

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Neue Metallorganische N,O-Chelatkomplexe
von Ruthenium, Rhodium, Iridium, Nickel und
Palladium mit natürlichen und synthetischen
 α -Aminosäuren und Dipeptiden**

Walter Ponikwar

aus

München

2002

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von §13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Wolfgang Beck betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 14. 12. 2001

.....

(Unterschrift des Autors)

Dissertation eingereicht am: 19.12. 2001

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

2. Berichterstatter: Prof. Dr. I.- P. Lorenz

Tag der mündlichen Prüfung: 22.01. 2002

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1997 bis Dezember 2001 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

angefertigt.

Ihnen, Herr Prof. Beck, danke ich herzlich für das in mich gesetzte Vertrauen, für die großzügige und vielseitige Unterstützung und das Interesse an meiner Arbeit. Ihre Fürsorge und Ihre humorvolle Art werde ich immer in bester Erinnerung behalten.

An dieser Stelle möchte ich all jenen, die ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben meinen herzlichen Dank aussprechen. Besonders bedanken möchte ich mich bei...

Frau H. Hroß :

für die Freundlichkeit, die stete Hilfsbereitschaft und die gute Laune, die Sie schon in den frühen Morgenstunden im Arbeitskreis verbreitet haben.

Roland „Pille“ Hubel :

Der sich bei seiner Entscheidung unserer abendlichen Kneipenbesuche immer wieder vom Charme der Bedienungen leiten ließ und wir deshalb immer wieder in der gleichen Kneipe landeten. Der meines Wissens der einzige Mensch auf der Welt ist der alle Al Bundy Folgen gesehen hat und der mir vor meinen Knieoperationen immer so viel Mut und Zuspruch erteilt hat („...das wird verdammt weh tun, aber egal...“).

Bernhard „Maestro“ Miller :

Der uns alle schon in den frühen Morgenstunden mit Bayern 4 Klassik oder Klassik Radio erfreute und ein außergewöhnliches Timing besitzt wenn es um den öffentlichen Nahverkehr geht („...so meine S-Bahn geht in einer Minute, ich glaub ich sollte jetzt wirklich los...“).

Armin „Schlagerteufel“ Enzmann :

Der mich immer wieder mit seinen Schlagerparaden und exotischen, volkstümlichen Weisen aus Thailand zum Lachen brachte, der aber mit der RG noch etwas üben muß.

Harald „neiiiiiiiiin“ Dialer :

Der als Horseman nicht immer die beste Figur machte.

Werner „Andretti“ Bauer :

Der mir in unseren dienstäglichen Diskussionen über neue Materialien (Holz, Alu oder gar Carbon?) die Bälle nur so um die Ohren schlug.

Christian „MCSE“ Sommer :

Der mir nicht nur in Fragen des Computers stets weiterhalf, sondern mir auch zusammen mit Robert Walter klar machte, daß eine RG in geübten Händen doch besser ist als ein RL.

Jan „mp3z“ Schapp :

Der feststellen mußte, daß eine Soundkarte nicht in jedem Rechner läuft.

Margit Amelunxen

und *Dr. Martin Schmidt-Amelunxen :*

Die beide sehr sehr viel Geduld mit dem „Thomas Mann der Chemie“ und seiner Arbeit hatten und damit viel zum Gelingen seiner Arbeit beigetragen haben.

Den F-Praktikanten :

Stefan Angloher und Sebastian Rhode, die mir viel Arbeit abnahmen und trotzdem nie den Spaß an der Sache verloren.

Dr. Sharam Mihan :

Der meinen Ni-Katalysatoren bei der BASF AG genauer auf die Koordinationslücken blickte und die Patentierung der Verbindungen vorantrieb.

Der Analytik-Fraktion :

Herrn Dr. Holger Piotrowski und Herrn Dr. Peter Mayer danke ich für die Erstellung der Einkristallröntgenstrukturanalysen.

Herrn Peter Mayer, Herrn Dr. Roland Hubel, Herrn Dr. Bernhard Miller und Frau Silke Zerling danke ich für die Aufnahme von NMR-Spektren,

Frau E. Kiese Wetter und Frau G. Hanatschek für die Aufnahme der FT-IR-Spektren und Herrn Dr. Fischer und Frau Ewald für die Aufnahme von Massenspektren.

Herrn Schulz und Frau Käser danke ich für die Durchführung von Elementaranalysen.

Abkürzungen

Abb.	Abbildung
ber.	berechnet
BO	Bindungsordnung
^t Bu	tertiär Butyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
en	Ethylendiamin
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
FAB	Fast Atom Bombardment
gef.	gefunden
GGW	Gleichgewicht
h	Stunde
Kap.	Kapitel
L	Ligand
LMCT	Ligand to Metal Charge Transfer
Me	Methyl
MeOH	Methanol
Min	Minuten
MO	Molecular Orbital
NaOMe	Natriummethanolat
m-NBA	meta-Nitrobenzylalkohol
Np	p-Nitro-Phenyl
ORTEP	Oakridge Thermal Ellipsoidal Plot
ÖV	Ölpumpenvakuum
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl
ppy	Phenylpyridyl

RT	Raumtemperatur
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
unkoord.	unkoordiniert
TMS	Tetramethylsilan
Z	Benzyloxycarbonyl

Zur Beschreibung von IR-, NMR-, Massenspektren und Kristallstrukturanalysen wurden allgemein übliche Abkürzungen und Symbole verwendet.

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	1
1. EINLEITUNG	4
2. ALLGEMEINER TEIL	7
2.1. KATALYSE	7
2.1.1. <i>Nickel</i>	8
2.1.1.1. Syntheseprinzip und Eduktsynthese	9
2.1.1.1.1. Synthese der η^2 -N,O-Aminocarboxylat-Nickel(II)-Verbindungen 4-8	11
2.1.1.1.2. Stereoisomerie und Betrachtungen zum Reaktionsmechanismus	13
2.1.1.1.3. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 4-8	22
2.1.1.1.4. Katalytische Eigenschaften der Verbindungen 4 und 5	26
2.1.1.1.4.1. Überlegungen zum Mechanismus der Katalyse	31
2.1.2. <i>Palladium</i>	35
2.2. NEUARTIGE KOMPLEXE DER METALLE PALLADIUM, NICKEL, RHODIUM, IRIDIUM UND RUTHENIUM MIT DEN UNNATÜRLICHEN AMINOSÄUREN <i>R</i> -3-(3-PYRIDYL)ALANIN, <i>R</i> -3-(2-PYRIDYL)ALANIN UND <i>R</i> -PROPARGYLGLYCIN	39
2.2.1. <i>Einführung</i>	39
2.2.1.1. Komplexe mit <i>R</i> -3-(3-Pyridyl)alanin und <i>R</i> -3-(2-Pyridyl)alanin	40
2.2.1.1.1. Darstellung von Palladium-, Rhodium-, Iridium- und Ruthenium-komplexen mit <i>R</i> -3-(3-Pyridyl)alanin und <i>R</i> -3-(2-Pyridyl)alanin	41
2.2.1.1.2. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 16 - 22	44
2.2.1.2. Komplexe mit <i>R,S</i> -Propargylglycin	58
2.2.1.2.1. Darstellung von Nickel- und Palladium-Komplexen mit <i>R</i> -Propargylglycinat	60
2.2.1.2.2. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 23 und 24	61
2.3. NEUE KOORDINATIV UNGESÄTTIGTE 16-E ⁻ -HALBSANDWICH VERBINDUNGEN VON IRIDIUM	65
2.3.1. <i>Einführung</i>	65
2.3.1.1. Darstellung der Verbindungen 25 [(Chloro)(Ph ₃ P)(η^2 -N,N-biureto)Pd] ⁻ Na ⁺ und 26 [(Chloro)(Et ₃ P)(η^2 -N,N-biureto)Pd] ⁻ Na ⁺	66
2.3.1.2. Spektroskopische Charakterisierung von 25 und 26	67
2.3.1.3. Synthese und spektroskopische Charakterisierung von [Cp [*] (η^2 -N,N-biureto)Ir(III)] 27 und [Cp [*] (η^2 -N,N-malonsäure-diamidato)Ir(III)] 28	69
2.3.1.4. Synthese und Spektroskopische Charakterisierung von [Cp [*] (η^2 -N,N-((N-acetyl)-alanin-alaninmethylester))Ir(III)] 29	75
2.4. NEUE η^3 -ALLYLKOMPLEXE VON RHODIUM MIT γ -AMINOCARBOXYLATEN ALS η^2 -N,O-CHELATLIGANDEN	81

Inhaltsverzeichnis

2.4.1.	Einführung.....	81
2.4.1.1.	Synthese der Verbindungen 30-37	82
2.4.1.2.	Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 30-37	82
2.4.1.3.	Untersuchung des dynamischen Verhaltens in Lösung.....	91
2.4.1.3.1.	Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen 30-37 hinsichtlich deren dynamischen Verhaltens in Lösung.....	94
2.5.	METALLORGANISCHE HALBSANDWICH-KOMPLEXE DER METALLE RUTHENIUM, RHODIUM UND IRIDIUM ALS N,O-SCHUTZGRUPPEN DER BASISCHEN AMINOSÄURE L-LYSIN.....	97
2.5.1.	Einführung.....	97
2.5.1.1.	Synthese der Verbindungen 38-43	98
2.5.1.2.	Spektroskopische Charakterisierung von 38 und 39	100
2.5.1.3.	Synthese der Halbsandwich-Lysin-Komplexe 40-43	103
2.5.1.4.	Spektroskopische Charakterisierung von 40-43	103
2.5.1.5.	Synthese und Spektroskopische Charakterisierung von [(Chloro)(r^2 -N,O-lysinato)Cp*Ir(r^1 - t^0 -N)(dichloro)Cp*Rh] 44	110
2.5.1.6.	Synthese und Spektroskopische Charakterisierung von [(Chloro)(r^2 -N,O-lysinato)Cp*Ir(t^0 -N-(Z-glycin))] 45	114
2.6.	EXKURS.....	118
2.6.1.	Quadratisch planar koordinierte Tetrafulminato-Metallate.....	119
2.6.2.	Tetraedrisch koordinierte Tetrafulminato-Metallate.....	124
2.6.3.	Oktaedrisch koordiniertes Hexafulminato-Metallat.....	129
3.	ZUSAMMENFASSUNG.....	133
4.	EXPERIMENTELLER TEIL.....	145
4.1.	ALLGEMEINES.....	145
4.1.1.	Arbeitsmethodik.....	145
4.1.2.	Physikalische Messungen.....	145
4.1.3.	Ausgangsverbindungen.....	146
4.2.	ARBEITSVORSCHRIFTEN UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN.....	148
4.2.1.	Umsetzung <i>trans</i> -[Ni(<i>o</i> -tol)Br(PPh ₃) ₂] mit Aminocarboxylaten.....	148
4.2.2.	Umsetzung der Palladium-Spezies [(<i>o</i> -tol ₃ P)(<i>p</i> - ¹ Bu-C ₆ H ₄)Pd(μ -Br)] ₂ mit Aminocarboxylaten als Liganden.....	153
4.2.3.	Komplexe der Metalle Pd(II), Ni(II), Rh(III), Ir(III) und Ru(II) mit den unnatürlichen Aminosäuren R-3-(3-Pyridyl)alanin, R-3-(2-Pyridyl)alanin und R,S-Propargylglycin...	161
4.2.4.	Neue koordinativ ungesättigte 16 e ⁻ -Halbsandwich Verbindungen und ihre Vorstufen...	173
4.2.5.	Neue η^3 -Allylkomplexe von Rh(III) mit ϵ -Aminocarboxylaten als η^2 -N,O-Chelat-Liganden	177

