

# Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, CXXVII<sup>☆</sup> Halbsandwich-Komplexe von Ruthenium, Rhodium und Iridium sowie phosphanhaltige Palladium- und Platin(II)-Komplexe mit Schiff-Basen aus $\alpha$ -Aminosäureanionen und Aldehyden

Armin Fehn, Theodor Ederer, Shahram Mihan<sup>1</sup>, Wolfgang Beck<sup>\*</sup>

Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, Butenandtstr. 5–13, Haus D, D-81377 München, Deutschland

Eingegangen am 7 Juni 2000

Herrn Professor Henri Brunner zum 65. Geburtstag gewidmet

---

## Abstract

Reactions of the anions (L) of Schiff bases from *S*- $\alpha$ -amino acids and cinnamic aldehyde or 4-methoxy or 2,4-dimethoxy benzaldehyde with chloro-bridged compounds  $(R_3P)(Cl)M(\mu-Cl)_2M(Cl)(PR_3)$  ( $M = Pd, Pt$ ),  $(p\text{-cymene})(Cl)Ru(\mu-Cl)_2Ru(Cl)(p\text{-cymene})$  and  $(Cp^*)(Cl)M(\mu-Cl)_2M(Cl)(Cp^*)$  ( $M = Rh, Ir$ ) give the (*N,O*) chelate complexes *cis/trans*- $(R_3P)(Cl)M(L)$ ,  $(p\text{-cymene})(Cl)RuL$  and  $(Cp^*)(Cl)M(L)$  ( $M = Rh, Ir$ ). The complexes  $(Cp^*)(Cl)M[O_2CCH(CHMe_2)N=CH-CH=CHPh]$  ( $M = Rh, Ir$ ) with a chiral metal atom are formed with a high diastereoisomeric excess (9/1). The structures of  $(p\text{-cymene})(Cl)Ir[O_2CCH(CHMe_2)N=CH-CH=CHPh]$  (**7**), *cis*-(*P,N*)- $(^iBu_3)(Cl)Pt[O_2CCH(Me)-N=CH-C_6H_4OMe]$  (**19**),  $(Cp^*)(Cl)Rh[O_2CCH(Me)N=CH-C_6H_4OMe]$  (**22**) and of  $(p\text{-cymene})(Cl)Ru[O_2CCH(Me)N=CHC_6H_3(OMe)_2]$  (**26**) were determined by X-ray diffraction. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:**  $\alpha$ -Amino acids; Iridium; Metal complexes; Palladium; Platinum; Rhodium; Ruthenium; Schiff bases

## Zusammenfassung

Die Umsetzungen der Anionen (L) von Schiff-Basen aus *S*-Aminosäuren und Zimtaldehyd, 4-Methoxy- bzw. 2,4-Dimethoxybenzaldehyd mit den chloroverbrückten Verbindungen  $(R_3P)(Cl)M(\mu-Cl)_2M(Cl)(PR_3)$  ( $M = Pd, Pt$ ),  $(p\text{-cymol})(Cl)Ru(\mu-Cl)_2Ru(Cl)(p\text{-cymol})$  und  $(Cp^*)(Cl)M(\mu-Cl)_2M(Cl)(Cp^*)$  ( $M = Rh, Ir$ ) und liefern die *N,O*-Chelatkomplexe *cis/trans*- $(R_3P)(Cl)M(L)$  und die Komplexe  $(p\text{-cymol})(Cl)RuL$  und  $(Cp^*)(Cl)M(L)$  ( $M = Rh, Ir$ ). Die Strukturen von vier dieser Komplexe wurden röntgenographisch bestimmt. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

---

## 1. Einleitung

Optisch aktive, zweizählige Schiff-Basen (z.B. Pyridin Salicylaldehyd, Pyrrolaldehyd) wurden von

Brunner und Herrmann in die metallorganische Chemie eingeführt [1]. Bock und tom Dieck erhielten Tetracarbonyl-Komplexe von Metallen der 6. Nebengruppe mit Pyridincarbaldimininen [2].

Freie Schiff-Basen aus Aminosäureestern sind wohl bekannt und werden zur Synthese von neuartigen  $\alpha$ -Aminosäuren genutzt [3]. Hingegen sind unseres Wissens Berichte über freie Schiff-Basen aus Aminosäuren bzw.  $\alpha$ -Aminocarboxylaten selten [4]. Zahlreiche Komplexe mit Schiff-Basen bilden sich in einer template

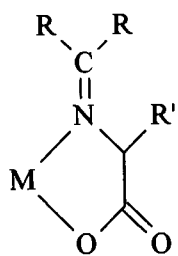
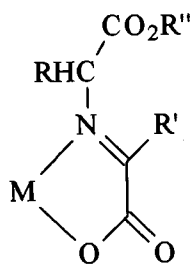
<sup>☆</sup> CXXVI. Mitteilung. R. Hubel et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 626 (2000) 1701.

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +49-89-21807464; fax: +49-89-21807866.

E-mail address: wbe@anorg.chemie.uni-muenchen.de (W. Beck).

<sup>1</sup> Röntgenstrukturanalyse.

Reaktion am Metall-Ion aus Aminosäuren und Aldehyden, die eine zusätzliche Donorfunktion besitzen (z.B. Salicylaldehyd- Pyridoxal, Brenztraubensäure [5]). Aus  $\alpha$ -Aminosäure und Aldehyden bzw.  $\alpha$ -Oxoanionen entstehen die Chelat-Komplexe **A** bzw. **B**.

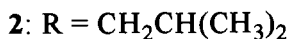
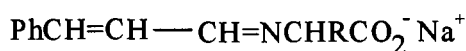
**A****B**

In unserem Arbeitskreis wurden zahlreiche metallorganische Verbindungen mit Schiff-Basen aus  $\alpha$ -Aminosäuren synthetisiert [6]. Kürzlich wurden von Herrick et al. [7] Tetracarbonyl-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram mit Schiff-Basen aus Pyridinaldehyd und  $\alpha$ -Aminosäureestern beschrieben. Vor kurzem berichteten wir über verschiedene Komplexe mit Schiff-Basen aus Polyen-Mono- sowie -Dialdehyden und  $\alpha$ -Aminosäureanionen [8]. Im folgenden stellen wir eine Reihe von Komplexen mit Schiff-Basen aus  $\alpha$ -Aminocarboxylaten und Zimtaldehyd sowie Methoxy-substituiertem Benzaldehyd vor.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Komplexe mit Schiff-Basen von Zimtaldehyd und $\alpha$ -Aminosäureanionen

Freie Schiff-Basen aus Zimtaldehyd und  $\alpha$ -Aminosäureestern wurden beschrieben [9]. Die Schiff-Basen aus Zimtaldehyd und Natrium-L-valinat- bzw. -L-leucinat **1** und **2** wurden unter milden Bedingungen in einem Methanol/Toluol-Gemisch (vgl. Lit. [8]) erhalten.



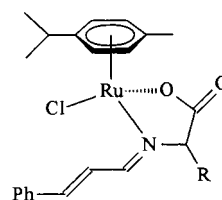
Die dimeren Halbsandwich-Komplexe [( $\eta^6$ -Cymol)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [ $\eta^5$ -Cp\*MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (M = Rh, Ir) setzen sich mit den Schiff-Base-Liganden **1** und **2** unter Spaltung der Chlorbrücken [10] und Substitution von Chlorid zu den neutralen Chelat-Komplexen **3–8** um. In den IR-Spektren von **3–8** können die  $\nu_{\text{C=N}}$ - und  $\nu_{\text{asCO}_2}$ -Banden (1645–1660 und 1625–1640 cm<sup>-1</sup>) meist als getrennte

Absorptionen beobachtet werden. Die  $\nu_{\text{sCO}_2}$ -Absorption findet man bei 1360–1390cm<sup>-1</sup> und die  $\nu_{\text{M-Cl}}$ -Bande im Bereich vor 260–295 cm<sup>-1</sup>.

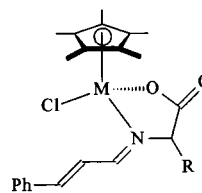
In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind jeweils zwei Diastereoisomere von **3–8** zu erkennen. Es werden zwei scharfe Signalsätze beobachtet, entsprechend einer langsameren Epimerisierung auf der NMR-Zeitskala. Die Diastereoselektivität ist für **5** und **7** höher als bei den (*N,O*)-Chelaten Cp\*M(Cl)(valinat) (M = Rh, Ir) und ähnlich hoch wie bei entsprechenden Prolinat-Komplexen [11].

Durch das chirale Ru-Atom in **3** und **4** sind die Isopropyl-CH<sub>3</sub>- und die *p*-Cymol-Ring-CH-Gruppen diastereotop und es werden hierfür zwei bzw. vier Dubletts gefunden. Auch für die diastereotopen CH<sub>3</sub>-Gruppen von Valinat erscheinen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **3–8** jeweils zwei Dubletts. Dementsprechend wurden im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **3** und **4** vier Signale für die beiden Isopropylgruppen und vier Signale für den *p*-Cymol-Ring beobachtet. In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **5–8** treten jeweils zwei CH<sub>3</sub>-Signale des Valinats auf.

