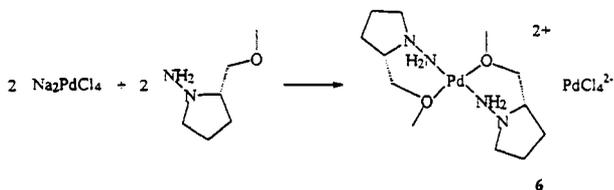
Tabelle 1
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) von **2** und **4**

2		4	
Rh1–C11	239.7(2)	Ru1–C11	243.7(4)
Rh1–C12	241.5(2)	Ru1–C12	241.7(4)
Rh1–N1	213.6(3)	Ru1–N2	214(1)
N1–N2	142.6(5)	N1–N2	146(2)
N2–C11	145.0(6)	C1–N1	146(2)
N2–C14	146.8(6)	C4–N1	153(2)
C13–C14	153.9(7)	C3–C4	156(2)
C11–C12	150.5(7)	C1–C2	147(2)
C12–C13	151.0(8)	C2–C3	149(3)
C14–C15	150.4(7)	C4–C5	152(2)
O1–C15	140.1(6)	C5–O1	140(2)
O1–C16	141.0(7)	C6–O1	142(2)
Rh–C(1–5)	ca. 214.4	Ru1–Arc	ca. 221.6
C11–Rh1–C12	90.95(6)	C12–Ru1–C11	87.3(2)
N1–Rh1–C11	80.8(1)	N2–Ru1–C11	79.2(4)
N1–Rh1–C12	84.8(1)	N2–Ru1–C12	81.9(4)
N2–N1–Rh1	120.3(3)	N1–N2–Ru1	121.3(8)
N1–N2–C14	114.0(3)	N2–N1–C4	111(1)
N1–N2–C11	110.7(3)	N2–N1–C1	113(1)
N11–N2–C14	103.8(4)	C1–N1–C4	102(1)
Torsionswinkel (°)			
Rh1–N1–N2–C11	–74.5(4)		
Rh1–N1–N2–C14	168.9(3)		

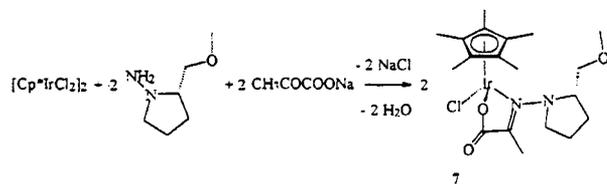
enschätzen zu können, sind Untersuchungen über die Alkylierung und die Hydrolyse der Schiffbase-Komplexe geplant.

3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet, gereinigt und unter Argon aufbewahrt. Die Ausgangskomplexe $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ [49–52], $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ [53], $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ [53], $[(\text{PEt}_3)_2\text{PdCl}_2]_2$ [54] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. SAMP ((*S*)-1-Amino-2-methoxymethylpyrrolidin) wurde von der Firma Merck bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Beim längeren Stehen an der Luft bei Raumtemperatur wurde Zersetzung von SAMP beobachtet. Dieses Problem wurde beim Komplex mit $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}_2]_2$ durch Einsatz eines Überschusses an SAMP umgangen. Zersetzungsprodukte stören die Reaktion nicht. NMR: Jeol



Schema 5.



Schema 6.

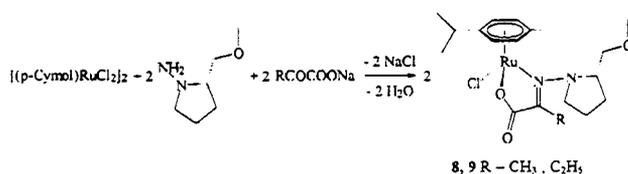
EX-400 und Jeol GSX-270. IR: Perkin-Elmer 841 und Nicolet 520 FT. CHN: Vario EL.



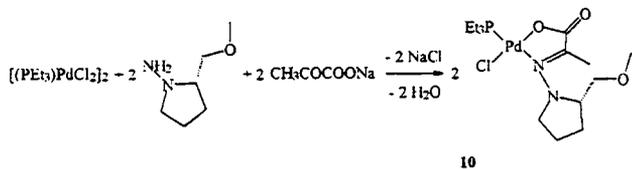
0.1 mmol (80 mg) $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ werden in 4 ml Methanol suspendiert. Man erhält eine orangefarbene Suspension. Bei der tropfenweisen Zugabe von 0.2 mmol (26.5 μl) SAMP erfolgt Farbaufhellung. Nach 10 min Rühren liegt eine weitgehend klare, gelborangefarbene Lösung vor. Das Lösungsmittel wird im Vak. entfernt. Der orangefarbene Rückstand wird in 3 ml Methylenchlorid gelöst und die Lösung in Pentan eingetropft. Aus der Lösung fällt ein gelber Niederschlag aus. Nach Trocknen erhält man ein orangefarbenes Pulver. Ausbeute: 90 mg (85%); Schmp. ca. 160–171°C (Zers.); IR (KBr, cm^{-1}): 3250 s (NH), 3148 vw (NH), 3103 w (NH), 1572 s (δ -NH), 1098 s (C–O). IR (PE, cm^{-1}): 286.8 s (IRCl), 261.5 s (IRCl). ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): δ = 1.2–1.4 (m, 1 H, CH_2), 1.56–2.00 (m, 3 H, CH_2), 1.65 (s, 15 H, Cp^*), 2.40–2.50 (m, 1 H, NCH_2), 2.67–2.76 (m, 1 H, NCH_2), 3.29–3.58 (m, 3 H, NCH , OCH_2), 3.35 (s, 3 H, OCH_3) 4.47 (d, 2J = 10.2 Hz, NH_2), 6.93 (d, 2J = 10.3 Hz, 1 H, NH_2). ^{13}C -NMR (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 8.80 (ArCH_3), 20.79 (C_4 , CH_2), 25.23 (C_3 , CH_2), 56.78 (NCH_2), 59.07 (NCH), 65.93 (OCH_3), 77.67 (OCH_2), 85.04 (ArC). Anal. Gef.: C, 35.91; H, 5.34; N, 5.22%. $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{IrN}_2\text{O}$ ber.: C, 36.36; H, 5.53; N, 5.30%. Molmasse: 528.49.