Inhaltsverzeichnis

4.2.6.	<i>Metallorganische Halbsandwich-Komplexe der Metalle Ru(II), Rh(III) und Ir(III) als N,O-Schutzgruppen der basischen Aminosäure L-Lysin</i>	<i>187</i>
5.	TABELLENANHANG ZU DEN RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN.....	197
5.1.	[CP*(1 ² -N,N-BIURETO)IR(III)] 27	197
5.2.	[CP*(1 ² -N,N-((N-ACETYL)-ALANIN-ALANIN-METHYLESTER))IR(III)] 29.....	198
5.3.	[BIS(ALLYL)(1 ² -N,O-PROLINATO)RH(III)] 34.....	199
6.	LITERATURVERZEICHNIS	201

1. Einleitung

Historie

Die Wiege der metallorganischen Chemie liegt in einer Pariser Militärapotheke, in der *Cadet* 1760 an unsichtbaren Tinten arbeitete und dabei die wohl erste metallorganische Verbindung isolierte^[1]. Es handelte sich dabei um eine übelriechende Verbindung (daher der Name „Kakodyloxid“ von $\kappa\alpha\kappa\omicron\delta\upsilon\lambda\omicron\chi\omicron\zeta$ = stinkend), die sich später als $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$ herausstellte. 1827 war es dann, als *Zeise* unbeabsichtigt den ersten Olefinkomplex als $\text{Na}[\text{Pt}(\text{Cl})_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ -Salz^[2] darstellte. Aber erst *Frankland*, der sich v.a. mit Hg- und Zn-Verbindungen beschäftigte, prägte den Begriff „metallorganisch“^[3]. Im Jahre 1890 erhielt *Mond* das erste binäre Metallcarbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ^[4].

Diese frühen Erfolge in den Anfängen der metallorganischen Chemie waren bedeutende Schritte in einer noch relativ jungen, heute eigenständigen Disziplin der Chemie. Immer wieder erfuhr dieser junge Bereich der Chemie neue Impulse, die die enorme Reaktionsvielfalt der metallorganischen Verbindungen zeigten. Beispielhaft zu nennen wären hier die Weiterentwicklung der Metallcarbonyl-Chemie durch *Hieber* 1928^[5], die Entdeckung der Hydroformylierung durch *Roelen* 1938^[6] oder die Arbeiten von *Reppe* in den frühen vierziger Jahren^[7]. Die zufällige Entdeckung des Ferrocens^[8] 1951 durch *Pauson*^[9] und unabhängig davon durch *Miller*^[10] und die bereits 4 Jahre darauf folgende gezielte Synthese von Bis(benzol)chrom durch *E.O. Fischer*^[11] machten den Weg frei für die sehr rasche Weiterentwicklung der Chemie der Sandwich-Verbindungen. 1964 wurde der erste Carbenkomplex^[12] und 1973 der erste Carbinkomplex^[13] von *E.O. Fischer* dargestellt, was wiederum zu einem enormen Interesse an der metallorganischen Chemie führte.

Die Entdeckung und Erforschung dieser Fülle unterschiedlicher Verbindungsklassen hat zu einem tiefen Verständnis der Struktur, der Bindungsverhältnisse und der Reaktivität dieser metallorganischen Verbindungen beigetragen. Vor allem die Metallcarbonyle stellten sich in dieser Hinsicht als besonders wertvoll heraus. Die gewaltige Vielfalt der Chemie dieser Verbindungsklasse zeigt sich auch heute noch, denn erst vor kurzem gelang *Willner* und *Aubke et al.* die Darstellung der Verbindung $[\text{Pt}(\text{CO})_4]^{2+}$ ^[14], ein Vertreter der „nicht-klassischen“ Metallcarbonyle mit CO als reinem σ -Donor. Das Verständnis der Struktur, der Bindungsverhältnisse und der Reaktivität von metallorganischen Verbindungen führte unter

anderem auch zur Entwicklung von katalytischen Prozessen im industriellen Maßstab. Zu nennen wären hier v.a. die Hydroformylierung^[15], die *Ziegler-Natter*-Polymerisation^[16] und der *Wacker*-Prozess^[17]. Die vergangenen 15 Jahre zeugen von gewaltigen Fortschritten in Design und Anwendung metallorganischer Komplexe als Katalysatoren zur α -Olefinpolymerisation, von denen viele bereits die ersten Stufen der kommerziellen Verwertung erreicht haben. Diese Entwicklungen entstanden aus einem tieferen Verständnis der Faktoren, die wichtig sind, um polymerisationsaktive Metallzentren zu stabilisieren und deren Aktivität und Selektivität zu kontrollieren. Bis heute standen Metallocen- und verwandte Katalysatorsysteme der 4. Gruppe in vorderster Linie dieser Entwicklungen^{[18][19][20][21][22][23][24]}. Die Suche nach neuen Katalysatoren ist aber keineswegs vorbei. Angetrieben durch den Wunsch der Industrie, eine immer größere Kontrolle über die Eigenschaften der entstehenden Polymere zu erhalten und die Produktpalette auf neue Monomerkombinationen auszudehnen, schreitet die Suche nach neuen, hochaktiven, selektiven und gegenüber vielen funktionellen Gruppen toleranten Katalysatorsystemen immer schneller voran.

Seit der Erkenntnis, daß Metalle auch in biologischen Systemen eine wichtige Rolle spielen gab es ein stetig wachsendes Interesse an Metallkomplexen mit biologisch relevanten Liganden^[25]. Ein im Jahre 1998 erschienener Übersichtsartikel^[26] zeigt die enorme Vielfalt in der Synthese, Struktur, Reaktivität sowie in der Anwendung derartiger metallorganischer Übergangsmetallkomplexe mit α -Aminosäuren und Peptiden. Auch in der Medizin werden seit einiger Zeit metallorganische Verbindungen eingesetzt. Ein kürzlich erschienener Artikel von *Sadler*^[27] gibt hierzu einen guten Überblick über diese Verbindungen und deren Anwendung.

Diese Arbeit gliedert sich in fünf Themenbereiche

Der erste Schwerpunkt (Kapitel 2.) dieser Arbeit liegt in der Synthese von metallorganischen Ni(II)- und Pd(II)- η^2 -N,O-Chelat-Verbindungen mit natürlichen α -Amino-Carboxylatliganden und der Untersuchung ihren katalytischen Fähigkeiten bei der Olefinpolymerisation bzw. der *Heck*-Reaktion. Ferner wird anhand von experimentellen Daten und theoretischen Studien die Bildung von *cis/trans*-Isomeren solcher metallorganischer Verbindungen diskutiert.

In Kapitel 2.2. wird die Koordinationschemie der nichtnatürlichen Aminosäuren *R*-3-(3-Pyridyl)alanin, *R*-3-(2-Pyridyl)alanin und *R,S*-Propargylglycin insbesondere im Hinblick auf eine Vermeidung der Seitenkettenkoordination beschrieben.

Kapitel 2.3. behandelt die Synthese von neuen ungesättigten 16- e^- -Halbsandwich-Verbindungen von Ir(III) und bietet eine mögliche Erklärung für deren außergewöhnliche Stabilität.

Die Synthese von neuen η^3 -Allylkomplexen von Rh(III) mit α -Aminocarboxylaten als η^2 -N,O-Chelatliganden und deren interessante NMR-spektroskopischen Eigenschaften werden in Kapitel 2.4. behandelt.

Das letzte Kapitel dieser Arbeit (Kapitel 2.5.) befasst sich mit der Synthese und dem Einsatz von metallorganischen Halbsandwich-Verbindungen der Metalle Ru(II), Rh(III) und Ir(III) in Hinsicht auf die Verwendung solcher metallorganischer Fragmente als Schutzgruppen für die Carbonsäure- und die α -Amino-Funktion der basischen Aminosäure L-Lysin.

2. Allgemeiner Teil

2.1. Katalyse

In den letzten Jahren wurde Polyethylen (PE) u.a. für Verpackungen, Folien, Beschichtungen und unzählige Gehäuse für elektronische Geräte verwendet. Und langsam verdrängt es am Markt befindliche Materialien wie Glas, Metall, Papier und Beton^[28]. Der Bedarf an PE wird nach neueren Prognosen^[29] im Jahre 2003 50 Millionen Jahres-Tonnen betragen.

Im Jahre 1955 entdeckten *Ziegler* und *Natta* neue Katalysatoren für die Polymerisation von unterschiedlichen α -Olefinen^[30]. Kurz nach der Synthese der ersten Metallocene wurden diese zusammen mit Alkylaluminium-Cokatalysatoren bei der homogenkatalytischen Olefinpolymerisation eingesetzt^{[31][32][33]}. Das industrielle Interesse jedoch wuchs erst als *Sinn*, *Kaminsky*, *Brintzinger*, *Ewen*, *Turner* und andere in ihren Arbeiten demonstrierten, daß Metallocene zusammen mit Alumoxanen zu langlebigen hoch aktiven Katalysatoren führen^{[34][35][36][37][38]}. Für den Erfolg solcher Verbindungen ist die Bildung eines kationischen Metallzentrums, das sowohl koordinativ ungesättigt als auch stark elektrophil ist, wichtig^[39]. Aber diese empfindlichen Systeme müssen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss gehandhabt werden und benötigen extrem reine Monomere. Desweiteren wirken Heteroatome (O, N und S) bei diesen traditionellen Metallocen-Systemen sowohl in den Monomeren als auch in den Lösungsmitteln als Katalysatorgifte. Dennoch basieren viele der heutigen homogen Katalysatoren immer noch auf Metallzentren der frühen Übergangsmetalle^[40]. Eine neuere Entwicklung ist der Einsatz von Metallen der späten Übergangsmetalle in der homogenkatalytischen Polymerisation von Olefinen. Diese sind bedeutend weniger oxophil als ihre frühen Homologe und auch toleranter gegenüber anderen Heteroatomen^[41]. Ruthenium-Metathese-Katalysatoren zum Beispiel behalten ihre hohe Aktivität sogar im Beisein von funktionellen Gruppen und Wasser oder Säuren bei^[42].