Die Röntgenstrukturanalyse von **7** ergab, daß der untersuchte Kristall (durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung) in der Elementarzelle

**3, 4**

Verbindung	Aminosäure	R	Diastereomerenverhältnis
<b>3</b>	L-Valin	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	87/13 ( CD <sub>3</sub> OD, CDCl <sub>3</sub> )
<b>4</b>	L-Leucin	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	67/33 ( CD <sub>3</sub> OD, CDCl <sub>3</sub> )

**5-8**

Verbindung	M	Aminosäure	R	Diastereomerenverhältnis
<b>5</b>	Rh	L-Valin	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	90/10 ( CD <sub>3</sub> OD, CDCl <sub>3</sub> )
<b>6</b>	Rh	L-Leucin	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	85/15 ( CD <sub>3</sub> OD, CDCl <sub>3</sub> )
<b>7</b>	Ir	L-Valin	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	95/5 ( CD <sub>3</sub> OD, CDCl <sub>3</sub> )
<b>8</b>	Ir	L-Leucin	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	83/17 ( CDCl <sub>3</sub> )

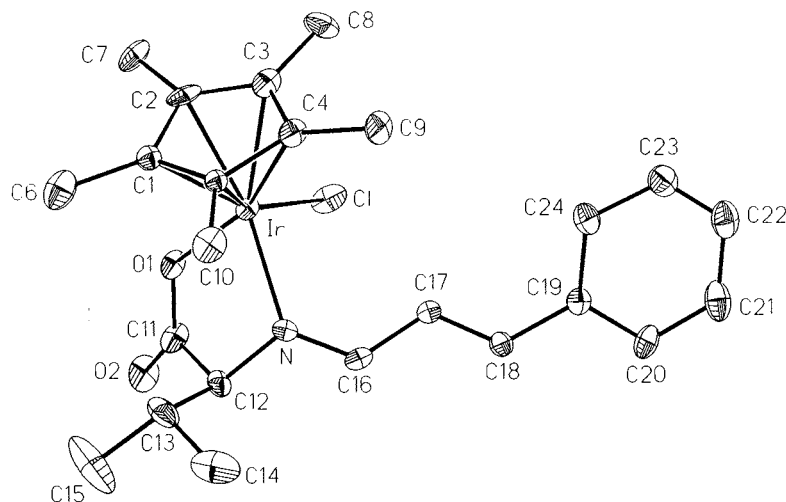


Abb. 1. Struktur von 7 im Kristall.

nur das  $S_C R_{Ir}$ -Diastereomere (Abb. 1) enthielt. Der  $C_5Me_5$ -Ring ist fehlgeordnet, weshalb die Kohlenstoffatome C1 und C2 nur isotop verfeinert wurden. Geometrie und Bindungslängen (Tabelle 1) um das Iridiumatom entsprechen den Erwartungen. Die Winkelsumme um das Stickstoffatom beträgt  $359.6^\circ$ , um das  $sp^2$ -Kohlenstoffatom C11  $360.2^\circ$ .

Wird in chlorohaltigen (*N,O*)-Aminocarboxylat-Halbsandwich-Komplexen der Chlorid-Ligand abstrahiert, so erhält man ein 16-Elektronenfragment. Mit Allylglycinat wird dieses durch die Koordination der Allylgruppe abgesättigt [12]. In anderen Fällen kommt es zur Oligomerisierung unter Ausbildung von Carboxylat-Brücken [13]. Jedoch sind mit *N*-acyl-aminocarboxylaten auch 16-Elektronensysteme stabil [14].

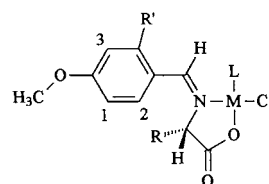
Durch Umsetzung von 7 und 8 mit  $AgBF_4$  wurden die Verbindungen 9–10 mit der Zusammensetzung  $Cp^*Ir(O_2CCH(R)N=CH-CH=CHPh)^+ BF_4^-$  ( $R = ^iPr, CH_2 ^iPr$ ) erhalten. Die  $^1H$ -NMR-Spektren weisen auf das Vorliegen von mindestens zwei Diastereoisomeren hin. Aus den  $^1H$ -NMR-Spektren geht zudem hervor, daß keine Koordination der C=C-Doppelbindung erfolgt. In den IR-Spektren von 9 und 10 treten eine intensive CO-Absorption bei  $1625\text{ cm}^{-1}$  und eine zusätzliche Bande um  $1580\text{ cm}^{-1}$  auf; letztere deutet auf eine carboxylat-verbrückte Struktur [13] hin.

## 2.2. Metallkomplexe mit Schiff-Basen aus Aminosäureanionen und *p*-Methoxy und 1,4-Dimethoxybenzaldehyd

Freie Schiff-Basen aus dem aktivierten 4-Methoxybenzaldehyd und  $\alpha$ -Aminosäuren sowie deren Estern finden sich in der Literatur [4,15]. Durch Umsetzung von L-Valinat bzw. L-Alanin mit den Aldehyden (5% Überschuß) sind die Natriumsalze der Imine 11–13 als farblose bis schwach gelbe Pulver zugänglich.

Diese Liganden liefern in bewährter Weise [10] mit den

chlorverbrückten Verbindungen  $(R_3P)(Cl)M(\mu-Cl)_2M(Cl)(PR_3)$  ( $M = Pd, Pt$ ),  $(Cp^*)(Cl)M(\mu-Cl)_2M(Cl)(Cp^*)$  ( $M = Rh, Ir$ ) sowie  $(p\text{-Cymol})(Cl)Ru(p\text{-Cl})_2Ru(Cl)(p\text{-Cymol})$  die Komplexe 14–26.



14-26

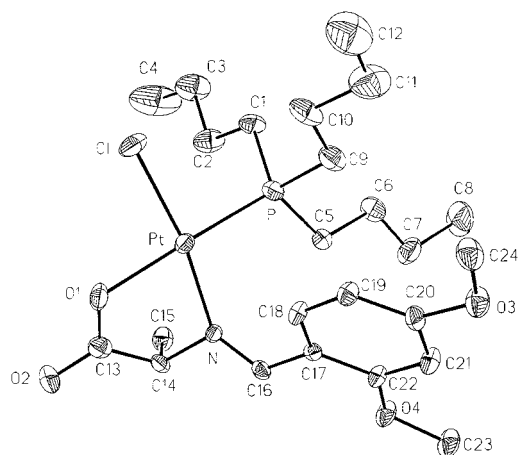
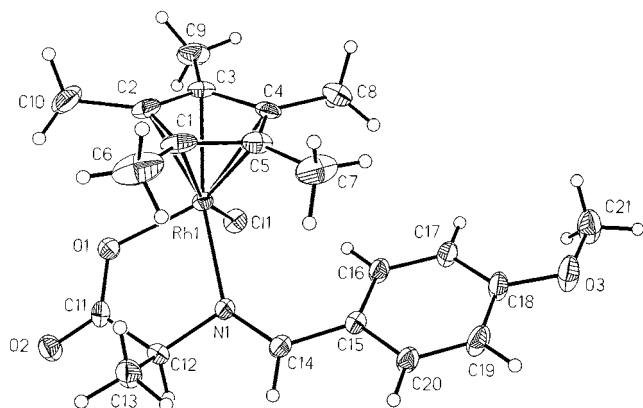
Verbindung	Aminosäure	R	R'	M	L	Isomerenverhältnis
14	L-Valin	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Pd	PBu <sub>3</sub>	72/28
15	L-Valin	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Pd	PPh <sub>3</sub>	79/21
16	L-Valin	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Pd	PTol <sub>3</sub>	74/26
17	L-Alanin	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	Pd	PEt <sub>3</sub>	65/35
18	L-Alanin	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	Pd	PBu <sub>3</sub>	61/39
19	L-Alanin	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	Pt	PBu <sub>3</sub>	95/5
20	L-Valin	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Ir	Cp*	75/25
21	L-Valin	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Ru	Cymol	68/32
22	L-Alanin	CH <sub>3</sub>	H	Rh	Cp*	75/25
23	L-Alanin	CH <sub>3</sub>	H	Ru	Cymol	66/34
24	L-Alanin	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	Ir	Cp*	82/18
25	L-Alanin	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	Rh	Cp*	57/43
26	L-Alanin	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	Ru	Cymol	75/25

Eine nähere Diskussion der Bildung von cis- und trans-Isomeren bei den planaren Pd- und Pt-Komplexen 14–19 bzw. von Diastereoisomeren bei 20–26 erscheint nicht sinnvoll, da die Isomerenverhältnisse nach der Aufarbeitung bestimmt wurden (aus NMR-Daten).

Tabelle 1

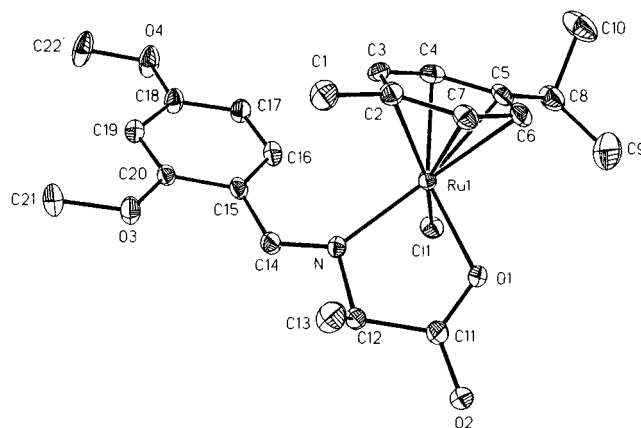
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **7**

Ir–O1	209.7(9)	O1–Ir–N	76.4(4)
Ir–N	211.3(10)	O1–Ir–Cl	83.7(3)
Ir–Cl	239.5(4)	N–Ir–Cl	85.5(3)
N–Cl6	131.0(2)	Cl6–N–Ir	128.1(9)
N–Cl2	146.0(2)	Cl2–N–Ir	111.2(8)
O1–Cl1	128.0(2)	Cl6–N–Cl2	120.3(11)
O2–Cl1	124.0(2)	Cl1–O1–Ir	117.4(9)
Cl1–Cl2	152.0(2)	O2–Cl1–O1	124.0(2)
Cl6–Cl7	141.0(2)	O2–Cl1–Cl2	120.0(2)
Cl7–Cl8	132.0(2)	O1–Cl1–Cl2	116.2(12)
Cl8–Cl9	145.0(2)	N–Cl2–Cl1	106.5(12)
Ir–C(1–5)	216.4(8) <sup>a</sup>		

<sup>a</sup> Gemittelt.Abb. 2. Struktur von **19** im Kristall.Abb. 3. Struktur von **22** im Kristall.

Für die Alaninat-haltigen Verbindungen **19** und **26**, die in Gegenwart von Natriummethanolat hergestellt wurden, läßt sich Racemisierung der Alaninkomponente nachweisen.

Von den Verbindungen **19**, **22** und **26** wurden Kristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Abb. 4. Struktur von **26** im Kristall.