0.1 mmol (62 mg) $[\text{Cp}(\text{RhCl}_2)]_2$ werden in wenig CH_2Cl_2 suspendiert. Bei Zugabe von 0.2 mmol (26.6 μl) SAMP erhält man eine rote Lösung. Das Lösungsmittel wird vollständig abgezogen und der rote Rückstand wird durch Lösen in CH_2Cl_2 und Fällen mit Pentan gereinigt. Orangefarbenes Pulver. Ausbeute: 90 mg (85%); Schmp. ca. 160–171°C (Zers.); IR (KBr, cm^{-1}): 3269 s (NH), 3110 w (NH), 31, 1574 s (δ -NH), 1097 vs



Schema 7.



Schema 8.

(C–O). IR (PE, cm^{-1}): 277.2 s (RhCl), 257.3 s (RhCl). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.2\text{--}1.4$ (m, 1 H, CH_2), 1.55–2.00 (m, 3 H, CH_2), 1.72 (s, 15 H, Cp*), 2.42–2.52 (m, 1 H, NCH_2), 2.70–2.80 (m, 1 H, NCH_2), 3.35–3.65 (m, 4 H, NCH , OCH_2 , NH_2), 3.40 (s, 3 H, OCH_3) 4.40 (br, NH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.76$ (Ar CH_3), 21.00 (C4, CH_2), 25.27 (C3, CH_2), 57.17 (NCH_2), 59.03 (NCH), 66.40 (OCH_3), 77.66 (OCH_2), 93.63 (d, $2J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 8.6$ Hz, ArC). Anal. gef.: C, 43.80; H, 6.75; N, 6.43%. $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{ORh}$ ber.: C, 43.75; H, 6.66; N, 6.38%. Molmasse: 439.22.

Röntgenstrukturanalyse von **2**: $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{ORh}$ $M = 439.22$; Kristallgröße 0.20*0.33*0.47 mm; orthorhombisch; Raumgruppe $P2_12_1$ (Nr. 19); $a = 829.7$ (3); $b = 1514.8$ (5); $c = 1552.6$ (6) pm; $V = 1.951$ (1) nm^3 ; $Z = 4$; μ (Mo– K_α) = 20.9 cm^{-1} ; $D_{\text{ber}} = 1.495$ g cm^{-3} ; Diffraktometer Enraf Nonius CAD 4; 296 K; Monochromator Graphit; Meßbereich: $4 < 2\theta < 46^\circ$; $\pm h \pm k + 1$; Scan-Breite: $0.60^\circ + 0.35 \tan \theta$; max. Meßzeit 30 s Reflex $^{-1}$; 2696 unabhängige Reflexe; 2434 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]; empirische Absorptionsskorrektur; min/max Transmission: 0.88/0.99; Lösung mit SHELXS86; Verfeinerung mit SHELXL93;

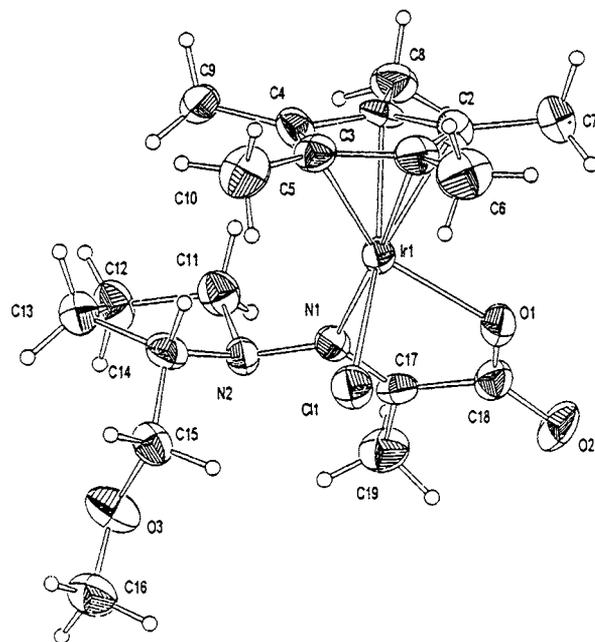
Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) von **7**

Ir1–O1	212(1)	O1–Ir1–N1	76.2(3)
Ir1–N1	213.3(8)	N1–Ir1–C11	87.2(2)
Ir1–C11	238.8(3)	O1–Ir1–C11	86.6(3)
O1–C18	128(2)	C18–O1–Ir1	118.2(8)
O2–C18	122(1)	O2–C18–O1	126(1)
C17–C18	151(2)	O2–C18–C17	120(1)
C17–C19	148(2)	O1–C18–C17	115(1)
N1–C17	129(1)	C(19)–C(17)–C(18)	120(1)
N1–N2	140(1)	N(1)–C(17)–C(18)	115(1)
N2–C11	146(2)	N(1)–C(17)–C(19)	126(1)
N2–C14	147(2)	C(17)–N(1)–N(2)	113.9(9)
C11–C12	149(2)	C(17)–N(1)–Ir(1)	115.4(7)
C12–C13	153(2)	N(2)–N(1)–Ir(1)	130.5(6)
C13–C14	156(2)	N(1)–N(2)–C(11)	114.8(9)
C14–C15	150(2)	N(1)–N(2)–C(14)	113.3(8)
O3–C15	140(1)	C(11)–N(2)–C(14)	109.0(9)
O3–C16	139(2)		
Ir1–C(1–5)	ca. 214.4		