2.1.1. Nickel

Schon sehr früh (1906) begann man Nickel in der Katalyse einzusetzen. Als Beispiele seien hier die Entdeckungen von *Sabatier* (Katalysatoren für die Hydrierung von CO zu Methan), *Reppe* (Carbonylierungsreaktionen), *Holzcamp* (Dimerisierung von α -Olefinen) und vor allem von *Wilke* (Cyclisierungsreaktionen) genannt.

Ein auch wirtschaftlich bedeutendes Beispiel solcher erfolgreicher Katalysatoren auf Basis von späten Übergangsmetallen ist der nickelkatalysierte Shell Higher Olefin Prozess (SHOP), der von *Keim*^[43] entwickelt wurde. Der im SHOP eingesetzte Katalysator **I** (*Abb. 1*) enthält einen P,O-Chelat Liganden und benötigt hohe Drücke und Temperaturen, um effektiv zu sein. Trotzdem wird dieser im SHOP produktiv eingesetzt, weil er u.a. eine hohe Toleranz gegenüber polaren funktionellen Gruppen besitzt, so daß die Oligomerisierung des Ethens in Aceton oder Ethanol erfolgen kann. *Klabunde* und seine Mitarbeiter^[47] konnten zeigen, daß dieses Katalysatorsystem auch unter milden Bedingungen aktiv ist, wenn ein Phosphanfänger wie Ni(COD)₂ eingesetzt wird.

Wie *Li*^[44] feststellte, führt ein Ersatz des „weichen“ P,O-Chelaten durch einen „härteren“ N,O-Chelaten zu Polymeren mit höherem Molekulargewicht. Dieses Prinzip wurde ursprünglich von *Brookhart et. al.* auf kationische Ni(II)-Systeme angewandt^[45]. Aber *Cavell*, *White*, *Keim*^[46], *Klabunde*^[47] und *Grubbs*^[41] konnten auf beeindruckende Weise zeigen, daß dies auch für neutrale Ni(II)-Systeme gilt. Während *Cavell* und *White* sich u.a. mit Pyridincarboxylaten **II** (*Abb. 1*) als N,O-Chelate beschäftigten, verwendete die Arbeitsgruppe um *Grubbs* Salicylaldimine mit sterisch anspruchsvollen Gruppen am Imin **III** (*Abb. 1*).

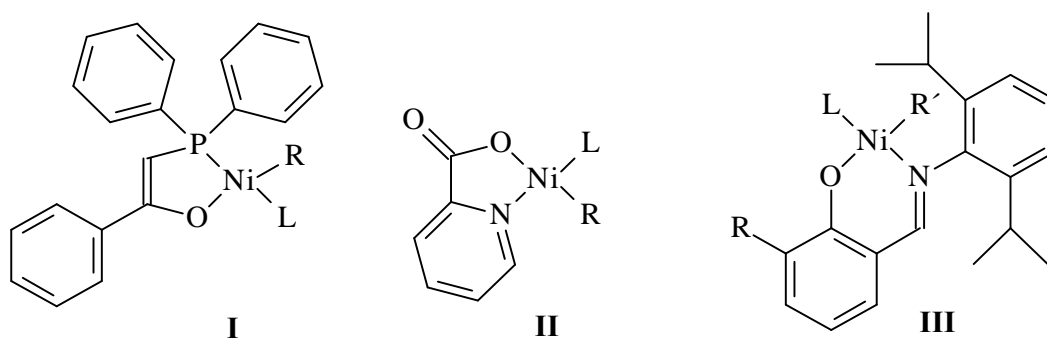


Abb. 1: Polymerisationskatalysatoren auf Nickel-Basis

Die sterisch sehr anspruchsvollen Chelatliganden, die *Keim* (**I**) und *Grubbs* (**III**) bei ihren Katalysatorsystemen verwenden, sollen erstens die Abdissoziation des Phosphanliganden L (*Abb. 1*) und damit die Schaffung einer freien Koordinationsstelle am Zentralmetall

erleichtern, zweitens die Linearität des gebildeten Polymers erhöhen und im Falle des *Grubbs*-Systems eine Disproportionierung des Liganden verhindern. *Cavell* und *White* (**II**) hingegen nutzen sterisch anspruchsvolle Arylliganden (R = o- und p-Tolyl, Mesityl in *Abb. 1*) am Nickel, um dies zu erreichen.

Ein Ziel dieser Arbeit war es neue, möglichst einfach zu synthetisierende und kostengünstige Homogenkatalysatoren für die Olefinpolymerisation zu entwickeln. Als Ausgangspunkt sollten die Katalysatoren vom *Cavell-White*-Typ dienen, also jene Katalysatoren mit sterisch wenig anspruchsvollen N,O-Chelatliganden, aber dafür sterisch anspruchsvollen Arylliganden am Nickel.

Zu den hinsichtlich ihrer Reaktionsvielfalt und ihres essentiellen Charakters für biologische Prozesse interessantesten N,O-Chelaten in der Komplexchemie zählen ohne Zweifel die α -Aminocarboxylate. Metallorganische Komplexe mit α -Aminosäuren als Liganden sind seit über sechzig Jahren bekannt^{[48][49]}. Zu den ersten strukturell charakterisierten Organo-Übergangsmetallkomplexen zählen $(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{Cysteinat})_2$ ^[50] und $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\alpha\text{-Aminosäureanion})]^{+}$ ^[51]. Glycin (sterisch nicht anspruchsvoll und kostengünstig) sollte im neu entwickelten Katalysator als N,O-Chelatligand am Anfang einer Reihe von α -Aminosäure-Komplexen stehen und o-Toluol sollte als sterisch anspruchsvolle Arylkomponente eingesetzt werden.

2.1.1.1. Syntheseprinzip und Eduktsynthese

Die Synthese der α -Aminocarboxylat-Nickel-Verbindungen sollte in zwei Stufen erfolgen, um zunächst ein vielfach einsetzbares Edukt zu erhalten, welches man anschließend leicht mit den α -Aminocarboxylaten zur Reaktion bringen können sollte. Eine Möglichkeit, dieses Ziel zu erreichen besteht darin, in einem ersten Schritt einen dimeren Metallkomplex zu synthetisieren und zu isolieren, um anschließend im zweiten Schritt durch Spaltung der Halogenbrücken mit dem α -Aminosäureanion zu einer monomeren Spezies zu gelangen. Bei dieser Reaktion werden die Halogenbrücken unter Addition der Aminogruppe gespalten, das Halogenid wird substituiert und unter Beteiligung der Carboxylatgruppe bildet sich ein energetisch günstiger, fünfgliedriger Chelat-Ring. Diese Möglichkeit entspricht heute der Standardmethode zur Synthese solcher Monomere. Sie stand aber zur Synthese des neuen Nickel(II)-Komplexes nicht zur Verfügung, da bis heute keine dafür geeigneten dimeren Nickelspezies existieren. Es mußte deshalb ein anderer Weg gefunden werden, bei dem im ersten Schritt bereits ein monomerer Nickelkomplex synthetisiert wird. Die Synthese dieser Ausgangsverbindung stellt sich nun folgendermaßen dar. Angelehnt an die Synthese der Pyridincarboxylat-Nickel-Komplexe von *Cavell* und *White*^[52] konnte nach einem

modifizierten Verfahren von *Kumada et. al.*^[53] durch oxidative Addition von *o*-Bromtoluol an eine in situ erzeugte Ni(0)-Spezies das trans-Bis(triphenylphosphan)-*o*-tolylNiBr **2** dargestellt werden. Als Ausgangsverbindung zur Synthese der intermediär gebildeten Ni(0)-Spezies diente Bis(triphenylphosphan)-dichloro-Ni(II) und Bis(triphenylphosphan)-dibromo-Ni(II) **1**, welches mit Zinkpulver und geringem Zusatz von AIBN (zur Unterdrückung der Homoarylkupplung von *o*-Bromtoluol) im Ultraschallbad in situ zur Ni(0)-Spezies reduziert wird. Diese addiert anschließend oxidativ *o*-Bromtoluol und bildet das gewünschte Produkt **2** in guten Ausbeuten.

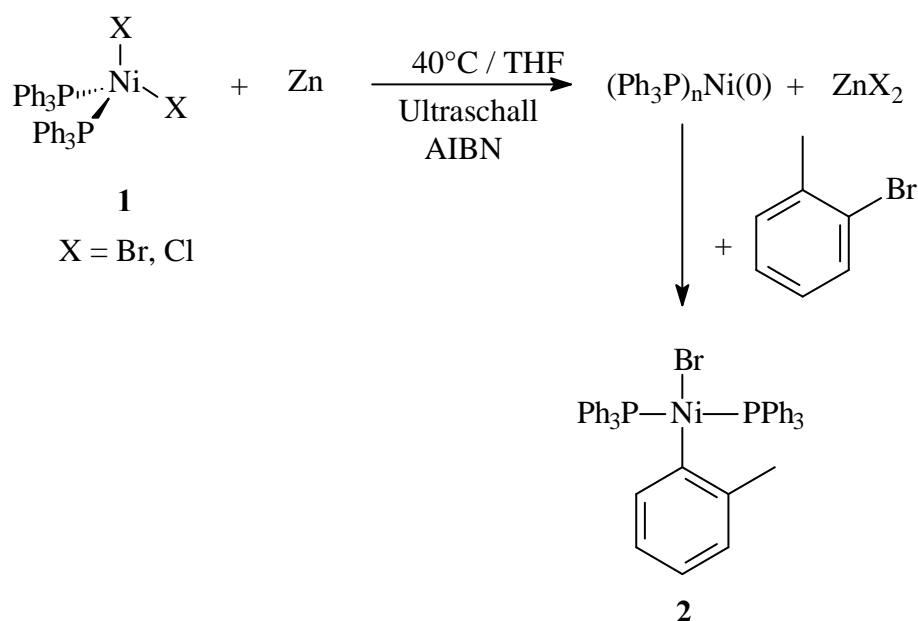


Abb. 2: Nickel-Eduktsynthese

Eine Nebenreaktion dieser Synthese ist die Bildung des homo-Aryl-Kupplungsproduktes 2,2'-Dimethylbiphenyl **3**.