Während in zahlreichen Pd- und Pt-Komplexen mit einem Phosphan- und einem N-Donor-Liganden trans-P–M–N-Struktur gefunden wurde [16], liegt im vermessenen Kristall von **19** das cis-P–Pt–N Isomere vor (Abb. 2).

Die Halbsandwich-Komplexe **22** und **26** zeigen die häufig gefundene Klavierstuhl-Struktur (Abb. 2–4) [10]. In allen drei Komplexen **19**, **22** und **26** ist die C=N Bindung mit 127 pm wie erwartet wesentlich kürzer als die N–C(H)(R)-Bindung mit 147–151 pm (Tabellen 2–4). Die Metall–Ligand-Abstände sind ähnlich groß wie bei vergleichbaren Verbindungen [6,16].

Tabelle 2

Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **19**

Pt–N	200.6(5)	Pt–Cl	229.6(2)
Pt–O1	207.4(5)	N–Cl4	147.4(8)
Pt–P	221.8(2)	N–Cl6	127.6(8)
		Cl6–Cl7	146.5(9)
N–Pt–O1	78.1(2)	P–Pt–Cl	91.33(9)
N–Pt–P	98.9(2)	Cl6–N–Cl4	119.7(6)
N–Pt–Cl	169.7(2)	Cl6–N–Pt	131.6(5)
O1–Pt–P	171.7(2)	Cl4–N–Pt	107.0(4)
O1–Pt–Cl	91.6(2)	N–Cl6–Cl7	125.5(6)
N–Cl6–Cl7–Cl8	38.64(0.98)	C23–O4–C22–Cl7	–176.62(0.74)
N–Cl6–Cl7–C22	–148.76(0.68)	C23–O4–C22–C21	4.35(1.11)
C24–O3–C20–C21	–178.89(0.71)	P–Pt–N–Cl6	63.07(0.59)
C24–O3–C20–C19	–0.44(1.07)	P–Pt–N–Cl4	–132.44(0.37)

Tabelle 3

Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **26**

Ru1–O1	206.3(4)	N–Cl2	151.0(7)
Ru1–N	210.4(4)	N–Cl4	127.3(7)
Ru1–Cl1	242.6(2)	Cl4–Cl5	146.6(8)
Cl4–N–Cl2	113.1(4)	Cl2–N–Ru1	110.8(3)
N–Cl4–Cl5	127.5(5)	Cl4–N–Ru1	136.1(4)
N–Cl4–Cl5–Cl6	32.93(0.97)	C22–O4–Cl8–Cl9	–1.10(1.17)
N–Cl4–Cl5–C20	–151.78(0.60)	C21–O3–C20–Cl9	0.18(0.90)
C22–O4–Cl8–Cl7	179.00(0.73)	C21–O3–C20–Cl5	–179.60(0.54)

Tabelle 4  
Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **22**

Rh1–O1	207.3(6)	Rh2–O4	207.4(5)
Rh1–N1	212.8(6)	Rh2–N2	213.0(5)
Rh1–Cl1	241.4(2)	Rh2–Cl2	242.3(3)
N1–Cl2	150.2(9)	N2–C33	148.3(8)
N1–Cl4	128.5(9)	N2–C35	129.4(9)
Cl4–Cl5	145.9(11)	C35–C36	144.7(10)
O1–Rh1–N1	78.7(2)	Cl4–N1–Rh1	136.3(6)
Cl2–N–Cl4	112.3(6)	N1–Cl4–Cl5	128.4(8)
Cl2–N1–Rh1	111.4(4)		
N1–Cl4–Cl5–Cl6	–33.50(1.44)	C21–O3–Cl8–Cl7	–2.46(1.65)
N1–Cl4–Cl5–C20	149.63(0.89)	C21–O3–Cl8–Cl9	175.89(1.10)

### 3. Experimenteller Teil

Die Ausgangskomplexe  $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  [17],  $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$  (M = Rh, Ir) [18] und  $[(\text{R}_3\text{P})\text{MCl}_2]_2$  (M = Pd, Pt) [19] wurden nach Literaturangaben erhalten.

#### 3.1. Darstellung der Schiff-Basen **1** und **2**

Allgemeine Synthesevorschrift: Zu 3.00 mmol der Aminosäure in 1 mL Methanol wird die äquimolare Menge methanolische Natriummethanolat-Lösung zupipettiert und etwas erwärmt, bis sich die Aminosäure größtenteils auflöst. Man filtriert und gibt dann 40 mL Toluol zu. Dieses Gemisch wird mit 340  $\mu\text{l}$  (3.50 mmol) Zimtaldehyd versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Man trennt die ausgefallene Schiff-Base ab und wäscht dreimal mit Ether. Das farblose Pulver wird bei 50°C im Hochvakuum getrocknet.

##### 3.1.1. $\text{PhCHCHCH}=\text{NCH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{CO}_2\text{Na}$ (**1**)

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 0.92$  ( $\psi\text{t}$ , 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.15 (m, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 4.87 (d, 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ); 7.00, 7.10 (2s, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ); 7.31–7.56 (m, 5H, Ph); 7.96 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ). — IR (Nujol): 1638 m (C=N), 1602 s (C=O), 1405 m (C–O). Ausbeute: (farbloses Pulver) 390 mg (47%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NNaO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (271.29); C 62.98 (ber. 61.98); H 6.20 (6.69); N 5.24 (5.16)%.

##### 3.1.2. $\text{PhCHCHCH}=\text{NCH}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{CO}_2\text{Na}$ (**2**)

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 0.90, 0.97$  (2d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.63, 1.77 (2m, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.84 ( $\psi\text{t}$ , 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ); 7.00, 7.08 (2s, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ); 7.33–7.58 (m, 5H, Ph); 8.06 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ). — IR (KBr): 1636 s (C=N), 1596 s (C=O), 1409 m, 1382 m (C–O). Ausbeute: (farbloses Pulver) 168 mg (20%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{NNaO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (285.32); C 64.22 (ber. 63.15); H 6.46 (7.07); N 4.92 (4.91)%.

#### 3.2. Allgemeine Synthesevorschrift für die Verbindungen **3** und **4**

123 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^6\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  in 10 mL Methanol werden mit 0.40 mmol der Schiff-Base (109 mg **1** bzw. 114 mg **2**) versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die orangefarbene Suspension geht unter leichter Farbaufhellung in eine hellorangefarbene Lösung über. Nach Entfernen des Methanols im Vakuum wird der Rückstand in 5 mL Dichlormethan aufgenommen und das gebildete NaCl abzentrifugiert. Durch langsames Eintropfen der Lösung in 50 mL Pentan werden die Komplexe als flockige Niederschläge ausgefällt. Diese nimmt man in Aceton auf und filtriert durch eine mit 1 cm Kieselgel gefüllte Säule. Man trocknet die Verbindungen **1** d bei 50°C im Ölpumpenvakuum.

##### 3.2.1. $[\eta^6\text{-Cymol}]\text{RuCl}\{\text{PhChChCh}=\text{NCH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{COO}\}$ (**3**)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.08, 1.26$  (2d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J = 6.8$  Hz); 1.39, 1.40 (2d, 6H, Aryl- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J = 6.8$  Hz); 2.18 (s, 3H, Aryl- $\text{CH}_3$ ); 2.15–2.25 (m, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.99 (sept., 1H, Aryl- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J = 6.8$  Hz); 3.43 (d, 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ,  $^3J = 9.8$  Hz); 5.25, 5.32, 5.60, 5.77, (4d, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J = 5.9$  Hz); 7.26 (d, 1H, Ph- $\text{CH}$ ,  $^3J = 15.6$  Hz); 7.33 (dd, Ph- $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $^3J = 15.6$  Hz u. 8.8 Hz); 7.40–7.58 (m, 5H, Ph); 8.05 (d, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ,  $^3J = 8.8$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.19, 19.78, 20.36, 22.42, 23.03$  (Aryl- $\text{CH}_3$ , Aryl- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 31.22, 31.92 (Aryl- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 79.27, 80.39, 83.14, 84.38, 85.05 ( $\alpha\text{-C}$ , arom.  $\text{CH}$ ); 97.01 (arom.  $\text{CCH}_3$ ); 103.54 (arom.  $\text{CCHCH}_3$ ); 126.91, 128.19, 129.14, 130.66, 135.00 (Ph- $\text{CH}=\text{CH}$ ); 148.33 (Ph- $\text{CH}$ ); 170.60 ( $\text{CH}=\text{N}$ ); 176.91 ( $\text{CO}_2$ ). — IR (KBr): 1646 vs (C=N), 1626 s (C=O), 1593 m (C=C), 1389 m, 1378 w,sh, 1364 w, sh (C–O), 295 m, 262 w (M–Cl). Ausbeute: (orangefarbenes Pulver) 158 mg (76%); Schmp. 232°C, Zersetzung.

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{ClNO}_2\text{Ru}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (519.05); C 55.64 (ber. 55.54); H 5.92 (6.21); N 2.73 (2.70)%.

##### 3.2.2. $[\eta^6\text{-Cymol}]\text{RuCl}\{\text{PhCHCHCH}=\text{NCH}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{COO}\}$ (**4**)

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.05$  ( $\psi\text{t}$ , 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J = 6.0$  Hz)/0.90, 0.92 (2d,  $^3J = 6.1$  Hz u. 6.0 Hz); 1.39 (d, 6H, Aryl- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J = 7.0$  Hz)/1.30, 1.32 (2d,  $^3J = 5.4$  Hz u. 5.5 Hz); 1.76 (m, Aryl- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.70–2.07 (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.15/2.17 (s, 3H, Aryl- $\text{CH}_3$ ); 3.03 (sept., 1H, Aryl- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J = 7.0$  Hz); 3.97 (dd, 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ); 5.27 ( $\psi\text{t}$ , 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J = 6.2$  Hz u. 6.1 Hz); 5.66 (d, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J = 5.7$  Hz); 5.79 (d, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J = 5.8$  Hz)/~5.3–5.6 (3d); 7.20–7.32 (m, 2H, Ph- $\text{CH}=\text{CH}$ ); 7.35–7.59 (m, 5H, Ph); 8.04/~8.20 (d, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ,

$^3J = 8.4$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (68 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.08$  (Aryl- $\text{CH}_3$ ); 21.83, 22.58, 22.82, 23.08, 23.96 (Aryl- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 31.17 (Aryl- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 44.00 ( $\text{CH}_2$ ); 73.99 ( $\alpha\text{-C}$ ); 84.55, 86.25 (arom.  $\text{CH}$ ); 97.30 (arom.  $\text{CCH}_3$ ); 103.21 (arom.  $\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ ); 126.85, 128.13, 129.15, 130.72, 134.81 ( $\text{Ph-CH=CH}$ ); 148.23 ( $\text{Ph-CH}$ ); 170.06 ( $\text{CH=N}$ ); 178.41 ( $\text{CO}_2$ ). — IR (KI): 1645 vs ( $\text{C=N}$ ); 1626 s,sh ( $\text{C=O}$ ); 1593 m,sh ( $\text{C=C}$ ); 1389 m, 1365 m ( $\text{C-O}$ ); 290 m, 273 w ( $\text{M-Cl}$ ). Ausbeute: (orangefarbenes Pulver) 153 mg (73%).