Torsionswinkel ($^\circ$)

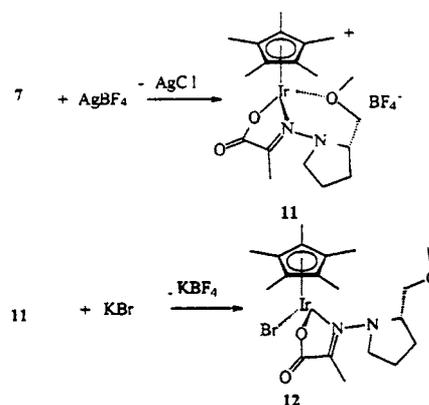
C19–C17–C18–O1	180(1)	N1–C17–C18–O1	–3(1)
C19–C17–C18–O2	–3(2)	N1–C17–C18–O2	174(1)
Ir1–O1–C18–O2	–179(1)	Ir1–N1–N2–C11	91(1)
C17–N1–N2–C11	–85(1)	C17–N1–N2–C14	149(1)
Ir1–N1–N2–C14	–35(1)		

Abb. 3. Molekülstruktur von **7** im Kristall.

max/min. Restelektronendichte 0.236/–0.285 10^{-6} e pm^{-3} ; $R_1 = 0.0273$; $wR_2 = 0.0627$, {calc $w = 1/[\sigma^2 F_o^2] + (0.0614P)^2 + 4.7864P$ } mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ }³.



0.1 mmol (61 mg) $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ werden in 5 ml Methanol gelöst. Bei der tropfenweisen Zugabe von 0.1 mmol (26.5 μl) SAMP hellt sich die Lösung etwas auf. Beim Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein gelborangefarbener Feststoff zurück. Dieser wird zweimal aus Methylenechlorid/Pentan umgefällt und getrocknet. Ausbeute: 68 mg (78%); Schmp. ca. 131 $^\circ\text{C}$ (Zers.); IR



Schema 9.

³ Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen können im Cambridge Crystallographic Data Centre, The Director CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, unter Angabe der Namen der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

(KBr, cm^{-1}): 3261 m (NH), 3162 w (NH), 3103 w (NH), 3052 m (NH), 1564 m (δ -NH), 1094 s, br (C–O). IR (PR, cm^{-1}): 287 vs, br (RUCI). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.20\text{--}1.45$ (m, 1 H, CH_2), 1.34 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.70–2.00 (m, 3 H, CH_2), 2.31 (s, 3H, ArCH_3), 2.50–2.57 (m, 1 H, NCH_2), 2.69–2.75 (m, 1 H, NCH_2), 3.06 (sept, $^3J = 6.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.38 (s, 3 H, OCH_3), 3.47 (d, $^2J = 9.8$ Hz, 1 H, NH_2), 3.45–3.62 (m, 3 H, NCH , OCH_2), 5.14–5.43 (m 4H, C_6H_4), 6.64 (d, $^2J = 10.2$ Hz, 1 H, NH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.63$ (ArCH_3), 20.85 (C4, CH_2), 22.07, 22.48 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.51 (C3, CH_2), 30.68 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 57.01 (NCH_2), 59.29 (NCH), 67.15 (OCH_3), 77.72 (OCH_2), 80.73, 81.41, 81.72, 82.71 (CH), 96.67 (CCH_3), 102.12 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$). Anal. gef.: C, 42.97; H, 6.51; N, 6.71%. $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ ber.: C, 44.04; H, 6.47; N, 6.42%. Molmasse: 436.39.

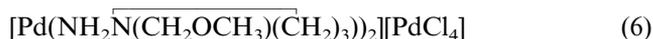


0.15 mmol (100 mg) $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ werden in 10 ml CHCl_3 gelöst. Zu der roten Lösung gibt man 0.4 mmol (53.1 μl) SAMP. Die Lösung färbt sich orange. Das Lösungsmittel wird im Vak. teilweise abgezogen und das Reaktionsprodukt durch Zugabe von Pentan gefällt. Der orangefarbene Niederschlag wird einmal aus CHCl_3 /Pentan umgefällt und getrocknet. Schmp. ca. 185°C (Zers.); IR (Nujol, cm^{-1}): 3406 m br, 3256 s (NH), 1567 m (NH), 1567 m (δ -NH), 1091 vs (C–O). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.20\text{--}1.45$ (m, 1 H, CH_2), 1.60–2.00 (m, 3 H, CH_2), 2.14 (s, 18 H, ArCH_3), 2.25–2.45 (m, 1 H, NCH_2), 2.60–2.80 (m, 1 H, NCH_2), 3.15–3.25 (m 1 H, NCH), 3.30 (d, $^2J = 10$ Hz, 1 H, NH_2), 3.40 (s, 3 H, OCH_3), 3.45–3.55 (m 2 H, OCH_2), 6.40 (d, $^2J = 10$ Hz, 1 H, NH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.27$ (ArCH_3), 20.78 (C4, CH_2), 25.31, (C3, CH_2), 57.19 (NCH_2), 59.09 (NCH), 66.35 (OCH_3), 77.63 (OCH_2), 90.36 (ArC). Anal. gef.: C, 46.29; H, 6.74; N, 5.94%. $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ ber.: C, 46.55; H, 6.94; N, 6.03%. Molmasse: 464.43.