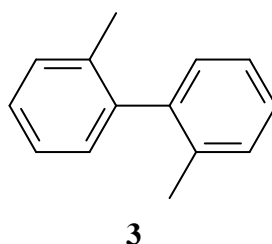


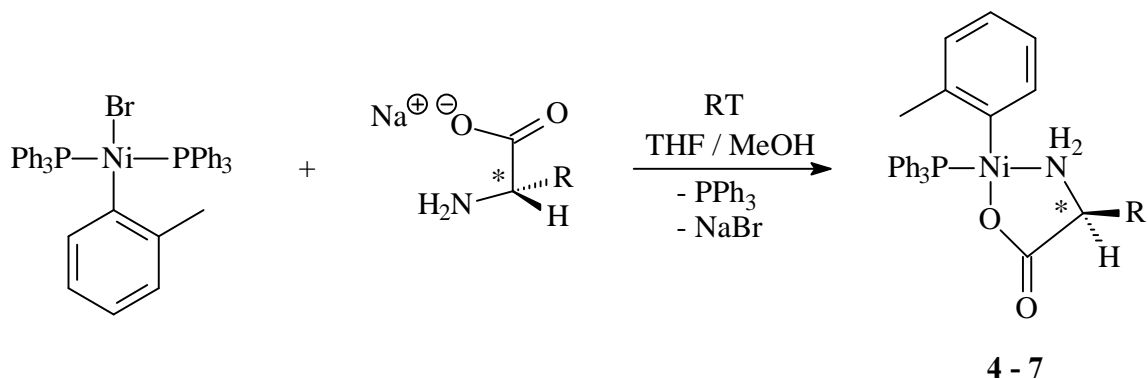
Abb. 3: homo-Aryl-Kupplungsprodukt von o-Bromtoluol

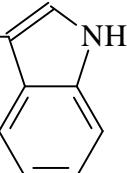
Wird die Reaktion aber bereits nach 15 min. abgebrochen, so läßt sich kein Kupplungsprodukt nachweisen und man erhält gute Ausbeuten an **2**.

Die modifizierte Reaktion von *Kumada*^[53] erfüllt die an sie gestellten Anforderungen der leichten Synthese, der Kosteneffektivität und der Bildung einer Ausgangsverbindung mit hoher Reaktivität gegenüber α -Aminocarboxylaten voll und ganz. Damit konnte der erste Schritt bei der Entwicklung neuer nickelbasierter Homogenkatalysatoren erfolgreich abgeschlossen werden.

2.1.1.1.1. Synthese der η^2 -N,O-Aminocarboxylat-Nickel(II)-Verbindungen **4-8**

Der zweite Schritt bestand nun darin, die monomere Ni(II)-Spezies trans-Bis(triphenylphosphan)(*o*-tolyl)NiBr **2** (*Abb. 2*) mit den α -Aminocarboxylaten zur Reaktion zu bringen. Dazu wurde die Eduktverbindung **2** mit den entsprechenden Natriumsalzen der α -Aminocarboxylate in geeigneten Lösungsmitteln versetzt. Unter Dissoziation eines Triphenylphosphan- und des Bromidliganden und Addition des entsprechenden α -Aminosäureanions kommt es zur Bildung der stabilen α -Amino-carboxylat-N,O-Chelate (*Abb. 4*). Die Triebkraft der Reaktion liegt einerseits in der Ausbildung dieses günstigen N,O-Chelat-Metallfünfrings und andererseits in der Salzbildung (NaBr). Man erhält die Verbindungen **4-8** als gelbe Feststoffe, die an Luft beständig sind. Sie lösen sich gut in polaren Lösungsmitteln wie Methanol, THF, Acetonitril; in Ether, Pentan, Hexan und Toluol sind sie bis auf Verbindung **5** und **6** schwerlöslich. In Dichlormethan sind alle Verbindungen instabil und zersetzen sich langsam zu einem grünen Ni-Salz von unbekannter Zusammensetzung und zum Phosphoniumkation $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{o-tol})]^+$ (NMR- und massenspektroskopisch nachgewiesen). Bis auf Verbindung **6** konnten die Verbindungen nicht auf säulenchromatografischem Wege gereinigt werden (sowohl unter Verwendung von Kieselgel als auch mit neutralem Al_2O_3 oder Saferdex[®]). Auf der Säule fand stets Zersetzung in das oben erwähnte grüne Ni-Salz und weitere nicht identifizierte Verbindungen statt. Eine Reinigung über Celite[®] konnte jedoch in den meisten Fällen ohne Zersetzung des Produktes durchgeführt werden. Während die Reaktionen zu den Verbindungen **4-6** nach 2-4h beendet sind, beträgt die Reaktionsdauer der Synthese der Verbindungen **7** und **8**, bis diese vollständig umgesetzt sind, deutlich länger (18h). Wahrscheinlich ist bei Verbindung **7** die sterisch anspruchsvolle Seitenkette dafür verantwortlich, daß sich der N,O-Chelatring aufgrund dieser sterischen Hinderung nur langsam ausbildet.



	R	Aminosäure
4	H	Glycin
5	C(CH ₃) ₃	L-tert.-Leucin
6	CH ₂ Ph	L-Phenylalanin
7	H ₂ C- 	L-Tryptophan

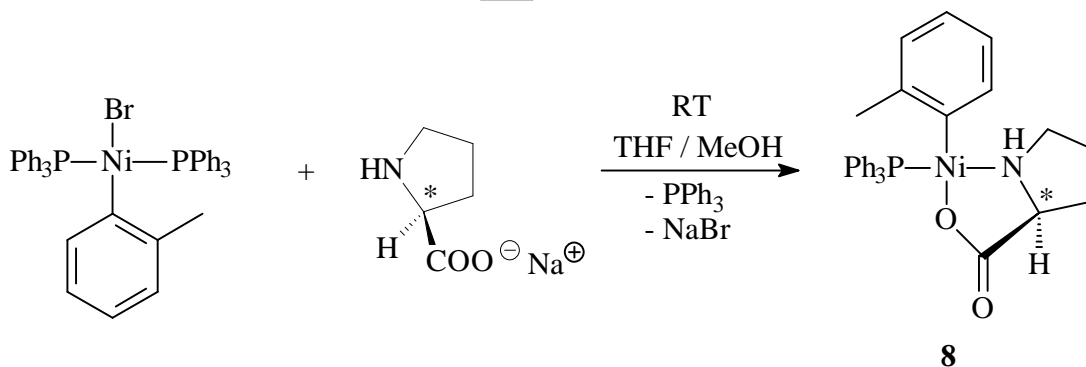


Abb. 4: Synthese der Ni-N,O-Chelate

Die bei der Synthese von Verbindungen 4-8 verwendeten unterschiedlichen α -Amino-carboxylatliganden sollten auf der einen Seite eine Variation der Lösungseigenschaften bezüglich der Polarität verschiedener Lösungsmittel ermöglichen, was besonders wichtig für Homogenkatalysatoren ist. Auf der anderen Seite sollten sie auch Aussagen über den Einfluß sterisch anspruchsvoller N-O-Chelat-Liganden in Verbindung mit sterisch anspruchsvollen Arylliganden auf die Polymerisations- und Produkt-eigenschaften gestatten.

2.1.1.2. Stereoisomerie und Betrachtungen zum Reaktionsmechanismus

Der Umstand, daß es im Rahmen dieser Dissertation nicht gelungen ist, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von den bereits im Rahmen der Diplomarbeit synthetisierten Pd(II)-N,O-Chelate (siehe unten) und den hier vorgestellten Ni(II)-N,O-Chelaten zu erhalten, führte dazu, die Bildung solcher Chelatkomplexe einmal genauer zu untersuchen, quantenmechanische Abinitio Rechnungen an Modellverbindungen durchzuführen und die hier vorgestellten Verbindungen mit strukturell ähnlichen, literaturbekanntem zu vergleichen.

Durch die Ausbildung des fünfgliedrigen N,O-Chelatringes können bei den hier untersuchten quadratisch planaren Komplexen Isomere gebildet werden, die sich in der räumlichen Anordnung des Phosphanliganden bezüglich des Aminliganden unterscheiden. Diese P-M-N-*cis*- (**A** in *Abb. 5*) und P-M-N-*trans*-Isomere (**B** in *Abb. 5*) können NMR-spektroskopisch durch das Auftreten eines doppelten Signalsatzes detektiert werden. Bestimmte Gruppen im Molekül erleichtern die Erkennung solcher Signalverdoppelungen besonders. Im Falle der Verbindungen **4-8** sind das die Methylprotonen des *o*-Tolyl-Liganden im ^1H -NMR-Spektrum und im ^{31}P -NMR-Spektrum die Phosphanliganden.

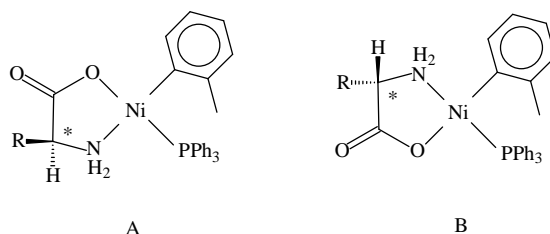


Abb. 5: Mögliche Isomere der Ni-N,O-Chelate

Bei der Synthese der N,O-Chelate **4-8** wird der primäre Angriff des Aminosäureanions durch den starken *trans*-Effekt des Arylliganden gelenkt. Hierbei kann die Addition an das Metallion sowohl über die Aminogruppe als auch über die Carboxylatgruppe erfolgen^[54]. Solche Substitutionsprozesse laufen an quadratisch planaren Komplexen nach einem assoziativ-aktiviertem Mechanismus ab (*Abb. 6*).