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{ClNO}_2\text{Ru}\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (524.07); C 57.51 (ber. 57.30); H 6.36 (6.35); N 2.58 (2.67)%.

### 3.3. Allgemeine Synthesevorschrift der Verbindungen 5–8

Zu einer Suspension von 0.20 mmol  $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$  (159 mg für  $\text{M} = \text{Ir}$ , 124 mg für  $\text{M} = \text{Rh}$ ) in 2 mL Methanol gibt man eine Lösung von 0.40 mmol Schiff-Base (109 mg **1** bzw. 114 mg **2**) in 3 mL Methanol und läßt 2 h bei Raumtemperatur rühren. Die orangefarbene ( $\text{M} = \text{Rh}$ ) bzw. gelbe ( $\text{M} = \text{Ir}$ ) Lösung wird im Vakuum eingengt und der Rückstand in etwa 5 mL Aceton gerührt. Man filtriert diese Mischung durch eine mit 1 cm Kieselgel gefüllte Säule und entfernt das Lösungsmittel. Es wird 1 d bei  $50^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet.

#### 3.3.1. $\text{Cp}^*\text{RhCl}\{\text{PhCHCHCH=NCH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{COO}\}$ (**5**)

Durch Überschichten einer Dichlormethan-Lösung von **5** mit viel Pentan erhält man nach einigen Tagen rote, quaderförmige Kristalle. —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 1.08$ , 1.22 (2d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J = 6.9$  Hz u. 6.7 Hz)/1.13, 1.19 (2d,  $^3J = 6.8$  Hz u. 6.7 Hz); 1.74/1.73 (s, 15H,  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ); 2.15–2.18 (m, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.50 (d, 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ,  $^3J = 9.9$  Hz); 7.03 (dd, 1H,  $\text{Ph-CH=CH}$ ,  $^3J = 15.9$  Hz u. 9.4 Hz); 7.39 (d, 1H,  $\text{Ph-CH}$ ,  $^3J = 15.9$  Hz); 7.46–7.64 (m, 5H, Ph); 8.18 (dd, 1H,  $\text{CH=N}$ ,  $^3J = 9.4$  Hz u.  $^3J_{\text{RH-H}} = 3.0$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 9.63$  ( $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ )/9.14–9.58 (4 Signale); 19.70, 20.47 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 32.02 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 84.58 ( $\alpha\text{-C}$ ); 95.04–95.15 ( $\text{Cp}^*$ ); 126.81, 128.76, 129.78, 131.52, 135.50 ( $\text{Ph-CH=CH}$ ); 150.11 ( $\text{Ph-CH}$ ); 171.28 ( $\text{CH=N}$ ); 179.48 ( $\text{CO}_2$ ). — IR (KBr): 1629 vs,br ( $\text{C=N}$ ), ( $\text{C=O}$ ), 1576 m,sh ( $\text{C=C}$ ), 1374 ( $\text{C-O}$ ), 271 m ( $\text{M-Cl}$ ). Ausbeute: 133 mg (66%). Schmp.  $214^\circ\text{C}$ , Zersetzung.

$\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{ClNO}_2\text{Rh}$  (503.87); C 56.54 (ber. 57.21); H 6.04 (6.20); N 2.75 (2.78)%.

#### 3.3.2. $\text{Cp}^*\text{RhCl}\{\text{PhCHCHCH=NCH}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{COO}\}$ (**6**)

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.05$  (br, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.72 (s, 15H,  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ );  $\sim 2.00$  (br,

$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ );  $\sim 4.10$  (br, 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ); 7.19–7.54 (m, 7H, Ph,  $\text{Ph-CH=CH}$ );  $\sim 8.02$  (br, 1H,  $\text{CH=N}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (29 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.49/9.10$  ( $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ); 21.75, 23.15, 24.03 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 43.93 ( $\text{CH}_2$ ); 75.24 ( $\alpha\text{-C}$ ); 9487 (d,  $1J_{\text{Rh-C}} = 8.8$  Hz,  $\text{Cp}^*$ ); 126.81, 128.07, 129.15, 130.67, 134.87 ( $\text{Ph-CH=CH}$ ); 148.14 ( $\text{Ph-CH}$ ); 169.04 ( $\text{CH=N}$ ); 178.41 ( $\text{CO}_2$ ). — IR (KBr): 1640 vs,br ( $\text{C=N}$ ), ( $\text{C=O}$ ); 1595 m,sh, 1576 w, sh ( $\text{C=C}$ ); 1385 w,sh, 1361 m ( $\text{C-O}$ ); 270 m ( $\text{M-Cl}$ ). Ausbeute: (orangefarbenes Pulver) 153 mg (73%).

$\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{ClRh}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (535.92); C 55.43 (ber. 56.03); H 6.24 (6.58); N 2.55 (2.61)%.

#### 3.3.3. $\text{Cp}^*\text{IrCl}\{\text{PhCHCHCH=NCH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{COO}\}$ (**7**)

Durch Überschichten einer Dichlormethan-Lösung von **7** mit viel Pentan erhält man nach einigen Tagen orangefarbene Nadeln. —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.00$ , 1.27 (2d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J = 6.8$  Hz u. 6.3 Hz); 1.70/1.69 (s, 15H,  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ); 2.10 (m, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.60 (d, 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ,  $^3J = 10.3$  Hz); 7.02 (dd,  $\text{Ph-CH=CH}$ ,  $^3J = 16.2$  Hz u. 9.3 Hz); 7.26 (d, 1H,  $\text{Ph-CH}$ ,  $^3J = 16.6$  Hz); 7.40, 7.52 (2m, 5H, Ph); 8.22 (d, 1H,  $\text{CH=N}$ ,  $^3J = 9.3$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.33/8.97$  ( $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ); 19.50, 20.40 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 31.13 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 82.98 ( $\alpha\text{-C}$ ); 85.33/84.86 ( $\text{Cp}^*$ ); 126.95, 128.05, 129.06, 130.61, 134.89 ( $\text{Ph-CH=CH}$ ); 148.21 ( $\text{Ph-CH}$ ); 168.12 ( $\text{CH=N}$ ); 178.15 ( $\text{CO}_2$ ). — IR (KBr): 1656 vs,br ( $\text{C=N}$ ); 1624 s ( $\text{C=O}$ ); 1592 m, 1576 w ( $\text{C=O}$ ); 1382 m, 1372 m, sh ( $\text{C-O}$ ); 279 m ( $\text{M-Cl}$ ). Ausbeute: 198 mg (83%). Schmp.  $217\text{--}219^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{ClNO}_2\text{Ir}$  (593.19); C 48.50 (ber. 48.60); H 5.23 (5.27); N 2.35 (2.36)%.

#### 3.3.4. $\text{Cp}^*\text{IrCl}\{\text{PhCHCHCH=NCH}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{COO}\}$ (**8**)

Durch Überschichten einer Dichlormethan-Lösung von **8** mit viel Pentan erhält man nach einigen Tagen gelbe Nadeln. —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.04$  (d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J = 6.4$  Hz)/0.98, 1.13 (d,  $^3J = 6.8$  Hz u. 6.3 Hz); 1.70/1.68 (s, 15H,  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ); 1.75 (m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.87–1.96 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 4.20/4.40 (dd, 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ,  $^3J = 9.3$  Hz u. 5.4 Hz); 7.04/  $\sim 6.94$  (dd,  $\text{Ph-CH=CH}$ ,  $^3J = 15.6$  Hz u. 9.3 Hz); 7.25/7.27 (d, 1H,  $\text{Ph-CH}$ ,  $^3J = 15.6$  Hz); 7.42, 7.53 (2m, 5H, Ph); 8.19 (d, 1H,  $\text{CH=N}$ ,  $^3J = 9.3$  Hz)/8.16 ( $^3J = 10.7$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.29/8.89$  ( $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ); 21.72, 22.90, 23.86/22.04, 23.27, 24.22 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 43.26 ( $\text{CH}_2$ ); 74.06 ( $\alpha\text{-C}$ ); 85.38/84.97 ( $\text{Cp}^*$ ); 126.95, 128.02, 129.06, 130.66, 134.76/128.18, 128.72, 129.20, 131.31 ( $\text{Ph-CH=CH}$ ); 148.13/148.74 ( $\text{Ph-CH}$ ); 167.65/167.73 ( $\text{CH=N}$ ); 179.78 ( $\text{CO}_2$ ). — IR (KBr): 1651 vs,br ( $\text{C=N}$ ); 1624 s ( $\text{C=O}$ ); 1593 m, 1575 m, 1561 w ( $\text{C=C}$ ); 1382 m, 1361 m ( $\text{C-O}$ ); 280 m ( $\text{M-Cl}$ ). Ausbeute: (gelbe Nadeln) 133 mg (66%). Schmp.  $229\text{--}232^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{ClNO}_2\text{Ir}\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (616.22); C 48.39 (ber. 48.73); H 5.45 (5.56); N 2.49 (2.27)%.