Röntgenstrukturanalyse von **4**: $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ $M = 464.43$; Kristallgröße 0.10*0.10*0.03 mm; monoklin; Raumgruppe $P2_1$; $a = 831.8$ (11); $b = 894.0$ (9); $c = 2602$ (2) pm; $\beta = 95.27$ (5); $V = 1.996$ (4) nm^3 ; $Z = 4$; μ (Mo-K_α) = 20.9 cm^{-1} ; $D_{\text{ber}} = 1.545$ g cm^{-3} ; Diffraktometer Siemens CCD P4; Area-detector; 193 K; Meßbereich: $4.74 < 2\theta < 57.94^\circ$: $-10 < h < 10$, $-11 < k < 11$, $-34 < l < 20$; Frames in ϕ ($0\text{--}360^\circ$); mit $\psi = 28^\circ$, $\omega = 2\theta = 25^\circ$ 65 Frames in ω ($15\text{--}35^\circ$) mit $\psi = 280^\circ$, $2\theta = 29^\circ$, $\phi = 0$; 6401 unabhängige Reflexe; 4551 beobachtete Reflexe [$F > 4\sigma(F)$]; Strukturlösung mit direkten Methoden XS (SHELXTL-Ver.5; Verfeinerung mit SHELXL93; max/min. Restelektronendichte 0.604/–0.563 10^{-6} e pm^{-3} ; $R_1 = 0.0488$; $wR_2 = 0.1363$, $\{\text{calc } w = 1/[\sigma^2 F_o^2 + (0.0799P)^2 + 15.622P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3\}$.



0.1 mmol (59 mg) $[(\text{PEt}_3)\text{PdCl}_2]_2$ werden in Methanol suspendiert. Man erhält eine orangefarbene Suspension. Beim Zutropfen von 0.22 mmol (29.2 μl) SAMP entsteht eine hellgelbe Lösungsmittel ab. Man erhält ein gelbes Öl. IR (in Substanz, cm^{-1}): 3281 m (NH), 3243 m (NH), 3116 w (NH), 1587 m (δ -NH), 1101 s (OCH_3). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind nur die Signale für die CH_3 -Gruppen eindeutig interpretierbar: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.24$ (dt, $^3J = 7.5$ Hz, 4J (^1H , ^{31}P) = 17.54 Hz, 9 H, CH_2CH_3), 1.82–1.95 (m, 6 H, CH_2CH_3), 3.37 (s, 3 H, OCH). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.92$ (d, $2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$ sehr klein, CH_2CH_3), 15.62 (d, $1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 32.3$ Hz, CH_2P), 20.71 (C4, CH_2), 25.14 (C3, CH_2), 58.40 (NCH_2), 59.11 (CHN), 67.13 (d, $7J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 3.6$ Hz, OCH_3), 77.10 (OCH_2), eine nicht identifizierte Verunreinigung (20%) zeigt Signale bei 8.00, 15.53, 15.85 und 71.20. $^{31}\text{P-NMR}$ (109 MHz, CDCl_3): $\delta = 33.40$, eine nicht identifizierte Verunreinigung zeigt ein Singulett bei 32.87.



0.2 mmol (58.8 mg) Na_2PdCl_4 werden in ca. 5 ml Methanol gelöst. Bei der tropfenweisen Zugabe von 0.2 mmol (26.3 μl) SAMP erfolgt nur beim ersten Tropfen Farbaufhellung, später Farbvertiefung. Das Lösungsmittel wird sofort im Vak. abgezogen.

Der Rückstand wird in 5 ml Methylchlorid gelöst. Ein brauner, unlöslicher Rückstand wird abzentrifugiert. Die überstehende Lösung tropft man in 30 ml Pentan, wobei ein ockerfarbener, flockiger Niederschlag ausfällt. Man rührt 5 min. Durch Zentrifugieren gewinnt man einen ockerfarbene Feststoff. Dieser ist luftempfindlich und zersetzt sich in Lösung innerhalb von Stunden. Ausbeute: 84 mg (65%); IR (KBr, cm^{-1}): 3145 s (NH), 3078 s (NH), 1571 m (δ -NH), 1104 vs (OCH_3). IR (PE, cm^{-1}): 334 s (PdCl), 330 s (PdCl). Die Lösungen der Verbindung nicht beständig sind (schwarzer Nd.), ist die Auflösung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums gering. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.4\text{--}2.8$ (m, 4 H, CH_2), 3.1–4.9 (m, 5 H, CHN , NCH_2 , OCH_2), 3.44 (s, 3H, OCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.42$ (C4, CH_2), 27.02 (C3, CH_2), 47.95 (Methanol), 59.26, 59.48, 59.71 (OCH_3 , NCH_2 , NCH), 70.47 (OCH_2). Leitfähigkeit: $\Lambda = 56.6$ $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$; die Messung erfolgte in einem Gemisch aus 10 ml Methanol und 5 ml Methylchlorid. Nach zweimaligem Umfällen wurde durch Flammenprobe bewiesen, daß das Produkt natriumfrei ist. Anal. gef.: C, 22.67; H, 4.81; N, 7.91%. $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}_2^*\text{CH}_3\text{OH}$ ber.: C, 24.13; H, 4.99; N, 8.66%; ber.: C: N, 3.3; gef.: C: N, 3.3 Molmasse: 647.04.