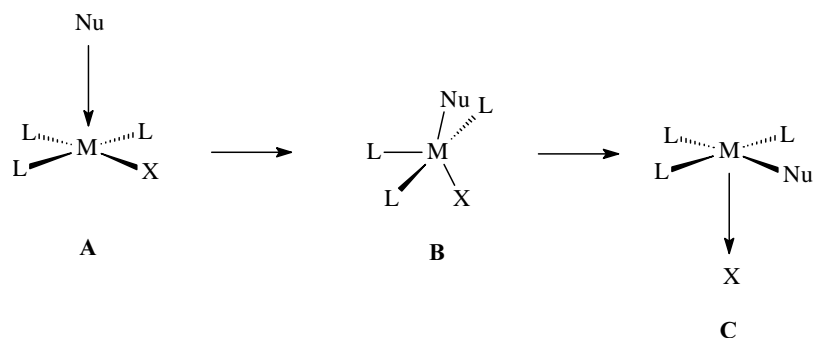
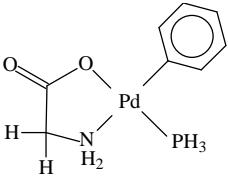
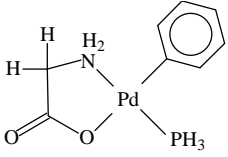


Abb. 6: assoziativ-aktivierter-Substitutionsmechanismus bei planaren Komplexen

Dies bedeutet, daß sich zunächst eine fünfachkoordinierte Spezies **B** bildet, die anschließend einen, oder wie im Falle der Bildung von Chelatkomplexen, schrittweise zwei Liganden eliminiert und wiederum einen quadratisch planaren Komplex **C** ausbildet. Für den Fall eines primären Angriffs der Carboxylatgruppe an den Komplex, wäre aufgrund des *trans*-Effektes des Arylliganden die Eliminierung des Bromidliganden und die Ausbildung einer Phenyl-Carboxyl-*trans*-Anordnung zu erwarten. Durch eine anschließenden Abspaltung eines Phosphanliganden würde somit eine P-M-N-*trans*-Anordnung resultieren. Im Jahre 1974 berichteten *Uguagliati* und *Belluco*^[55] über kinetische Untersuchungen an der Reaktion von Zeise's Salz mit Aminosäurecarboxylaten. Nach ihren Untersuchungen sind die Autoren davon überzeugt, daß der primäre Angriff des Aminosäureanions an den Pt-Komplex des Zeise-Salzes durch die Aminogruppe (aufgrund ihres größeren nucleophilen Charakters gegenüber der Carboxylatgruppe) erfolgt. Nimmt man daher an, daß der primäre Angriff des Aminosäureanions an den quadratisch planaren Komplex durch die NH₂-Gruppe erfolgt, so resultiert im Endeffekt eine P-M-N-*cis*-Anordnung. Das thermodynamisch günstigere Isomere ist jedoch jenes mit der P-M-N-*trans*-Anordnung. Dies zeigten bereits 1997 durchgeführte Abinitio-Rechnungen mit kleinem Basissatz (STO-3G)^[56]. Neuere quantenmechanische Rechnungen mit einem deutlich größeren Basissatz bestätigten das Ergebnis der vorangegangenen quantenmechanischen Rechnung, daß die P-M-N-*trans*-Anordnung die thermodynamisch günstigere Anordnung solcher Komplexe darstellt (*Tab. 1*). Pd wurde dabei mit dem Pseudopotential [SDD], alle anderen Atome auf 6-31G**-Niveau angenähert. Als Methode wurde eine Dichtefunktionalrechnung vom Typ B3LYP gewählt. Obwohl ein großer Basissatz verwendet wurde, können die berechneten Energien dennoch signifikante Fehler aufweisen und sollen daher nur zu einer Abschätzung der energetischen Verhältnisse dienen. Eine genauere Rechnung mit einer Elektronenkorrelationsmethode wurde versucht, konnte aber aufgrund zu hohen Speicherplatzbedarfs am Großrechner nicht abgeschlossen werden. Außerdem mußten die zu berechnenden Systeme strukturell so weit wie möglich vereinfacht werden, um die Rechenzeiten generell nicht übermäßig auszudehnen (*Tab. 3*). Aufgrund dieser Einschränkungen können zwar, wie bereits erwähnt, keine genauen Aussagen über die

absoluten Energien der berechneten Systeme gemacht, Tendenzen aber klar wiedergegeben werden.

Tab. 1: Abinitio-Berechnung (Gaussian 98^[209])

System	Methode/Basissatz	relative Energie [kcal/mol]
	B3LYP/SDD u. 6-31G**	0
	B3LYP/SDD u. 6-31G**	-6.9

Buchwald et. al.^[57] stellten fest, daß bei der Reaktion von $[(o\text{-tol}_3\text{P})(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Me})\text{Pd}(\mu\text{-Br})]_2$ und $[(o\text{-tol}_3\text{P})(p\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)\text{Pd}(\mu\text{-Cl})]_2$ mit Aminen als einzählige Liganden das Amin ausschließlich in *trans*-Position zum Phosphanliganden in den Komplex eintritt. Als Nachweis diente die Kopplungskonstante $^2J(^{31}\text{P}, ^{15}\text{N})$ der ^{15}N -markierten Amine im ^{31}P -NMR-Spektrum. Untersuchungen von *L. Carlton* und *G. De Sousa*^[58] bei einer Reihe von Rhodium-Komplexen mit Amin- und Phosphanliganden konnten genauso wie *Severin*^[59] zeigen, daß das Amin bzw. die Aminogruppe des Chelatliganden fast ausschließlich in *trans*-Position zum Phosphanliganden an das Zentralmetall koordiniert. Auch in den Arbeiten von *Pregosin* und *Venanzi*^{[60][61]} sowie *Carty*^[62], die ^{15}N - ^{31}P -Pt-Komplexe hinsichtlich der ^{31}P - ^{15}N -Kopplungskonstante untersuchten, konnten die Autoren feststellen, daß unabhängig vom N-Donor fast immer die N,P-*trans*-Anordnung in diesen Komplexen auftritt.

Zahlreiche Veröffentlichungen (u.a. ^{[46][63][64][65][66][67][68]}) mit Röntgenstrukturanalyse-daten von Pd(II)-, Pt(II)- und Ni(II)-Komplexe mit P- und N-Donoren zeigen ebenfalls eine P-M-N-*trans*-Anordnung. Geht man jedoch von einem primären Angriff der Aminogruppe des Aminosäureanions aus, so ergibt sich aber, wie oben beschrieben, eine P-M-N-*cis*-Anordnung. Um die auffällige Begünstigung der *trans*-Anordnung in den röntgenstrukturanalytisch untersuchten Verbindungen erklären zu können, sollte sich die *cis*-Anordnung in die thermodynamisch günstigere P-M-N-*trans*-Anordnung umwandeln lassen.

Die Arbeitsgruppe um *K. J. Cavell*^[52] konnte in diesem Zusammenhang zeigen, daß bei der Synthese von Ni-N,O-Chelat-Komplexen mit Liganden, die den hier vorgestellten strukturell sehr ähnlich sind, lange Reaktionszeiten und hohe Reaktionstemperaturen (thermodynamische Reaktionskontrolle) ausschließlich zur Bildung des *trans*-Isomeren führen.

Bedeutet dies, daß im Falle einer kinetischen Reaktionskontrolle vermehrt das *cis*-Isomere gebildet wird? Um dies zu bestätigen (oder zu widerlegen) wurde die Synthese des Ni(II)-N,O-Chelat-Komplexes **5** zweimal durchgeführt, einmal bei RT und das andere Mal bei -78°C . Damit sollte das System gezwungen werden, bei -78°C vermehrt das vermutete kinetische Reaktionsprodukt *cis*-Isomer (entspricht dem thermo-dynamisch ungünstigeren Isomer) bilden zu müssen. In der Tat konnten im ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum der beiden Umsetzungen unterschiedliche Intensitäten in den Signalen der CH_3 -Protonen des *o*-Tolyl- bzw. des Phosphanliganden beobachtet werden (*Abb. 7* und *Abb. 8*). Unter der von *Cavell*^[52] gestützten Annahme, daß eine höhere Reaktionstemperatur die Bildung des thermodynamischen Reaktionsproduktes *trans*-Isomer begünstigt bzw. die Bildung des *cis*-Isomeren vollständig verhindert, läßt sich im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **5** dem weiter zu tiefem Feld verschobenen Signal der Methylprotonen des *o*-Tolyl-Restes (bei RT hohe Intensität) das *trans*-Isomere und dem weiter hochfeld verschobenen Signal dieser Protonen (bei -78°C hohe Intensität) dem *cis*-Isomeren zuordnen. Somit ergibt die Umsetzung zu Verbindung **5** bei RT ein *cis/trans*-Verhältnis von 2:3 (*Abb. 7 links*). Führt man die Reaktion hingegen bei -78°C durch, so liegt nun das Verhältnis *cis*- zu *trans*-Isomer bei 10:1 (*Abb. 7 rechts*). Dies bestätigt die Annahme, daß das *cis*-Isomer vermehrt dann gebildet wird, wenn die Reaktion kinetisch kontrolliert abläuft. Eine erste Vermutung, daß die unterschiedlichen Intensitäten der beobachteten Signale in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren bei RT bzw.

-78°C durch die Bildung von Zwischenstufen hervorgerufen wurde, konnte durch korrekte Elementaranalysen bei beiden Umsetzungen (RT und -78°C) eindeutig widerlegt werden.

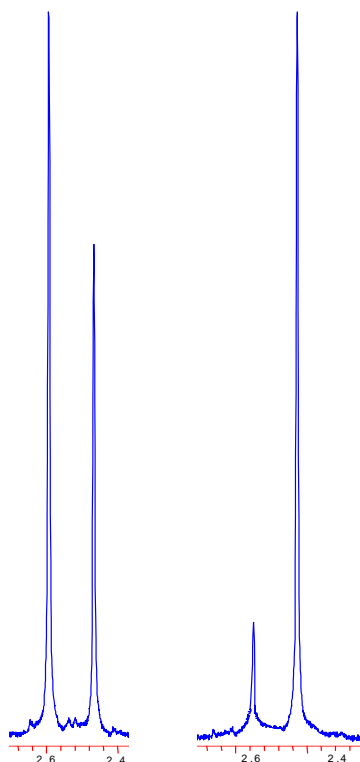


Abb. 7: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ von **5** in d_4 -Methanol (links: RT; rechts: -78°C)

Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **5** ergibt sich das gleiche Bild (Abb. 8). Auch hier kehren sich die Intensitäten der Signale bei Änderung der Reaktionstemperatur von RT nach -78°C um. Bei RT (Abb. 8 links) kann der intensiveren der beiden Phosphorresonanzen das *trans*-Isomere und der anderen das *cis*-Isomere zugeordnet werden. Nach Umsetzung bei -78°C (Abb. 8 rechts), wurde damit deutlich mehr *cis*-Isomer gebildet als bei RT, was im Einklang mit den Beobachtungen aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **5** steht.