3.4. Allgemeine Synthesevorschrift für **9** und **10**

0.2 mmol der Verbindung **7** (118 mg) bzw. **8** (123 mg) werden in 2 mL Methanol gelöst und mit einer Lösung von 0.2 mmol (39 mg) AgBF<sub>4</sub> in 3 mL Methanol versetzt. Nach dreistündigem Rühren unter Lichtausschluß wird der gebildete, farblose Niederschlag abgetrennt und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Das gelbe Pulver wird bei 50°C im Hochvakuum getrocknet.

3.4.1. [IrCp\*{PhCHCHCH=NCH[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-COO}BF<sub>4</sub> (**9**)

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, d<sub>6</sub>-Aceton): δ = 0.90, 1.14 (2d, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz)/0.93–1.11, 1.25 (m, d, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz); (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.88/1.90/1.91 (s, Cp\*–CH<sub>3</sub>); 3.97 (d, <sup>3</sup>J = 9.6 Hz, α-CH); 6.97 (m, Ph–CH=CH); 7.52–7.85 (m, Ph, Ph–CH); 8.25 (d, <sup>3</sup>J = 9.4 Hz, CH=N). — IR (KBr): 1652 vs (C=N); 1624 vs, 1593 s, 1574 s (C=O); 1083 s, 1059 s, 1033 s (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>).

C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>BF<sub>4</sub>IrNO<sub>2</sub> (644.54); C 44.45 (ber. 44.72); H 5.19 (4.85); N 2.15 (2.17)%.

3.4.2. [IrCp\*{PhCHCHCH=NCH[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-COO}BF<sub>4</sub> (**10**)

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 0.62, 0.73 (2d, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz)/1.07 (d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz); ~ 1.60 (m, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.70/1.71/1.78/1.80 (s, Cp\*–CH<sub>3</sub>); ~ 4.35–4.50 (m, 1H, α-CH); 6.81–6.94 (m, 1H, Ph–CH=CH); 7.48–7.61 (m, 6H, Ph, Ph–CH); 8.15/~ 8.60 (d, <sup>3</sup>J = 9.5 Hz, 1H, CH=N). — IR (KBr): 1652 s (C=N); 1625 s, 1583 vs (C=O); 1084 s, 1059 s, 1035 s (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>).

C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>BF<sub>4</sub>IrNO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (676.58); C 44.51 (ber. 44.38); H 5.11 (5.21); N 2.07 (2.07)%.

3.4.3. 4-H<sub>3</sub>CO–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–CH=N[(N<sub>3</sub>C)CH]HCCO<sub>2</sub>Na (**11**)

585 mg (5 mmol) L-Valin werden in 5 mmol NaOMe einer methanolischen Lösung (ca. 2 M; frisch titriert) gelöst. Anschließend werden 694 mg (5.1 mmol) 4-Methoxybenzaldehyd in 10 mL Methanol zugegeben und 48 h lang unter Lichtausschluß gerührt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der von der Lösung abgetrennt und im Vakuum bei + 50°C getrocknet wird. Die Darstellung von **12** und **13** erfolgt unter analogen Bedingungen. — IR (Nujol): 1605 cm<sup>-1</sup> vs, br (CO<sub>2</sub>Na, C=C); 1638 sh (C=N). — <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 0.86, 0.97 [d, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 3H; d, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.29 [m, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.39 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1H, CHCO<sub>2</sub>), 3.82 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.94 [d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, aromat. CHC(OCH<sub>3</sub>)CH], 7.74 [d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, aromat. CH–C(CH=N)CH], 8.18 (s, 1H, CH=N). — <sup>13</sup>C-NMR (100.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.65, 20.58 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 32.87 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 55.99 (OCH<sub>3</sub>), 86.47 (CHCO<sub>2</sub>), 115.18 [aromat. –HC–C(OMe)–CH], 130.74 (aromat. =C–CH=N), 131.48 [aromat. –HC–C(CH=N)–CH–], 162.76, 163.54 (MeOC= und CH=N), 180.53 (CO<sub>2</sub>Na).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>NNaO<sub>3</sub> (257.3); C 60.38 (ber. 60.69); H 6.20 (6.27); N 4.61 (5.45)%.

3.4.4. 4-H<sub>3</sub>CO–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–CH=N(H<sub>3</sub>C)HCCO<sub>2</sub>Na (**12**)

IR (KBr): 1591 cm<sup>-1</sup> vs, br (CO<sub>2</sub>, C=C), 1642 sh (C=N). — <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.45 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 3.82 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.95 (q, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 6.95 [d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H, aromat. CH–C(OMe)–CH], 7.73 [d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, aromat. CH–C(CH=N)–CH], 8.23 (s, 1H, CH=N).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>NNaO<sub>3</sub>·<sup>1</sup>/<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O (233.7); C 56.72 (ber. 56.53); H 5.51 (5.28); N 5.55 (5.99)%.

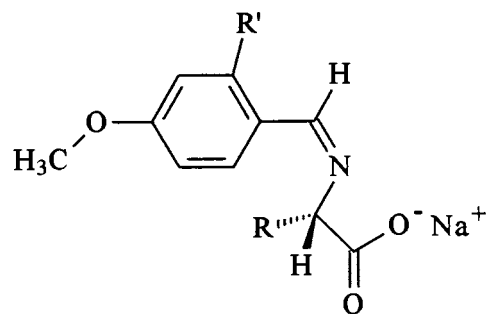
3.4.5. 2,4-(H<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>–CH=N(H<sub>3</sub>C)HCCO<sub>2</sub>Na (**13**)

Weißes, hygroskopisches Pulver. — IR (Nujol): ν = 1601 cm<sup>-1</sup> vs, br (CO<sub>2</sub>Na, C=C), 1636 sh (C=N). — <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.43 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 3.82, 3.85 (s, 3H, s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.92 (q, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 6.53–6.55 (m, 2H, [1], [2]), 7.88 (d, <sup>3</sup>J = 9.3 Hz, 1H, [3]), 8.59 (s, 1H, CH=N).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>NNaO<sub>4</sub>·<sup>1</sup>/<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O (263.7); C 54.95 (ber. 54.65); H 5.42 (5.54); N 5.23 (5.31)%.

3.5. Allgemeine Synthesevorschrift für **14–26**

0.4 mmol Iminnatriumsalz (**11**, **12** bzw. **13**) werden in 5 mL Methanol gelöst und in eine Suspension von 0.2 mmol des dimeren Metallkomplexes [(R<sub>3</sub>P)MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit (M = Pd, R = Et, <sup>n</sup>Bu, Ph; Toly; M = Pt, R = <sup>n</sup>Bu), [Cp\*IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [(η<sup>6</sup>-Cymol)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> oder [Cp\*RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in 3 mL Methanol getropft. Es entsteht eine klare Lösung, die 2.5 h gerührt wird. Die Lösung wird anschließend im Vakuum zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in 5–10 mL Dichlormethan mindestens 1 h gerührt, wobei das ausgefallene NaCl suspendiert bleibt.



11-13

Verbindung	Aminosäure	R	R'
<b>11</b>	L-Valin	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
<b>12</b>	L-Alanin	CH <sub>3</sub>	H
<b>13</b>	L-Alanin	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>

Nach Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumsulfat wird ca. 30 min gerührt, zentrifugiert und die klare Lösung mit 30 mL Hexan oder Pentan überschichtet. Das ausgefallene Produkt wird durch Zentrifugieren von der Lösung abgetrennt und bei Raumtemperatur 2 h im Vakuum getrocknet.

Kristalle von **7**, **19**, **22** und **26** wurden durch Überschichten einer Dichlormethan-Lösung und mit Pentan, Heptan oder Diethylether erhalten.

### 3.5.1. 4- $H_3CO-C_6H_4-CH=N[(H_3C)CH]HCCOOPd-(Cl)PBu_3$ (**14**)

Gelbes Pulver. —  $^{31}P$ -NMR (67 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 28.17$  s (72%), 26.56 s (28%). —  $^1H$ -NMR (270 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.99$  [t,  $^3J = 7.0$  Hz, 9H,  $P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ ], 1.22, 1.27 [d,  $^3J = 6.7$  Hz, 3H, d,  $^3J = 6.7$  Hz, 3H,  $CH(CH_3)_2$ ], 1.43–1.59, 1.61–1.72, 1.74–1.89 [m, 6H, m, 6H,  $P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ ], 3.18 [m, 1H,  $CH(CH_3)_2$ ], 3.75 (1H,  $CHCO_2$ ), 3.86 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 6.94 [(ψd),  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, arom.  $(CH)_2COCH_3$ ], 8.05 [d, ( $^{31}P$ ,  $^1H$ )  $^4J = 14.1$  Hz, 1H,  $CH=N$ ], 8.31 [d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, arom.  $(CH)_2CCH$ ]. —  $^{13}C$ -NMR (67.94 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 13.63$  [ $P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ ], 19.46, 19.67 [ $CH(CH_3)_2$ ], 21.19 [d, ( $^{31}P$ ,  $^{13}C$ )  $^1J = 30.7$  Hz,  $P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ ], 23.97 [d, ( $^{31}P$ ,  $^{13}C$ )  $^3J = 14.3$  Hz,  $P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ ], 25.82 [d, ( $^{31}P$ ,  $^{13}C$ )  $^2J = 2.0$  Hz,  $P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ ], 33.49 [ $CH(CH_3)_2$ ], 55.26 ( $OCH_3$ ), 86.20 ( $CHCO_2$ ), 113.42 [aromat.  $(CH)_2C(OCH_3)$ ], 123.81 [d, ( $^{31}P$ ,  $^{13}C$ )  $^4J = 2.1$  Hz, arom.  $C-CH=N$ ], 133.12 [aromat.  $(CH)_2CCH=N$ ], 163.33 (aromat.  $C-OCH_3$ ), 166.41 ( $CH=N$ ), 179.07 ( $CO_2$ ).

$C_{25}H_{43}ClNO_3PPd$  (578.5); C 51.46 (ber. 51.91); H 7.95 (7.49); N 2.22 (2.42)%.