0.1 mmol (80 mg) $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ werden in 5 ml Methanol suspendiert. Dazu gibt man unter Rühren 0.4 mmol (44 mg) Natriumpyruvat. Man beobachtet keine Veränderung. Bei Zugabe von 0.2 mmol (26.5 μl) SAMP entsteht eine hellorangefarbene Lösung. Von dieser wird das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der Rückstand getrocknet. Der hellgelbe Feststoff wird in einem Gemisch aus 5 mol Methylenchlorid und 5 ml Pentan suspendiert. Durch Zentrifugieren wird NaCl von der gelben Lösung abgetrennt. Die Lösung wird im Vak. bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand ist in 0.5 ml Methylenchlorid vollständig löslich. Durch Zugabe von 30 ml Pentan zu dieser Lösung fällt ein gelbes Produkt aus, das abzentrifugiert wird. Dieses bleibt auch beim Trocknen teilweise ölig. Ausbeute: 85 mg (76%); IR (in Substanz, cm^{-1}): 1660 vs, 1654 vs (CO_2 -koord. Und C=N-koord.). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.53\text{--}2.19$ (m, 4 H, CH_2), 1.62, 1.64 (s, ArCH_3), 2.27, 2.29 (s, 3 H, CH_3 v. Pyruvat), 2.60–2.70, 2.90–3.00 (m, 2 H, NCH_2), 3.15–3.61 (m, 3 H, OCH_2 , NCH), 3.24, 3.27 (s, 3 H, OCH_3); da Diastereoisomere und komplizierte Kopplungen vorliegen, lassen sich nur die Signale für die CH_3 -Gruppen zuverlässig zuordnen. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.70$, 9.94 (ArCH_3), 18.87, 19.37 (CH_3 v. Pyruvat), 21.69, 22.37 (C_4 , CH_2), 26.27, 26.78 (C_4 , CH_2), 57.11 (NCH_2), 58.95, 59.13 (NCH), 64.42, 65.10 (OCH_3), 73.78, 74.67 (OCH_2), 86.06 (ArC), 170.08, 170.31 (C=N), 173.65, 174.12 (COO). Aus den Signalintensitäten im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum berechnetes Diastereoisomerenverhältnis bei Raumtemperatur: 58/42. Anal. gef.: C, 39.76; H, 5.59; N, 5.03%. $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{Cl IrN}_2\text{O}_3$ ber.: C, 40.60; H, 5.38; N, 4.98%. Molmasse: 562.08.

Röntgenstrukturanalyse von 7: $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{Cl IrN}_2\text{O}_3$ $M = 562.08$; Kristallgröße 0.07*0.40*0.50 mm; orthorhombisch; Raumgruppe $P2_12_1$ (Nr. 19) $a = 1162.7$ (2); $b = 1254.3$ (3); $c = 1435.9$ (4) pm; $V = 2.0941$ (8) nm^3 ; $Z = 4$; μ (Mo-K_α) = 20.9 cm^{-1} ; $D_{\text{ber}} = 1.783$ g cm^{-3} ; Diffraktometer Enraf Nonius CAD P4; 293 K; Monochromator Graphit; Meßbereich: $4 < 2\theta < 46^\circ$; $\pm h \pm k + 1$; Scan-Breite: $0.50^\circ + 0.35 \tan \theta$; max. Meßzeit 60 s Reflex^{-1} ; 2897 unabhängige Reflexe; 2722 beobachtete Reflexe [$1 > 2\sigma(I)$]; empirische Absorptionsskorrektur; min/max Transmission: 0.41/0.99; Lösung mit SHELXS86; Verfeinerung mit SHELXL93; max/min. Restelektronendichte 1.906/–1.437 10^{-6} e pm^{-3} ; $R_1 = 0.0368$; $wR_2 = 0.0929$, {calc. $w = 1/[\sigma^2 F_o^2] + (0.0614P)^2 + 4.7864P$ } mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ (see footnote 3).



0.1 mmol (61 mg) $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ werden in 5 ml Methanol gelöst. Man gibt 0.2 mmol (22 mg) Natriumpyruvat zu. Es erfolgt keine Veränderung. Zur

Lösung tropft man 0.2 mmol (26.5 μl) SAMP. Im Verlauf von etwa 40 min wird die Lösung orangefarben. Man rührt über Nacht. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der orangefarbene Rückstand in 4 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Von der tieforangefarbenen Suspension zentrifugiert man NaCl ab. Die überstehende Lösung wird mit ca. 45 ml Pentan versetzt. Durch Zentrifugieren wird ein ölig, orangefarbener Niederschlag gewonnen. Zur Reinigung führt man eine säulenchromatographische Trennung durch, wobei Methanol als Fließmittel und Kieselgel 60 als stationäre Phase verwendet wird. Hierbei wird ohne Schutzgas und mit technischen Lösungsmitteln gearbeitet.

Man erhält beim Eindampfen der Produktfraktion ein hellgelbes Pulver. Ausbeute: 45 mg (48%); Schmp. ca 130°C (Zers.); IR (KBr, cm^{-1}): 1655 vs (COO -koord. Und C=N-koord.), 1098 s (OCH_3). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.13$, 1.15 (d, $^3J = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (d, $^3J = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15–1.30 (m, 1H, CH_2), 1.60–2.15 (m, 3H, CH_2), 2.20–2.24 (4 s, insgesamt 6 H, $\text{CH}_3\text{C=N}$, ArCH_3), 2.81–2.90, 2.98–3.12, 3.30–3.38, 3.50–3.70, 3.85–3.95 (m, 6 H, NCH_2 , NCH , OCH_2 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.26, 3.27 (s, 3 H, OCH_3), 5.24–5.69 (m, 4 H, arom. CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.09$, 18.48, 18.57, 18.95 (ArCH_3 , CH_3 v. Pyruvat), 21.16, 21.50 (C_4 , CH_2), 21.98, 22.79 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.67, 23.47 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.45, 27.54 (C_3 , CH_2), 30.58, 30.95 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 54.51, 56.63 (NCH_2), 59.07, 59.28 (NCH), 64.18, 64.62 (OCH_3), 73.63, 76.16 (OCH_2), 77.52, 78.02 (ArCH), 80.01 (ArCH), 83.23, 83.41 (ArCH), 84.78, 85.09 (ArCHO), 95.64, 96.48 (aromat. CCH_3), 103.86, 104.21 (aromat. $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 171.34, 171.99, 172.04, 172.62 (C=N , COO). Aus den Signalintensitäten berechnetes Diastereoisomerenverhältnis: 65/35. Anal. gef.: C, 46.66; H, 6.46; N, 5.76%. $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Ru}$ ber.: $^*\text{H}_2\text{O}$ C, 46.77; H, 6.40; N, 5.74. Molmasse: 469.98.