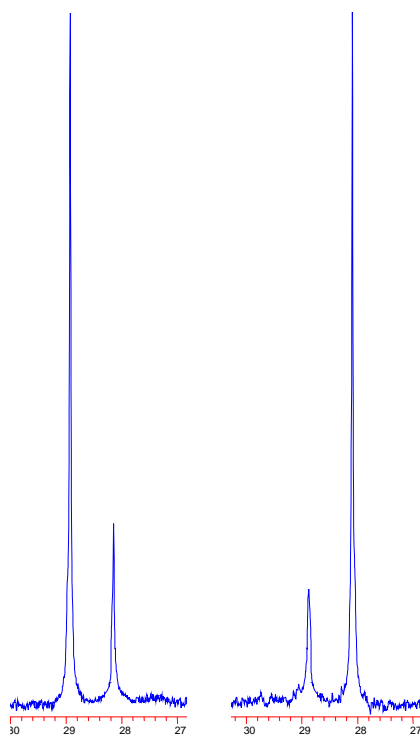


Abb. 8: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR von **5** in d_4 -Methanol (links: RT; rechts: -78°C)

Rührt man eine Lösung von **5**, welches aus einer Umsetzung bei -78°C erhalten und bei -32°C gelagert wurde für ca. 30 Min. bei RT, so kann man sehr ähnliche NMR-Spektren beobachten wie im Falle der Umsetzung bei RT (*Abb. 8a*). Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß sich das kinetische Reaktionsprodukt *cis*-Isomer in das thermodynamisch günstigere *trans*-Isomer umwandeln läßt.

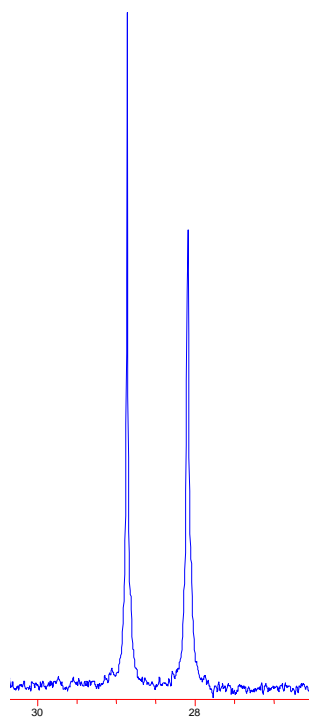


Abb. 8a: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von **5** in d_4 -Methanol nach Erwärmen auf RT

Neben der reinen thermodynamischen bzw. reinen kinetischen Betrachtung der Bildung solcher Komplexe muß allerdings auch berücksichtigt werden, daß sich sterische Gründe ebenfalls auf das resultierende *cis/trans*-Verhältnis auswirken können. Auch darf nicht unerwähnt bleiben, daß die Erniedrigung der Reaktionstemperatur nicht in allen hier untersuchten Systemen zur Bevorzugung des *cis*-Isomeren führt. Oftmals bleibt die Reaktion bei tiefen Temperaturen nahezu unvollständig. Aufgrund der geringen Stabilität der synthetisierten Nickel(II)-Komplexe in Lösung bei höheren Temperaturen ($>90^\circ\text{C}$) war damit eine Reaktionsführung hin zu einem allein gebildeten Isomer nicht möglich.

Sieht man sich die chem. Verschiebungen der Phosphorsignale beider vermeintlicher Diastereomere an, so stellt man nicht nur bei Verbindung **5**, sondern auch bei den Verbindungen **6-8** einen nur geringen Unterschied von ca. 0.3 bis ca. 0.8 ppm fest. Dieser geringe Unterschied ist für *cis/trans*-Isomere nicht zu erwarten, obwohl in der Literatur noch geringere Werte (0.1 ppm) zu dieser Folgerung veranlaßt haben^{[69][151a]}. Es könnten jedoch auch andere Isomere die Signalverdoppelung bewirken. Zunächst könnte man sich vorstellen, daß neben dem eigentlich erwünschten Produkt noch eine fünfchkoordinierte Spezies auftritt. Diese wird, wie bei quadratisch planaren Ni-Komplexen üblich, in einem assoziativen Mechanismus im ersten Schritt der Reaktion des quadratisch planaren Eduktes **2** mit den Aminosäureanionen gebildet. Sie könnte stabil genug sein, um bei der Aufnahme von NMR-

Spektren detektiert werden zu können. Fünfachkoordinierte Nickelspezies als Zwischenstufen werden schon seit längerem diskutiert^{[70][71][72]} (v.a. in Katalysezyklen). Ist der beobachtete doppelte Signalsatz also tatsächlich auf die Bildung und Isolierung einer vierfach- und einer fünfachkoordinierten Ni-Spezies zurückzuführen? Die Antwort ist mit großer Sicherheit nein, denn obwohl die NMR-Spektren der gereinigten Verbindungen **5-8** immer noch einen doppelten Signalsatz zeigen, lassen die Elementaranalysen keine Verunreinigungen mit einer fünfachkoordinierten Spezies (s. Verbindung **8**) zu.

Eine weitere Möglichkeit für die Bildung von Isomeren ergibt sich aus der Stellung der Seitenkette in Bezug zur Methylgruppe des o-Tollyliganden. So kann man sich z.B. für **7** ein Isomer vorstellen, in dem die Seitenkette und die Methylgruppe des o-Tollyliganden auf der gleichen Seite der durch die Atome P, C, Ni, O und N aufgespannten Ebene liegen (*Abb. 9 A*). Oder ein anderes, in dem beide Gruppen auf unterschiedlichen Seiten dieser Koordinationsebene liegen (*Abb. 9 B*).

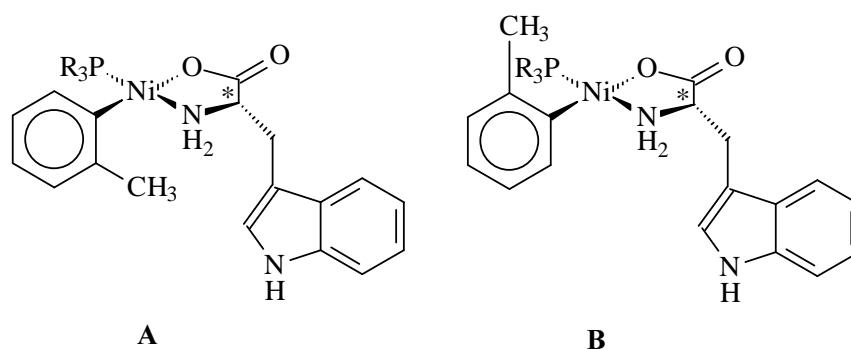


Abb. 9: mögliche Isomere der Ni-N,O-Chelate

Da eine Rotation des o-Tollyliganden aufgrund starker sterischer Hinderung nicht zu erwarten ist, resultieren aus der unterschiedlichen räumlichen Anordnung der Methylgruppe und der Seitenkette Isomere, die die beobachtete Signalverdoppelung ebenfalls erklären würden. Die Bildung der Isomere **A** und **B** (*Abb. 9*) würde auch die besondere Auffälligkeit erklären, daß gerade im Falle des Glycinatoliganden in Verbindung **4** keine Isomeren nachgewiesen werden konnten, obwohl Glycin aufgrund seines geringen sterischen Anspruchs gerade deshalb solche *cis/trans*-Isomere wie in *Abb. 5* gezeigt bilden sollte.

Zusammenfassend ergibt sich damit folgendes Bild.

Obwohl es viele Möglichkeiten gibt, das Auftreten der in den NMR-Spektren von Verbindung **5-8** beobachteten doppelten Signalsätze zu erklären, ist die Bildung von *cis/trans*-Isomeren dennoch die wahrscheinlichste Erklärung dafür.

Desweiteren ergaben die quantenmechanischen Rechnungen (*Tab. 1*), daß das Isomere mit der P-Pd-N-*trans*-Anordnung energetisch günstiger als das *cis*-Isomere ist. Vergleichsrechnungen auf niedrigerem Niveau (6-31G) haben weiterhin gezeigt, daß kein signifikanter Unterschied im berechneten Energieverhältnis zwischen den beiden Isomeren bei Verwendung von Nickel anstelle von Palladium als Zentralmetall auftritt. Setzt man diese Ergebnisse in Bezug zu den oben angesprochenen Untersuchungen und Überlegungen, so kann mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, daß der primäre Angriff des α -Aminosäureanions durch die Aminogruppe erfolgt und damit zunächst aufgrund des hohen *trans*-Effektes des Arylliganden bevorzugt das Isomere mit der P-M-N-*cis*-Anordnung gebildet wird. Dieses lagert sich bei der hier untersuchten Verbindung **5** rasch, jedoch nicht vollständig in das thermodynamisch deutlich günstigere *trans*-Isomere um. Desweiteren konnte gezeigt werden, daß durch eine Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen (-78°C) in einem Fall die Bildung des *cis*-Isomeren als kinetisches Reaktionsprodukt begünstigt ist.

Für die Verbindungen **4-8** kann damit aufgrund der Ergebnisse in der zitierten Literatur, den Abinitio-Rechnungen, den oben ausgeführten Überlegungen und ihren ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, daß bei den Synthesen der Verbindungen **5-8** vermehrt und bei Verbindung **4** ausschließlich das Isomer **B** (*Abb. 5*), mit der P-Ni-N-*trans*-Anordnung entsteht.

2.1.1.3. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **4-8**

IR-Spektroskopie

Charakteristisch für η^2 -N,O-chelatisierend koordinierte α -Aminocarboxylate^{[73][74]} sind die antisymmetrische Valenzschwingung der Carboxylatgruppe im Bereich zwischen 1600 und 1650 cm^{-1} und die symmetrische und antisymmetrische NH-Valenzschwingung zwischen 3100 und 3350 cm^{-1} . Daneben treten die NH_2 -Deformationsschwingung, die C=C-Valenzschwingung des Aromaten zwischen 1550 und 1620 cm^{-1} , und die symmetrische Valenzschwingung der koordinierten Carboxylatgruppe zwischen 1360 und 1390 cm^{-1} auf.

Die antisymmetrische Valenzschwingung der NH_2 -Gruppe liegt in den Verbindungen **4-8** zwischen 3225 und 3332 cm^{-1} , die symmetrische NH-Valenzschwingung zwischen 3108 und 3282 cm^{-1} . Die antisymmetrische Valenzschwingung der Carboxylatgruppe tritt in **4-8** zwischen 1628 und 1641 cm^{-1} im Spektrum auf. Die für die Verbindungen **4-8** beobachteten Schwingungen (Tab. 2) in den IR-Spektren liegen damit in einem für fünfgliedrige N,O-Chelat-Komplexe typischen Bereich. Auch der Vergleich der antisymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der Carboxylatgruppen von **4-8** mit denen der unkoordinierten Aminosäureanionen^[75] zeigt deutlich die durch die Koordination der Anionen an das metallorganische Fragment bedingte Verschiebung zu größeren Wellenzahlen. Die Abwesenheit von Ni-Br-Schwingungsbanden im fernen Infrarot bei Verbindung **4-8** gibt ebenfalls einen guten Hinweis darauf, daß bei den Reaktionen NaBr eliminiert und der fünfgliedrige N-O-Chelatring ausgebildet wurde.