### 3.5.2. 4- $H_3CO-C_6H_4-CH=N[(H_3C)CH]HCCOOPd-(Cl)PPh_3$ (**15**)

Hellgelbes Pulver. — IR (KBr):  $\nu = 1658$   $cm^{-1}$  vs ( $C=O$ ,  $C=C$ ), 1631 sh ( $C=N$ ), (PE):  $\nu = 350$   $cm^{-1}$  vw (PdCl). —  $^{31}P$ -NMR (109.37 MHz,  $CH_2Cl_2$ ):  $\delta = 24.63$  s (79%), 23.96 s (21%). —  $^1H$ -NMR (270 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.29$ , 1.45 [d,  $^3J = 6.8$  Hz, 3H, d,  $^3J = 6.8$  Hz,  $CH(CH_3)_2$ ], 3.18 [m, 1H,  $CH(CH_3)_2$ ], 3.80 [d(d),  $^3J = 8.3$  Hz, ( $^{31}P$ ,  $^1H$ )  $^4J = 2.5$  Hz, 1H,  $CHCO_2$ ], 3.87 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 5.30 ( $CH_2Cl_2$ ), 6.99 [d,  $^3J = 9.0$  Hz, 2H, arom.  $CH-C(OCH_3)CH$ ], 7.41–7.74 (m, 15H,  $C_6H_5$ ), 8.03 [d, ( $^{31}P$ ,  $^1H$ )  $^4J = 15.19$  Hz, 1H,  $CH=N$ ], 8.39 [d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H,  $(CH)_2CCH=N$ ].

$C_{31}H_{31}ClNO_3PPd \cdot 1/4 CH_2Cl_2$  (659.6); C 56.36 (ber. 56.90); H 4.82 (4.81); N 2.01 (2.12)%.

### 3.5.3. 4- $H_3CO-C_6H_4-CH=N[(H_3C)CH]HCC(O)OPdP-(p-Tol)_3$ (**16**)

Gelbes Pulver. — IR (KBr):  $\nu = 1660$   $cm^{-1}$  vs ( $C=O$ ), 1629 sh ( $C=N$ ), 1601 vs ( $C=C$ ), (PE):  $\nu = 353$   $cm^{-1}$  vw (PdCl). —  $^{31}P$ -NMR (36.27 MHz,

$CH_2Cl_2$ ):  $\delta = 23.09$  s (74%), 22.48 s (26%). —  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.24$ , 1.31 [d,  $^3J = 6.8$  Hz, 3H, d,  $^3J = 6.8$  Hz, 3H,  $CH(CH_3)_2$ ], 2.37 [s, 9H,  $P(C_6H_4-CH_3)_3$ ], 3.15–3.25 [m, 1H,  $CH(CH_3)_2$ ], 3.72–3.90 (m, 1H,  $CHCO_2$ ), 3.86 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 5.28 ( $CH_2Cl_2$ ), 7.0 [d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, arom.  $(CH)_2C(OCH_3)$ ], 7.11–7.61 (m, 12H, arom.  $-CH$  von  $PTol_3$ ), 8.02 [d, ( $^{31}P$ , 1H)  $^4J = 15.6$  Hz, 1H,  $CH=N$ ], 8.39 [d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, arom.  $CHC(CH=N)CH$ ]. —  $^{13}C$ -NMR (100.5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 19.71$ , 19.87 [ $CH(CH_3)_2$ ], 21.51 [ $P(C_6H_4-CH_3)_3$ ], 33.59 [ $CH(CH_3)_2$ ], 55.57 ( $OCH_3$ ), 85.91 ( $CHCO_2$ ), 113.68 [aromat.  $(CH)_2COCH_3$ ], 123.87 [d, ( $^{31}P$ ,  $^{13}C$ )  $^4J = 1.52$  Hz, arom.  $C-CH=N$ ], 124.37 [d, ( $^{31}P$ ,  $^{13}C$ )  $^1J = 58.0$  Hz,  $P-C$ ], 129.20 [d, ( $^{31}P$ ,  $^{13}C$ )  $^3J = 11.5$  Hz,  $PTol_3$ ], 133.56 [aromat.  $(CH)_2C-CH=N$ ], 134.39 [d, ( $^{31}P$ ,  $^{13}C$ )  $^2J = 10.68$  Hz,  $PTol_3$ ], 141.68 [d, ( $^{31}P$ ,  $^{13}C$ )  $^4J = 3.1$  Hz,  $PTol_3$ ], 163.50 (aromat.  $C-OCH_3$ ), 166.83 ( $CH=N$ ), 169.82 ( $CO_2$ ).

$C_{34}H_{37}ClNO_3PPd \cdot 1/2 CH_2Cl_2$  (723.0); C 56.27 (ber. 57.31); H 5.20 (5.30); N 2.09 (1.94)%.

### 3.5.4. 2,4-( $H_3CO$ ) $_2C_6H_3-CH=N(H_3C)HCC(O)OPd-(Cl)PEt_3$ (**17**)

Gelbes Pulver, Ausbeute: 189 mg (95%). — IR (KBr):  $\nu = 1658$   $cm^{-1}$  vs ( $C=O$ ), 1634 sh ( $C=N$ ), 1604 vs ( $C=C$ ), (PE):  $\nu = 319$   $cm^{-1}$  m (PdCl). —  $^{31}P$ -NMR (109.37 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 35.29$  s (35%), 33.42 s (65%). —  $^1H$ -NMR (270 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.26$  [d(t), ( $^{31}P$ ,  $^1H$ )  $^4J = 38.0$  Hz,  $^3J(t) = 7.5$  Hz, 9H,  $P(CH_2CH_3)_3$ ], 1.72 (d,  $^3J = 7.0$  Hz, 3H,  $CHCH_3$ ), 1.84–2.02 [m, 6H,  $P(CH_2CH_3)_3$ ], 3.88, 3.90 (s, 3H, s, 3H,  $OCH_3$ ), 4.73 [d(q),  $^3J = 7.0$  Hz, ( $^{31}P$ ,  $^1H$ )  $^4J = 1.5$  Hz, 1H,  $CHCH_3$ ], 6.55–6.58 (m, 2H, [1], [2]), 8.55 [d, ( $^{31}P$ ,  $^1H$ )  $J = 14.7$  Hz, 1H,  $CH=N$ ], 8.70 [d(d),  $^3J = 6.5$  Hz,  $^5J = 1.4$  Hz, 1H, [3]]. —  $^{13}C$ -NMR (100.5 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta = 8.23$  [d, ( $^{31}P$ ,  $^{13}C$ )  $^2J = 3.1$  Hz,  $P(CH_2CH_3)_3$ ], 16.35 [d, ( $^{31}P$ ,  $^{13}C$ )  $^1J = 33.6$  Hz,  $P(CH_2CH_3)_3$ ], 20.39 ( $CHCH_3$ ), 56.33, 56.38 ( $OCH_3$ ), 57.05 ( $CHCO_2$ ), 98.79 [2], 107.70 [1], 119.81 (aromat.  $C-CH=N$ ), 131.42 [3], 165.51 [aromat.  $C(2-OCH_3)$ ], 168.32 [aromat.  $C(4-OCH_3)$ ], 184.73 ( $CO_2$ ), 189.85 ( $CH=N$ ).

$C_{18}H_{29}ClNO_4PPd$  (496.3); C 41.13 (ber. 43.56); H 5.70 (5.89); N 2.82 (2.82)%.

### 3.5.5. 2,4-( $H_3CO$ ) $_2C_6H_3-CH=N(H_3C)HCC(O)OPd-(Cl)PBu_3$ (**18**)

Hellgelbes Pulver. — IR (KBr):  $\nu = 1655$   $cm^{-1}$  vs, br ( $C=O$ ,  $C=N$ ), 1604 sh ( $C=C$ ), (PE):  $\nu = 321$   $cm^{-1}$  m (PdCl). —  $^{31}P$ -NMR (109 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 27.43$  s (39%), 25.56 s (61%). —  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.97$  [t,  $^3J = 7.1$  Hz, 9H,  $P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ ], 1.48–1.62, 1.63–1.71, 1.81–1.88 [m, 6H, m, 6H, m, 6H,  $P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ ], 1.71 (d,  $^3J = 7.0$  Hz, 3H,  $CHCH_3$ ), 3.86, 3.87 (s, 3H, s, 3H,  $OCH_3$ ), 4.74 [d(q),



$^3J = 7.0$  Hz, ( $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ )  $^4J = 1.3$  Hz,  $\text{CHCH}_3$ ], 6.47–6.52 (m, 2H, [1], [2]), 8.50 [d, ( $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ )  $^4J = 14.8$  Hz, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ], 8.68 [d(d),  $^3J = 6.5$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz, 1H, arom. [3]].

$\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{ClNO}_2\text{PPd}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (598.4); C 48.31 (ber. 48.17); H 8.14 (7.24); N 2.45 (2.34)%.

### 3.5.6. 2,4-( $\text{H}_3\text{CO}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}=\text{N}(\text{H}_3\text{C})\text{HCC}(\text{O})\text{OPt}(\text{Cl})\text{PBu}_3$ (**19**)

Farblose Kristalle und weißes Pulver. —  $^{31}\text{P}$ -NMR (109 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -11.99$  s (95%), ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ )  $^2J = 3670.85$  Hz,  $-5.9$  (5%). —  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.89$  [t,  $^3J = 6.9$  Hz, 9H,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3)_3$ ], 1.30–1.55 [m, 18H,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ], 2.05 (d,  $^3J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{CHCH}_3$ ), 3.88, 3.90 (s, 3H, s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.56 (q,  $^3J = 7.0$  Hz, 1H,  $\text{CHCO}_2$ ), 6.47 (d,  $^4J = 2.0$  Hz, 1H, arom. [2]), 6.65 [d(d),  $^3J = 8.7$  Hz,  $^4J = 2.0$  Hz, 1H, arom. [1]], 8.60 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 9.27 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 1H, arom. [3]).

$\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{ClNO}_4\text{PPt}$  (668.1); ber. C 43.08; H 6.18; N 2.09%.