[(*p*-Cymol)-



0.09 mmol (55 mg) $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ werden in 5 ml Methanol gelöst. Der orangefarbenen Lösung setzt man 0.2 mmol (24.8 mg) des Natriumsalzes von 2-Oxobuttersäure zu. Auch nach Zugabe von 0.2 mmol (26.5 μl) SAMP bleibt die Farbe unverändert. Methanol wird im Vak. abgezogen, wobei ein gelbes Pulver zurückbleibt. Dieses wird in 4 ml CH_2Cl_2 suspendiert und das ungelöste NaCl abzentrifugiert. Die überstehende Lösung wird in 30 ml Pentan eingetropt. Der gelbe, flockige Niederschlag wird zentrifugiert. Ausbeute: 74 mg (85%); IR (Nujol, cm^{-1}): 1656 vs, (CO_2 , C=N). Im $^1\text{H-NMR}$ sind nur die Signale für die Methylgruppen zuverlässig zuzuordnen: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.00$ (t, $^3J = 7.51$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.08 (t, $^3J =$

7.51 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 1.20 (d, ³J = 6.56 Hz, 3 H, CH(CH₃)₂), 1.21 (d, ³J = 6.53 Hz, 3 H, CH(CH₃)₂), 1.29 (d, ³J = 6.96 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂), 1.20–1.30 (m, 2 H, CH₂-SAMP), 1.70–2.20 (m, 10 H, CH₂-SAMP, CH₂CH₃), 2.27, 2.31 (s, 6 H, Ar-CH₃), 2.60–3.50 (m, 12 H, CH(CH₃)₂, NCH, NCH₂, OCH₂), 3.32 (s, 6 H, OCH₃), 5.45–5.77 (m, 8 H, aroma. CH). ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 11.10, 11.19 (CH₂CH₃), 18.52 (ArCH₃), 20.89, 21.08, 21.35, 22.78, 22.94, 23.30 (CH(CH₃)₂, C4, CH₂), 24.49, 24.78 (CH₂CH₃), 27.01, 27.15 (C3, CH₂), 30.50, 30.81 (CH(CH₃)₂), 56.13, 56.70 (NCH₂), 58.91, 59.08 (NCH), 63.95 (OCH₃), 73.29, 75.57 (OCH₂), 77.68, 79.41, 83.70, 83.88, 85.53, 85.85 (aromat. CH), 95.17, 96.18 (aromat. CCH₃), 103.61, 103.79 (aromat. CCH(CH₃)₂), 170.83, 171.48 (C=N), 178.15, 178.71 (COO). Aus den Signalintensitäten berechnetes Diastereoisomerenverhältnis: 57/43. Anal. gef.: C, 47.80; H, 6.26; N, 5.67%. C₂₀H₃₁ClN₂O₃RU ber.: *0.5 H₂O C, 48.73; H, 6.54; N, 5.68%. Molmasse: 484.00.

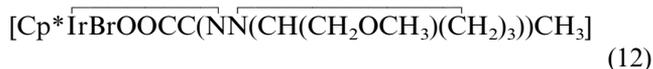


0.10 mmol (59 mg) [(PEt₃)PdCl₂]₂ werden in 5 ml Methanol suspendiert. Man erhält eine orangefarbene Suspension. Zugabe von 0.22 mmol (24.4 mg) Natriumpyruvat führt zu keiner Veränderung. Nach Zugabe von 0.22 mmol (29.2 µl) SAMP liegt eine gelbe Lösung vor. Nach 60 min wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Zugabe von 2 ml CH₂Cl₂ erhält man eine gelbe Suspension. Man zentrifugiert NaCl ab. Das Lösungsmittel wird ohne Wasserbad im Vakuum abgezogen. Dabei entsteht durch die Verdunstungskälte kein Öl, sondern ein Feststoff. IR (Nujol, cm⁻¹): 1662 s, 1656 s (COO, C=N), 1108 m (C–O). Im ¹H-NMR sind lediglich die Signale für die CH₃-Gruppen aussagekräftig. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.22 (dt, ³J = 7.8 Hz, 3J (³¹P, ¹H) = 18.1 Hz, 9 H, CH₂CH₃), 1.1–2.2 (div. M, 4 H, CH₂), 1.83 (dq, 2J (³¹P, ¹H) = 11.7 Hz, ³J = 7.8 Hz, 6 H, CH₂CH₃), 2.29 (s, 3 H, CH₃CN), 2.90–4.10 (div. M, 5 H, NCH₂, NCH, OCH₂), 3.31 (s, 3 H, OCH₃). ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 7.68 (CH₂CH₃), 14.35 (d, 1J (³¹P, ¹³C) = 31.3 Hz, CH₂P), 17.35 (CH₃CN), 22.77 (C4, CH₂), 26.75 (C3, CH₂), 54.97 (NCH₂), 58.83 (NCH), 63.44 (OCH₃), 75.70 (OCH₂), 172.59 (C=N), 176.41 (COO). Diese Verbindung ist durch das gleiche Nebenprodukt (ca. 15%) wie bei **5** verunreinigt. Eine chromatographische Reinigung gelang nicht. ³¹P-NMR (36.3 MHz, CDCl₃): δ = 33.52. C₁₅H₃₀ClN₂O₃PPd; die Verbindung ist nicht analysenrein (s.o.).