Tab. 2: IR-Daten von Verb. **4-8**

Verb.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
4	3332 m	3282 m	1634 vs	1609 s, 1589 s	1377 m
5	3225 m	3146 m	1637 vs	1601 s, 1572 s	1369 m
6	3310 m	3148 m	1641 vs	1600 s, 1570 s	1377 m
7	3262 s	3110 m	1628 vs	1599 m, 1572 m	1383 m
8	3321 m	3108 m	1637 vs	1601 s, 1572 s	1371 m

NMR-Spektroskopie

^1H -NMR-Spektrum

Bis auf Verbindung **4** können in den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **5-8** durch das Auftreten eines doppelten Signalsatzes Isomere nachgewiesen werden. Wie bereits erwähnt, dienen als Sonde im ^1H -NMR-Spektrum hierfür die Methyl-protonenresonanzen der o-Tolyl-Liganden (Tab. 3). Aus den Intensitäten dieser Signale kann durch Integration auf das Isomerenverhältnis geschlossen werden (Tab. 3). Die Isomerenverhältnisse (Tab. 3) zeigen mit zunehmendem sterischen Anspruch der Seitenkette des koordinierten Aminosäureanions eine zunehmende Nivellierung. Die Reaktionszeiten stiegen jedoch ebenfalls in gleicher Richtung (2h bei **4**, 18h bei **7**), die Systeme hatten also im Falle der sterisch anspruchsvollen Seitenketten mehr Zeit das thermodynamisch günstigere Produkt zu bilden. Vermutlich ist aber gerade dieser wachsende sterische Anspruch der Seitenkette und die damit verbundene zunehmende kinetische Hemmung der Bildung des P-M-N-*trans*-Isomeren (thermodynamisches Reaktionsprodukt) aus dem P-M-N-*cis*-Isomeren (kinetisches Reaktionsprodukt) für die beobachteten Isomerenverhältnisse verantwortlich. Selbst eine im Falle von Verbindung **7** durchgeführte zweite Synthese bei 45°C zeigte keine Änderung im Isomeren-verhältnis.

Von besonderem Interesse in den ^1H -NMR-Spektren von **4-8** sind die beobachteten chem. Verschiebungen der α -H-Atome im Vergleich zu den nichtkoordinierten Aminosäureanionen. Sie weisen in den Verbindungen **4-8** einen deutlichen Tieffeld-Shift zwischen ca. 2 und 3 ppm auf^{[76][77]}. Dies gilt natürlich ebenfalls für entsprechende β -, γ - und δ -H-Atome (sofern vorhanden). So zeigen diese diastereotopen Protonen in Verbindung **8** jeweils zwei Singulets bei 1.21, 1.50 ppm (γ -H-Atome, unkoord.: 1.05, 1.07 ppm^[76]), 1.95, 2.17 ppm (β -H-Atome, unkoord.: 1.04, 1.45 ppm^[76]), 2.72, 2.80 ppm (δ -H-Atome, unkoord.: 2.08, 2.36 ppm^[76]). Diese Tieffeldverschiebungen sind ein guter Hinweis auf die gelungene Koordination des entsprechenden Aminosäureanions an das metallorganische Fragment.

Die beiden chemisch äquivalenten α -Protonen im Glycinatoliganden der Verbindung **4** zeigen bei 3.36 ppm im Spektrum ein Multiplett, das einerseits durch Kopplung mit den Aminprotonen und andererseits durch Kopplung mit dem Phosphor über das Nickel hinweg zustandekommt. In Übereinstimmung mit den IR-Daten der Verbindung zeigt dies eindeutig die erfolgreiche Koordination des Glycinats an das Nickelatom. In den Verbindungen **5-8** treten solche Kopplungsmuster zwar ebenfalls auf, nur sind diese dort auch durch entsprechende Kopplungen mit Methylprotonen (Verb. **5**) oder β -H-Atomen (Verb. **6-8**) bedingt. So zeigt zum Beispiel das α -Proton der Verbindung **8** ein Quartett bei 3.47 ppm im Spektrum (Abb. 11). Die Multiplizität dieses Signals resultiert aus der Kopplung dieses

Protons mit den NH- und den β -H-Atomen (Abb. 10).

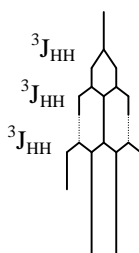


Abb. 10: Erklärung der Multiplizität des Quartetts

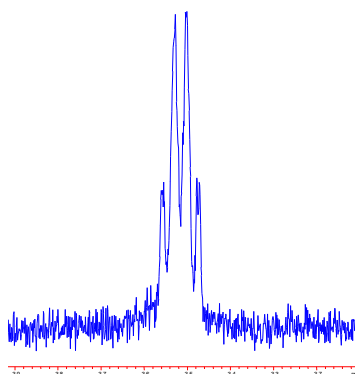


Abb. 11: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **8** in d_4 -Methanol bei RT

Tab. 3: ^1H -NMR-Daten von **4-8** in d_4 -Methanol bei RT

Verb.	$\alpha\text{-H}_{\text{koord.}}$	$\alpha\text{-H}_{\text{unkoord.}}$	o-Tolyl	A/B
4	3.36	2.41	2.59	0/1
5	3.56	2.34	2.47/2.59*	1/2
6	3.58	2.56	2.25/2.47*	1/1
7	3.55	2.59	1.99/2.42*	1/1
8	3.47	2.81	2.38/2.46*	1/4

^{31}P -NMR-Spektrum

Besonders wichtig für die Beantwortung der Frage ob bei der Synthese Isomere gebildet wurden oder nicht sind die entsprechenden ^{31}P -NMR-Spektren. Da nur ein Phosphanligand in den Verbindungen **4-8** an das Nickelzentralmetall koordiniert, ist der Nachweis von Isomeren sehr einfach. Im Falle einer Isomerenbildung zeigen sich im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale, während nur ein einfacher Signalsatz beobachtet werden kann, wenn nur ein Isomer gebildet wird.

Bis auf Verbindung **4** zeigen die ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen **5-8** (Tab. 4) einen doppelten Signalsatz und damit die Bildung von Isomeren an. Betrachtet man die chem.

Verschiebungen der Phosphorresonanzen der Verbindungen **4-8** im Vergleich zur Eduktverbindung **2**^[52] (Tab. 4), so stellt man eine deutliche Tieffeldverschiebung fest. Dies ist ein wesentlicher Hinweis auf die gelungene Koordination des Aminosäureanions an das metallorganische Fragment.

Tab. 4: ³¹P-NMR-Daten von **4-8** in d₄-Methanol bei RT
Diastereomerensignale mit * gekennzeichnet

Verb.	$\delta(\text{PPh}_3)$
2	21.86
4	28.36
5	28.09/28.86*
6	28.50/28.82*
7	28.44/28.80*
8	29.04/29.75*

Massenspektroskopie

Von den Verbindungen **6** und **7** wurden zusätzlich zu den IR- und NMR-Spektren noch Massenspektren aufgenommen. Dabei konnten neben den Molekülpeaks (Tab. 5) auch Fragmentpeaks detektiert werden, die aus der Abspaltung des o-Tolyl-Liganden, des kompletten Aminosäureanions und beider letztgenannten resultieren (Tab. 5). Im Falle der Verbindung **7** konnte auch die Abspaltung der Triphenylphosphangruppe detektiert werden (Tab. 5).

Tab. 5: Massenpeaks von Verb. **6** und **7**

Peak	(m/z)		relat. Intens. (%)	
	6	7	6	7
[M+H]	577	616	85	95
[M-PPh ₃]	-	353	-	100
[M-(o-tolyl)]	485	524	8	15
[M-(AS-Ligand)]	412	412	18	12
[M-(o-tolyl)-(AS-Ligand)]	320	320	13	10

2.1.1.4. Katalytische Eigenschaften der Verbindungen **4** und **5**

Polymere und Copolymere von Olefinen sind wirtschaftlich von großer Bedeutung, weil die Monomere in großen Mengen leicht zugänglich sind und weil sich die Polymere durch Variation des Herstellverfahrens oder der Verarbeitungsparameter in weiten Bereichen variieren lassen. Besondere Aufmerksamkeit beim Herstellverfahren gilt dabei dem verwendeten Katalysator. Die in der Literatur vorgestellten Systeme sind nicht frei von Nachteilen. So sind für die Cyclopentadienyl-Liganden der meisten Metallocene aufwendige Synthesen notwendig, die vier oder mehr Stufen umfassen können, wie beispielsweise bei *Brinziger et al.*^[78], in *EP-A 0 549 900* oder *EP-A 0 576 970* beschrieben. Durch vielstufige Synthesen werden die Katalysatoren jedoch teuer. Außerdem sind solche Metallocene luft- und feuchtigkeitsempfindlich und benötigen sehr saubere Monomere und sind intolerant gegenüber Heteroatomen. Wie schon erwähnt, wird auch an Katalysatorsystemen geforscht, die späte Übergangsmetalle wie Pd und Ni als Zentralmetall enthalten (*Brookhart*^[45], *Grubbs*^[41], *Keim*^[43], *Klabunde*^[47], etc...). Diese Systeme sind zwar synthetisch relativ leicht zugänglich, sie bauen aber Comonomere nur in sehr geringen Mengen ein und erzeugen Polymere mit teilweise hohem Verzweigungsgrad^[41]. So entstehen bei der Polymerisation von Ethylen spröde Polymerisate, deren Eignung für Werkstoffe nur eingeschränkt ist.

Ergebnisse der Untersuchungen

Die nach dem bereits beschriebenen Syntheseprinzip dargestellten η^2 -N,O-Chelat-Ni(II)-Verbindungen fallen meist als Isomerengemische aus dem P-Ni-N-*cis*- und dem P-Ni-N-*trans*-Isomeren an. Für die Verwendung zur Polymerisation ist die Trennung der Isomeren jedoch nicht notwendig. Die untersuchten metallorganischen Verbindungen sind noch stärker polymerisationsaktiv, wenn sie mit einem Aktivator, der auch als Cokatalysator bezeichnet wird, versetzt werden. Geeignete Cokatalysatoren sind Aluminiumalkyle, Lithiumalkyle sowie Alumoxane. Die Alumoxane sind dabei die meist verwendeten Aktivatoren. Die Struktur der Alumoxane ist bisher nicht genau bekannt. Es handelt sich bei ihnen um Produkte, die durch vorsichtige partielle Hydrolyse von Aluminiumalkylen erhalten werden^[79]. Diese Produkte liegen nicht rein vor, sondern als Gemische von offenkettigen und cyclischen Strukturen des Typs **A** und **B** (*Abb. 12*).