### 3.5.7. 4- $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}=\text{N}[(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}]\text{HCC}(\text{O})\text{-OIr}(\text{Cl})\text{Cp}^*$ (**20**)

Feine gelbe Kristallbüschel, in  $\text{Et}_2\text{O}$  schwer löslich. — IR (KBr):  $\nu = 1653$   $\text{cm}^{-1}$  vs, br (C=O), 1603 s (C=C, C=N), (PE):  $\nu = 272$   $\text{cm}^{-1}$  s (IrCl). —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.85$ , 0.99 [d,  $^3J = 6.9$  Hz, 3H, d,  $^3J = 6.9$  Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.44 [s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], [m, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], (d, br, 1H,  $\text{CHCO}_2$ ), 3.82 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.91 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, [1], [2]), 8.19 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, [3]), 8.52 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.46$  [s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 19.21, 19.98 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 31.09 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 55.12 ( $\text{OCH}_3$ ), 83.72 ( $\text{CHCO}_2$ ), 85.11 [ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 113.68 ([1], [2]), 124.37 (aromat. C-CH=N), 131.59 [3], 162.60 (aromat. C-OCH<sub>3</sub>), 167.90 (HC=N), 178.88 ( $\text{CO}_2$ ).

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{ClIrNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (615.2); C 44.95 (ber. 44.90); H 5.38 (5.41); N 2.55 (2.28)%.

### 3.5.8. 4- $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}=\text{N}[(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}]\text{HCC}(\text{O})\text{-ORu}(\text{Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})$ (**21**)

Feine gelbe Kristallnadeln. — IR (KBr):  $\nu = 1647$   $\text{cm}^{-1}$  vs (C=O, C=N), 1604 s (C=C), (PE):  $\nu = 268$   $\text{cm}^{-1}$  w (RuCl). —  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.94$ , 0.99 [d,  $^3J = 6.8$  Hz, 3H, d  $^3J = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.18–1.35 [m, 6H, arom. - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.84 (s, 3H,  $\text{ArCH}_3$ ), 2.16–2.30 [m, 1H,  $\text{ArCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 3.03 [m, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 3.48 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1H,  $\text{CHCO}_2$ ), 3.91 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.60–5.60 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.06 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, arom. [1], [2]), 8.29 [d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, arom. [3]], 8.52 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (67.94 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.96$ , 18.44 ( $\text{ArCH}_3$ ), 19.41, 19.22, 20.44, 20.77 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 21.74,

21.93, 22.90, 22.22 [ $\text{ArCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 30.78, 30.43 [ $\text{ArCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 32.59, 35.51 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 55.44, 55.53 ( $\text{OCH}_3$ ), 78.46, 78.87, 80.54, 80.89, 83.47, 83.98, 82.50, 82.11 (aromat. -CH von  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 85.76 ( $\text{CHCO}_2$ ), 98.42, 99.63 (aromat.  $\text{CCH}_3$ ), 102.31, 103.65 [aromat.  $\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 113.77, 114.21 [aromat.  $\text{CHC}(\text{OCH}_3)$ ], 125.87, 127.95 [aromat. C-CH=N], 132.55, 132.73 [aromat.  $\text{CH}-\text{CCH}=\text{N}$ ], 162.31, 162.61 (aromat.  $\text{COCH}_3$ ), 171.62, 172.36 (CH=N), 177.84, 178.60 ( $\text{CO}_2$ ).

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{ClNO}_3\text{Ru}$  (505.0); C 53.60 (ber. 54.70); H 5.96 (5.99); N 2.75 (2.77)%.

### 3.5.9. 4- $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}=\text{N}(\text{H}_3\text{C})\text{HCC}(\text{O})\text{ORh}(\text{Cl})\text{Cp}^*$ (**22**)

Beim Überschichten der Dichlormethan-Lösung mit Pentan erhält man rote Kristalle und ein orangefarbenes Pulver. Ausbeute: 178 mg (93%). — IR (KBr):  $\nu = 1645$   $\text{cm}^{-1}$  vs ( $\text{COO}_{\text{koord}}$ ), 1622 sh (C=N), 1602 vs (C=C), (PE):  $\nu = 260$   $\text{cm}^{-1}$  m (RhCl). —  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.52$  [s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 1.71 (d,  $^3J = 7.5$  Hz,  $\text{CHCH}_3$ ), 3.89 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.16 (d,  $^3J = 7.5$  Hz,  $\text{CHCH}_3$ ), 7.02 [d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, arom.  $\text{CH}-\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}$ ], 8.33 [d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, arom.  $\text{CHC}(\text{CH}=\text{N})\text{CH}$ ], 8.56 (d,  $^4J = 2.90$  Hz, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 9.49$  [ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 22.57 ( $\text{CHCH}_3$ ), 56.23 ( $\text{OCH}_3$ ), 73.42 ( $\text{CHCH}_3$ ), 96.13 [d, ( $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{13}\text{C}$ )  $^1J = 9.2$  Hz,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 115.30 [aromat. ( $\text{CH}$ ) $_2\text{COCH}_3$ ], 127.16 (aromat.  $\text{CCH}=\text{N}$ ), 134.23 (aromat. ( $\text{CH}$ ) $_2\text{CCH}=\text{N}$ ), 164.70 (aromat.  $\text{COCH}_3$ ), 170.81 (CH=N), 173.23 ( $\text{CO}_2$ ).

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{ClNO}_3\text{Rh}$  (479.8); C 51.64 (ber. 52.57); H 5.67 (5.67); N 2.92 (2.92)%.

(Eine große 'Kristallsäule' wurde zur Analyse gegeben.)

### 3.5.10. 4- $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}=\text{N}(\text{H}_3\text{C})\text{HCC}(\text{O})\text{ORu}(\text{Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})$ (**23**)

Orangefarbenes Pulver. — IR (KBr):  $\nu = 1649$   $\text{cm}^{-1}$  vs (C=O, C=N), 1604 vs (C=C), (PE):  $\nu = 274$   $\text{cm}^{-1}$  m (RuCl). —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.23$ , 1.24 [d,  $^3J = 6.4$  Hz, 3H, d,  $^3J = 6.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.64 (d,  $^3J = 6.4$  Hz, 3H,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.92 (s, 3H,  $\text{ArCH}_3$ ), 2.89 (sept.,  $^3J = 6.8$  Hz, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 3.84 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.89 (br, 1H,  $\text{CHCH}_3$ ), 4.58–5.39 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.98 [d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, arom.  $\text{CHC}(\text{OCH}_3)\text{CH}$ ], 8.18 [d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, arom.  $\text{CHC}(\text{CH}=\text{N})\text{CH}$ ], 8.60 (CH=N). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.93$  ( $\text{ArCH}_3$ ), 21.28, 21.81 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 23.25 [ $\text{CHCH}_3$ ], 30.84 ( $\text{CHCH}_3$ ), 55.48 ( $\text{OCH}_3$ ), 79.72, 81.31, 82.18 (aromat. CH von Cymol), 85.03 ( $\text{CHCO}_2$ ), 98.60 (aromat.  $\text{CCH}_3$ ), 103.35 [aromat.  $\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 113.87 (aromat.  $\text{CHCOCH}_3$ ), 126.44 (aromat.  $\text{CCH}=\text{N}$ ), 132.43 (aromat.  $\text{CHCCH}=\text{N}$ ), 162.40 (aromat.  $\text{COCH}_3$ ), 171.79 (CH=N), 180.02 ( $\text{CO}_2$ ).

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{ClNO}_3\text{Ru}\cdot\frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (519.4); C 48.57 (ber. 49.71); H 5.53 (5.24); N 2.88 (2.67)%.

3.5.11. 2,4-(H<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH=N(H<sub>3</sub>C)HCC(O)-  
OIr(Cl)Cp\* (24)

Gelbe Kristalle. — IR (KBr):  $\nu = 1660 \text{ cm}^{-1}$  vs (C=O, C=N), 1605 sh (C=C), (PE):  $\nu = 270 \text{ cm}^{-1}$  m (IrCl). — <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.45$  [s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 1.64 (d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 3.87, 3.89 (s, 3H, s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.20 (q, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 6.44 [d, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, aromat. [2]], 6.58 [d(d), <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, [2]], 8.83 (s, 1H, CH=N), 8.93 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 1H, aromat. [3]).

C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>ClNO<sub>4</sub>Ir (599.1); C 43.10 (ber. 44.10); H 4.86 (4.88); N 2.34 (2.34)%.

3.5.12. 2,4-(H<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH=N(H<sub>3</sub>C)HCC(O)-  
ORh(Cl)Cp\* (25)

Orangefarbenes Pulver. — IR (KBr):  $\nu = 1650 \text{ cm}^{-1}$  vs (C=O, C=N), 1605 vs (C=C), (PE):  $\nu = 260 \text{ cm}^{-1}$  s (RhCl). — <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.48$  [s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 1.70 (d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 3.88, 3.90 (s, 3H, s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.18 (q, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 6.46 [d, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, aromat. [2]], 6.2 [d(d), <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, aromat. [1]], 8.74 (s, 1H, CH=N), 9.03 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1H, aromat. [3]). — <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 8.47$  [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 22.07 (CHCH<sub>3</sub>), 55.14, 55.45 (OCH<sub>3</sub>), 71.23 (CHCH<sub>3</sub>), 94.08 [d, (<sup>13</sup>C, <sup>103</sup>Rh) <sup>1</sup>J = 9.1 Hz, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 97.17 [2], 105.17 [1], 115.01 (aromat. C-CH=N), 131.83 [3], 164.54 [aromat. C(2-OMe)], 168.12 [aromat. C(4-OMe)], 180.93 (CH=N), 188.72 (CO<sub>2</sub>).

C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>ClNO<sub>4</sub>Rh·<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O (518.8); C 49.51 (ber. 50.93); H 5.72 (5.83); N 2.74 (2.70)%.