0.53 mmol (300 mg) **7** werden in 10 ml Methanol gelöst. Es bildet sich eine klare, orangefarbene Lösung.

Bei Zugabe von 0.6 mmol (117 mg) AgBF₄ beobachtet man eine rasche Trübung und eine Farbverschiebung nach gelb. Unter Asschluß von Licht läßt man 5 min rühren, zentrifugiert den farblosen Niederschlag ab und entfernt das Lösungsmittel der überstehenden, gelben Lösung. Der Rückstand wird mit 15 ml CH₂Cl₂/Pentan (4:1) extrahiert. Das Lösungsmittel der überstehenden Lösung wird entfernt, es bleibt ein orangefarbenes Öl zurück. Dieses wird in wenigen Tropfen CH₂Cl₂ gelöst und mit 20 ml Pentan versetzt, wobei sich an der Glaswand ein orangefarbenes Öl absetzt, das erstarrt. Durch Längeres Rühren erhält man den Großteil des Produkts als Pulver. Es wird zentrifugiert, das Lösungsmittel abdekantiert und der Rückstand getrocknet. Das Produkt ist ein gelbes, luftempfindliches Pulver. Ausbeute: 230 mg (71%); Schmp. 45°C (Zers.); IR (Nujol, cm⁻¹). 1590 vs (COO koord., C=N koord.). ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.68, 1.70 (s, 15 H, Ar-CH₃), 2.34, 2.35 (s, 3 H, CH₃ v. Pyruvat), 3.31 3.34 (s, 3 H, OCH₃); es können nur die Signale der CH₃-Gruppen zugeordnet werden, da Diastereoisomere und komplizierte Kopplungen vorliegen. ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 9.66, 9.93 (ArCH₃), 18.79 (CH₃ v. Pyruvat), 22.03, 22.26 (C4, CH₂), 26.07, 26.32 (C3, CH₂), 55.33 (NCH₂), 58.67, 58.89, 59.42, 59.54 (NCH, OCH₃), 64.68 (OCH₂), 87.07, 87.47 (ArC), 160.50 (C=N), 178.53 (COO); es zeigen sich Signale geringer Intensität, die vermutlich **6** zugeordnet werden können bei: 65.38, 74.00, 171.15; eine weitere, nicht identifizierte Verunreinigung liefert Signale bei: 20.31, 70.19, 80.88. Aus den Signalintensitäten berechnetes Diastereoisomerenverhältnis bei Raumtemperatur: 62/38. Anal. gef.: C, 39.80; H, 5.67; N, 4.29%. C₁₉H₃₀BF₄IrN₂O₃ ber.: C, 37.20; H, 4.93; N, 4.57%. Molmasse: 613.48.



0.28 mmol (170 mg) **11** werden in 15 ml Methanol gelöst. Es bildet sich eine dunkelorangefarbene, klare Lösung. Man gibt 42 mmol (5.0 g) fein geriebenes KBr dazu. Die orangefarbene Suspension rührt man eine Stunde und entfernt dann das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in 15 ml CH₂Cl₂/Pentan (4:1) suspendiert. Nach dem Zentrifugieren wird der Niederschlag verworfen und das Lösungsmittel von der überstehenden Lösung entfernt. Es bleibt ein Öl zurück, welches mit wenigen Tropfen CH₂Cl₂ aufgenommen und mit 15 ml Pentan versetzt wird. Man zentrifugiert und dekantiert die Lösung ab. Beim Trocknen erstarrt das orangefarbene Öl. Ausbeute: 105 mg (60%); Schmp.: 149°C (Zers.); IR (KBr, cm⁻¹): 1654.1 vs (CO₂ koord., C=N-koord.), 1118.2 s (OCH₃). ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.65–2.25 (m, 4 H, CH₂), 1.71, 1.73 (s, 15 H, ArCH₃), 2.34, 2.36 (s, 3 H, CH₃ v. Pyruvat), 2.69–2.78, 2.97–3.07 (m, 2 H, NCH₂), 3.24–3.30 (m, 3

H, OCH₂, NCH), 3.31, 3.34 (s, 3 H, OCH₃); da Diastereoisomere und komplizierte Kopplungen vorliegen, lassen sich nur die Signale für die CH₃-Gruppen zuverlässig zuordnen. ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃). δ = 10.03, 10.31 (ArCH₃), 19.00, 19.60 (CH₃ v. Pyruvat), 21.80, 22.52 (C4, CH₂), 26.20, 26.83 (C3, CH₂), (OCH₃), 73.99, 74.56 (OCH₂), 86.36 (ArC), 169.42, 169.59 (C = N), 173.52, 173.96 (COO). Aus den Signalintensitäten ergibt sich für das Verhältnis der Diastereoisomeren bei Raumtemperatur: 53/47. Anal. Gef.: C, 36.38; H, 4.67; N, 4.37%, C₁₉H₃₀BrIrN₂O₄ ber.: C, 36.66; H, 4.86; N, 4.50%. Molmasse: 622.58.

Anerkennung

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Der DEGUSSA AG, Frankfurt danken wir für wertvolle Chemikalien.

Bibliographie

- [1] D. Sutton, Chem. Rev. 93 (1993) 995.
 [2] J.R. Dilworth, Coord. Chem. Rev. 21 (1976) 29.
 [3] A.D. Allen, C.V. Senoff, Chem. Comm. (1965) 621.
 [4] F. Bottomley, R.O. Harris, V.P. Reinsalu, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 5595.
 [5] J.E. Furgesson, J.L. Love, Chem. Comm. (1969) 399.
 [6] J. Chatt, G.J. Leigh, D.M.P. Mingos, R.J. Paske, J. Chem. Soc. A (1968) 2636.
 [7] J. Chatt, J.D. Garforth, N.P. Johnson, G.A. Rowe, J. Chem. Soc. (1964) 601.
 [8] F. Bottomley, Can. J. Chem. 48 (1970) 351.
 [9] T.V. Ashworth, M.J. Nolte, R.H. Reinmann, E. Singleton, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1977) 757.
 [10] T.V. Ashworth, R.H. Reimann, E. Singleton, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1978) 1036.
 [11] T.V. Ashworth, M.J. Nolte, R.H. Reimann, E. Singleton, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1978) 1043.
 [12] D. Sellmann, K. Jödden, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16 (1977) 464.
 [13] D. Sellmann, R. Gerlach, K. Jödden, J. Organomet. Chem. 178 (1979) 433.
 [14] R.R. Schrock, A.H. Liu, M.B. O'Regan, W.C. Finch, J.F. Payack, Inorg. Chem. 27 (1988) 3574.
 [15] S. Cai, R.R. Schrock, Inorg. Chem. 30 (1991) 4105.
 [16] T.E. Glassman, M.G. Vale, R.R. Schrock, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 8098.
 [17] N.A. Bailey, P.D. Frisch, J.A. McCleverty, N.W.J. Walker, J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1975) 350.
 [18] R.R. Schrock, T.E. Glassman, M.G. Vale, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 725.
 [19] D. Nicholls, M. Rowley, R. Swindells, J. Chem. Soc. A. (1966) 950.
 [20] E.W. Ainscough, L.K. Petersen, K.I. Thé, G.L. Wilson, Can. J. Chem. 47 (1960) 3405.
 [21] T.V. Ashworth, M.J. Nolte, E. Singleton, J. Organomet. Chem. 139 (1977) 73.
 [22] T.V. Ashworth, M.J. Nolte, E. Singleton, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1978) 1040.
 [23] R.H. Crabtree, A.J. Pearman, J. Organomet. Chem. 141 (1977) 325.
 [24] D. Enders, Merck-Schuchardt News (1997) 1.
 [25] D. Enders, M. Klatt, in: L.A. Paquette (Ed.), Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, Wiley, New York, 1995, p. 178.
 [26] D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, Org. Synth. 65 (1987) 183.
 [27] D. Enders, in: J.D. Morrison (Ed.), Asymmetric Synthesis, vol. 3, Academic Press, Orlando, FL, 1984, p. 275.
 [28] E. Kündig, R. Liu, A. Ripa, Helv. Chim. Acta 75 (1992) 2657.
 [29] D. Enders, R. Lochtman, G. Raabe, Synlett. (1996) 126.
 [30] J. Ehlers, H. tom Dieck, Z. Anorg. Allg. Chem. 560 (1988) 80.
 [31] K. Severin, R. Bergs, M. Maurus, S. Mihan, W. Beck, Z. Naturforsch. B 50 (1995) 265.
 [32] J. Meder, W. Petri, W. Beck, Chem. Ber. 117 (1984) 827.
 [33] P. Krumholz, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 2163.
 [34] E.O. Fischer, L. Knauß, Chem. Ber. 103 (1970) 1262.
 [35] H. tom Dieck, I.W. Renk, Chem. Ber. 104 (1971) 110.
 [36] R.B. King, W.M. Douglas, Inorg. Chem. 13 (1974) 1339.
 [37] F.W.S. Benfield, M.L.H. Green, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1974) 1244.
 [38] W.A. Herrmann, Chem. Ber. 107 (1974) 2899.
 [39] D. Sellmann, E. Thallmair, Angew. Chem. 87 (1975) 772; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14 (1975) 753.
 [40] D. Enders, P. Frey, H. Kipphardt, Org. Synth. 65 (1987) 173.
 [41] R.J. Goodfellow, P.L. Ooggin, J. Chem. Soc. A (1967) 1897.
 [42] P.J. Hendra, J. Chem. Soc. A (1967) 1298.
 [43] J. Hiraiishi, T. Shimanouchi, Spectrochim. Acta 22 (1966) 1483.
 [44] D. Enders, H. Dyker, G. Raabe, Angew. Chem. 104 (1992) 649; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 31 (1992) 618.
 [45] D. Enders, Angew. Chem. 105 (1993) 420; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32 (1993) 421.
 [46] R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, Chem. Ber. 123 (1990) 767.
 [47] P. Rademacher, H.-U. Pfeffer, D. Enders, H. Eichenauer, P. Weuster, J. Chem. Res. (M) (1979) 2501.
 [48] D. Enders, M. Knopp, J. Runsink, G. Raabe, Angew. Chem. 107 (1995) 2442; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34 (1995) 2278.
 [49] C. White, A. Yates, P.M. Maitlis, Inorg. Synth. 29 (1992) 228.
 [50] J.W. Kang, K. Moseley, P.M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 5970.
 [51] B.L. Booth, R.N. Hazeldine, M. Hill, J. Chem. Soc. A (1969) 1299.
 [52] W.P. Fehlhammer, W.A. Hermann, K. Öfele, in: G. Brauer (Ed.), Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, vol. 3, Enke, Stuttgart, 1981, p. 1961.
 [53] M.A. Bennett, T.-N. Huang, T.W. Matheson, A.K. Smith, Inorg. Synth. 21 (1982) 74.
 [54] F.R. Hartley, Organomet. Chem. Rev. Section A 6 (1970) 119.