3.5.13. 2,4-(H<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH=N(H<sub>3</sub>C)HCC(O)-  
ORu(Cl)(η<sup>6</sup>-p-Cymol) (26)

Orangefarbene Kristalle. — <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 1.30, 1.32$  [d, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 3H, d, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.68 [d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>], 2.95 [m, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.93, 3.97 (s, 3H, s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.94 [d(d), <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, CHCH<sub>3</sub>], 4.61 (d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1H, Cymol), 5.03 (d, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 1H, Cymol), 5.35 (d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1H, Cymol), 5.39 (d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1H, Cymol), 6.57 [d, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, [2]], 6.68 [d(d), <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, 1H, [1]], 8.65 [d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 1H, [3]], 8.74 [d, <sup>3</sup>J = 1.2 Hz (CH), 1H, CH=N]. — <sup>13</sup>C-NMR (67.9 MHz, CD<sub>3</sub>OD/CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 18.61$  (ArCH<sub>3</sub>), 20.96 (CHCH<sub>3</sub>), 21.67, 23.24 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 30.85 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 55.60, 55.87 (OCH<sub>3</sub>), 68.43 (CHCO<sub>2</sub>), 79.68, 81.28, 81.77, 84.26 (aromat. CH von Cymol), 97.62 [2], 98.63 (Cymol, aromat. CCH<sub>3</sub>), 103.80 [Cymol, aromat. CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 104.94 [1], 116.34 (aromat. CCH=N), 132.54 [3], 160.58 [aromat. C(2-OMe)], 164.44 [aromat. C(4-OMe)], 170.2 (C=N), 181.57 (CO<sub>2</sub>).

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>ClNO<sub>4</sub>Ru (507.0); C 51.05 (ber. 52.12); H 5.50 (5.57); N 3.03 (2.76)%.

## Anerkennung

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Wacker-Chemie, München, gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Der Degussa AG, Hanau, danken wir für wertvolle Chemikalien.

## Literatur

- [1] Vgl. z.B. (a) H. Brunner, W.A. Herrmann, *Angew. Chem.* 84 (1972) 442. (b) H. Brunner, W.A. Herrmann, *Chem. Ber.* 105 (1972) 3600. (c) H. Brunner, W.A. Herrmann, *Chem. Ber.* 105 (1972) 770. (d) H. Brunner, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 74 (1974) 423. (e) H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *Organometallics* 15 (1996) 3616. (f) H. Brunner, *Angew. Chem.* 111 (1999) 1248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 38 (1999) 1194 und dort zit. Literatur.
- [2] (a) H. Bock, H. tom Dieck, *Chem. Ber.* 100 (1967) 228. Für andere Metallcarbonyl-Komplexe mit Schiff-Basen siehe z.B. (b) Z.U. Siddiqui, N.J. Gogan, *Inorg. Chim. Acta* 120 (1986) 119 und dort zit. Literatur.
- [3] Vgl. z.B. (a) J.J. Fitt, H.W. Gschwend, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2639. (b) M.J. O'Donnell, R.L. Polt, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 2663. (c) M.J. O'Donnell, W.D. Bennett, *Tetrahedron* 44 (1988) 5389.
- [4] (a) F.C. McIntire, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 1377. (b) M. Bergmann, *Chem. Ber.* 58 (1925) 1034. (c) O. Gerngroß, *Chem. Ber.* 57 (1924) 1482. (d) H. Scheibler, H. Neef, *Chem. Ber.* 59 (1926) 1500. (e) H. Scheibler, P. Baumgarten, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 55 (1922) 1358.
- [5] (a) S.H. Laurie, in: G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty (Herausgeber), *Comprehensive Coordination Chemistry* 2 (1987) 751. (b) D.S.C. Black, in: G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty (Herausgeber), *Comprehensive Coordination Chemistry* 6 (1987) 206.
- [6] (a) J. Meder, W. Petri, W. Beck, *Chem. Ber.* 117 (1984) 827. (b) E. Ambach, W. Beck, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2722. (c) N. Steiner, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1759. (d) R. Krämer, H. Wanjek, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* 126 (1993) 2421. (e) K. Severin, R. Bergs, M. Maurus, S. Mihan, W. Beck, *Z. Naturforsch. Teil B* 50 (1995) 265. (f) D. Freiesleben, K. Polborn, C. Robl, K. Sünkel, W. Beck, *Can. J. Chem.* 73 (1995) 1164. (g) A. Böhm, B. Schreiner, N. Steiner, R. Urban, K. Sünkel, K. Polborn, W. Beck, *Z. Naturforsch. Teil B* 53 (1998) 191. (h) A. Böhm, K. Sünkel, K. Polborn, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 552 (1998) 237. (i) A. Böhm, K. Polborn, W. Beck, *Z. Naturforsch. Teil B* 54 (1999) 300. (j) B. Schreiner, R. Urban, A. Zografidis, K. Sünkel, K. Polborn, W. Beck, *Z. Naturforsch. Teil B* 54 (1999) 970. (k) A. Böhm, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 588 (1999) 247. (l) T. Ederer, K. Sünkel, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 1202.
- [7] (a) R.S. Herrick, K.L. Houde, J.S. McDowell, L.P. Kiczek, G. Bonavia, *J. Organomet. Chem.* 589 (1999) 29. Die Tetracarbonylkomplexe von Chrom und Molybdän mit Schiff-Basen aus Pyridinaldehyd und Glycin-, Alanin-, Leucin- und Valinestern wurde auch in unserem Arbeitskreis aus (OC)<sub>4</sub>M(Norbornadien) erhalten. (b) T. Ederer, Dissertation, Universität München, Pergamon Press, Oxford, 1995.
- [8] (a) A. Fehn, O. Briel, W. Beck, *Chem. Ber./Recueil* 130 (1997) 1467. (b) O. Briel, A. Fehn, K. Polborn, W. Beck, *Polyhedron* 18 (1999) 225.
- [9] (a) S.-I. Hashimoto, S.-I. Yamada, K. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7450. (b) G. Just, T.-J. Liak, *Can. J. Chem.* 56 (1978) 211. (c) R. Zamboni, G. Just, *Can. J. Chem.* 57

- (1979) 1945. (d) M.S. Manhas, A.K. Bose, M.S. Khajavi, *Synthesis* (1981) 209. (e) R. Grigg, H.Q.N. Gunaratne, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1201. (f) J. Barluenga, M. Ferrero, F. Palacios, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 4863. (g) J. Barluenga, M. Ferrero, F. Palacios, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* (1990) 2193.
- [10] Vgl. z.B. K. Severin, R. Bergs, W. Beck, *Angew. Chem.* 110 (1998) 1722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 37 (1998) 1634.
- [11] (a) R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, *Chem. Ber.* 123 (1990) 767. (b) D. Carmona, A. Mendoza, F.J. Lahoz, L.A. Oro, M.P. Lamata, E. San José, *J. Organomet. Chem.* 396 (1999) C17.
- [12] (a) I. Zahn, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 394 (1990) 601. (b) I. Zahn, K. Polborn, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* 124 (1991) 1065.
- [13] (a) W.S. Sheldrick, R. Exner, *Inorg. Chim. Acta* 166 (1989) 213. (b) R. Krämer, K. Polborn, C. Robl, W. Beck, *Inorg. Chim. Acta* 198 (1992) 415. (c) K. Sünkel, W. Hoffmüller, W. Beck, *Z. Naturforsch. Teil B* 53 (1998) 1365. (e) D. Carmona, F.J. Lahoz, R. Atencio, L.A. Oro, M.P. Lamata, F. Viguri, E. San José, C. Vega, J. Reyes, F. Joó, A. Kathó, *Chem. Eur. J.* 5 (1990) 1544.
- [14] (a) D.B. Grotjahn, T.L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 6969. (b) D.B. Grotjahn, T.L. Groy, *Organometallics* 14 (1995) 3669.
- [15] (a) S. Toyoshima, S. Kanao, T. Toyota, T. Suyama, *CA* 85 (1976) P160529 n, *Japan kokai* 7 654 551. (b) M.J. O'Donnell, W.A. Bruder, B.W. Daugherty, D. Lui, K. Wojciechowski, *THL* 25 (1984) 3651. (c) M.J. O'Donnell, R.L. Polt, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 2663 (d) N. Ikota, K. Achiwa, S. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.* 31 (1983) 887.
- [16] (a) E. Ambach, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* 116 (1983) 659. (b) A. Lombardi, O. Maglio, V. Pavone, B. Di Blasio, M. Saviano, F. Natri, C. Pedone, E. Bennedetti, *Inorg. Chim. Acta* 204 (1993) 87. (c) Y. Zhou, B. Wagner, K. Polborn, K. Sünkel, W. Beck, *Z. Naturforsch. Teil B* 49 (1994) 1193. (d) F. Kühlwein, K. Polborn, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 623 (1997) 1931. (e) W. Hoffmüller, K. Polborn, J. Knizek, H. Nöth, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 623 (1997) 1903. (f) A. Lenz, Ch. Schmidt, A. Lehmann, B. Wagner, W. Beck, *Z. Naturforsch. Teil B* 52 (1997) 474. (g) R. Bergs, K. Sünkel, C. Robl, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 533 (1997) 247. (h) M. Gómez-Simón, S. Jansat, G. Muller, D. Panyella, M. Font-Bardía, X. Solans, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 3755. (i) A. Böhm, B. Schreiner, N. Steiner, R. Urban, K. Sünkel, K. Polborn, W. Beck, *Z. Naturforsch. Teil B* 53 (1998) 191. (j) M. Prem, W. Bauer, K. Polborn, W. Beck, *Z. Naturforsch. Teil B* 53 (1998) 965. (k) O. Briel, A. Fehn, K. Polborn, W. Beck, *Polyhedron* 18 (1999) 225. (l) B. Schreiner, R. Urban, A. Zografidis, K. Sünkel, K. Polborn, W. Beck, *Z. Naturforsch. Teil B* 54 (1999) 970. (m) W. Bauer, K. Polborn, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 579 (1999) 269. (n) R. Hubel, K. Polborn, W. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem.* 471 (1999).
- [17] M.A. Bennett, T.N. Huang, T.W. Matheson, A.K. Smith, *Inorg. Synth.* 21 (1982) 74.
- [18] C. White, A. Yates, P.M. Maitlis, *Inorg. Synth.* 29 (1992) 228.
- [19] (a) F.R. Hartley, *Organomet. Chem. Rev. A* 6 (1970) 119. (b) W. Baratta, P.S. Pregosin, *Inorg. Chim. Acta* 209 (1993) 85.