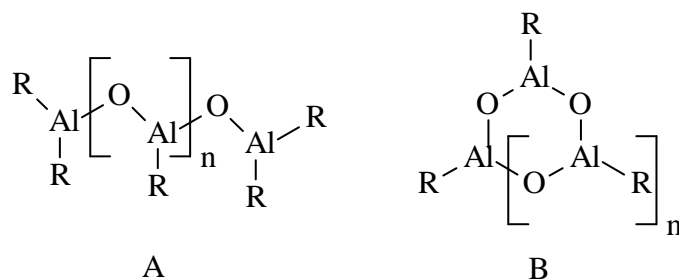


Abb. 12: Alumoxan-Strukturen

Seit kurzem werden in der Literatur auch käfigartige Strukturen der Alumoxane diskutiert^{[80][81]}. Die Alumoxane werden dabei in signifikanten molaren Überschüssen dosiert. So wählt man ein Molverhältnis M:Al von 1:5 bis 1:5000. Die untersuchten metallorganischen Nickelkomplexe bilden zusammen mit dem Aktivator das Katalysatorsystem. Dieses Katalysatorsystem hat sich als hochreaktiv bei der Polymerisation von Ethylen und Propylen erwiesen (Tab. 6). Druck- und Temperaturbedingungen während der Polymerisation können in weiten Grenzen gewählt werden. Bevorzugt jedoch sind 10 bis 75 bar und unter Hochdruckbedingungen 500 bis 2500 bar. Die Temperatur kann im Bereich von 0 bis 120°C frei gewählt werden, der bevorzugte Temperaturbereich liegt aber bei 50 bis 85°C. Ein besonderer Vorteil der im Rahmen dieser Dissertation entwickelten Systeme ist die Tatsache, daß als Comonomere eine enorm große Vielfalt an α -Olefinen mit einem Anteil von bis zu 50 mol% eingesetzt werden könnten. Auf Grund der ausbalancierten Löslichkeitseigenschaften dieser neutralen Ni(II)-Katalysator-Systeme können eine ganze Reihe von polaren und unpolaren Lösungsmitteln eingesetzt werden. Bevorzugt werden dabei Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol oder Ethylbenzol sowie Mischungen derselben. Eine besondere Eigenschaft der hier vorgestellten Systeme ist die sehr hohe Toleranz gegenüber Heteroatomen. Sie zeigt sich nicht nur darin, daß Comonomere mit polaren funktionellen Gruppen mit einem Anteil von bis zu 50 mol% wie Acrylsäurederivate, Carbonsäurederivate oder Imide eingesetzt werden könnten, sondern auch darin, daß entsprechende polare Lösungsmittel, wie Aceton, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder Amide wie DMF bei der Polymerisation verwendet werden dürfen. Die neuen Ni(II)-Katalysatorsysteme haben sich weiterhin als wasserstoffregelbar erwiesen, d.h. durch Zugabe von Wasserstoff lässt sich das Molekulargewicht der gebildeten Polymere senken. Bei genügend großer Wasserstoffzugabe erhält man sogar Wachse. Zusätzlich könnten die hier vorgestellten Systeme mit üblichen Katalysatoren gemischt werden, wie z.B. mit Ziegler-Natta-Katalysatoren oder geträgerten Metallocenkatalysatoren oder Chromoxidkatalysatoren. Damit könnten die katalytischen Eigenschaften dieser Katalysatorsysteme kombiniert werden.

Die hier vorgestellten Systeme sind besonders für eine Polymerisation nach dem Suspensions- und dem Emulsionsverfahren geeignet. Im ersten Fall wählt man das Lösungsmittel so, daß das gewünschte Polymer nicht oder nur in geringem Ausmaß löslich ist, weil andernfalls in den Anlagenteilen, in denen das Produkt vom Suspensionsmittel abgetrennt wird, Beläge auftreten und zu wiederholten Abschaltungen und Reinigungsoperationen zwingen. Geeignete Suspensionsmittel sind gesättigte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Propan, n-Butan, Isobutan, n-Pentan, Cyclohexan etc., wobei Isobutan das bevorzugte Suspensionsmittel ist.

Die Emulsionspolymerisation olefinischer Monomere zählt zu den bedeutendsten und auch vielseitigsten Polymerisationsverfahren^[82]. Als Produkte werden sog. Polymerlatices erhalten, d.h. stabile wässrige Dispersionen von durch Tenside stabilisierte Polymer-Mikropartikel mit Größen im Bereich von 50 bis 1000 nm. Zahlreiche Anwendungen von Polymerlatices (z.B. in Beschichtungen aller Art) beruhen auf der Filmbildung beim Verdampfen des Dispersionsmediums. Die Umweltfreundlichkeit und Unbrennbarkeit von Wasser sind dabei von besonderem Vorteil. Bis vor kurzem wurden Polymerlatices ausschließlich durch radikalische Polymerisation hergestellt^[83]. *Mecking*^[84] und *andere*^[85] berichteten kürzlich über die Polymerisation von Ethylen in Wasser durch neutrale Nickel(II)-Komplexe vom *Keim-* und *Grubbs-Typ* (*Abb. 1: I* und *III*). Auch die hier vorgestellten Ni(II)-Verbindungen sind im wässrigen Medium polymerisationsaktiv. Dabei wurde ein Gemisch aus etwas Aceton in Wasser als Polymerisationsmedium verwendet. Die Systeme liefern dabei Polyolefine und Olefincopolymere in hohen Ausbeuten.

Die Aktivität unserer Systeme ist unter den Bedingungen der Emulsionspolymerisation sehr hoch (*Tab. 6*). Man erhält dabei bevorzugt Polyethylen, das sich durch hohe Molmassen (ca. 900 000), eine geringe Molekulargewichtsverteilung (Q-Werte zwischen 1.5 und 3.1) und eine geringe Anzahl an Verzweigungen (weniger als 50 pro 1000 C-Atomen) auszeichnet. Es eignet sich daher besonders gut für Folien. Aber auch in der Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, in Lacken und Anstrichen, in Bauchemikalien, Klebstoffen, Formschäumen, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen, Matratzen oder in pharmazeutischen Anwendungen lassen sich die von den hier vorgestellten Systemen produzierten Polymere aufgrund ihrer günstigen Eigenschaften sehr gut einsetzen.

Wo stehen nun unsere Systeme im Vergleich zu anderen strukturell ähnlichen Katalysatorsystemen für die Olefinpolymerisation auf Nickel(II)-Basis?

Zum Vergleich bieten sich natürlich die bereits erwähnten Verbindungen *I-III* (*Abb. 13*) von *Cavell/White* (*I*), *Keim* (*II*) und *Grubbs* (*III*) an. Während die Verbindungen von *Keim* (*II*) bereits großtechnisch im Einsatz sind, ist dies bei den Verbindungen von *Cavell/White* (*I*), *Grubbs* (*III*) und den hier beschriebenen (*IV*) nicht der Fall.

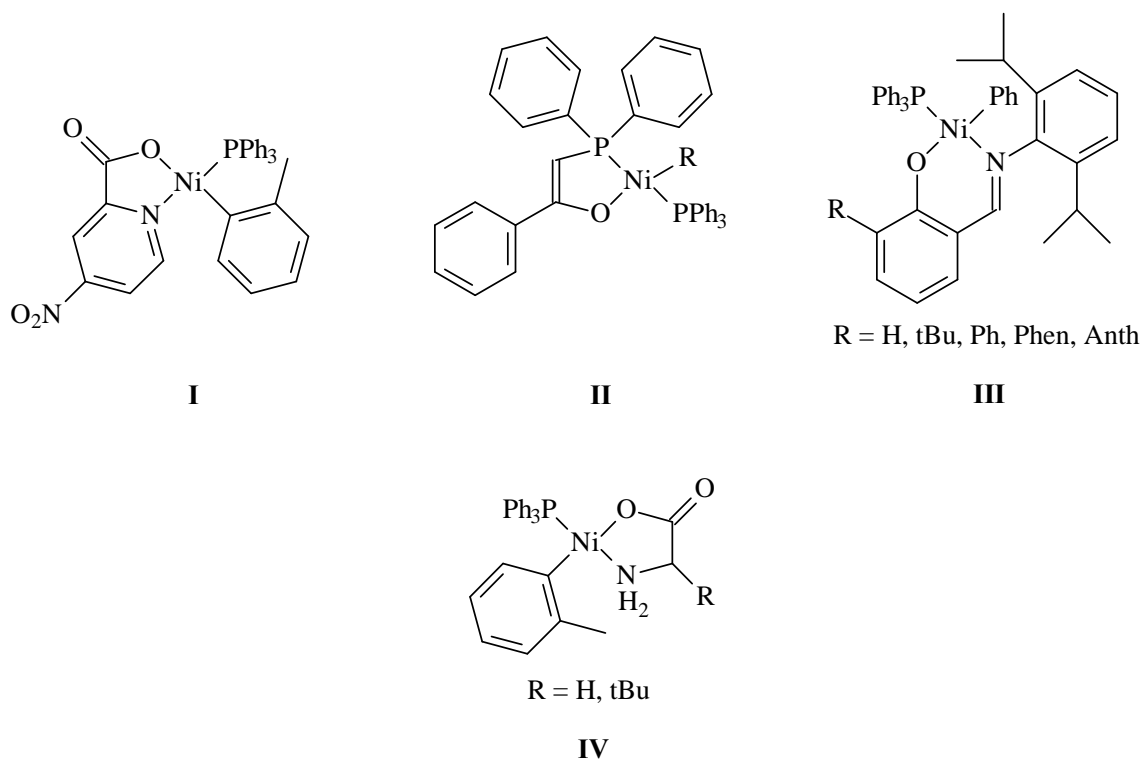


Abb. 13: Polymerisationskatalysatoren im Vergleich

Tab. 6: Polymerisationsergebnisse

Verb.	TON	M _w	Branch content
I	13	Oligomere	≈ 20
II	168	> 100 000	≈ 20
III	940	236 000	≈ 40
IV	1818	900 000	≤ 50

TON : Turn Over Number in kgPE / molNi · h; M_w : Molekulargewicht des gebildeten Polymers in g / mol; Branch content : Anzahl der Verzweigungen pro 1000 Atome der Kette

Wie man Tab. 6 entnehmen kann, zeigt das hier vorgestellte System im Vergleich zu den strukturell verwandten Systemen von Keim, Cavell/White und Grubbs, eine sehr viel höhere katalytische Aktivität (TON), es produziert Polymere mit deutlich höherem (fast viermal so viel) Molekulargewicht aber auch mit mehr Verzweigungen. In der Tat aber liegt die Aktivität dieses Systems fast im Bereich der klassischen Metallocene (z.B. Verbindung V (Abb. 14) mit 4500 kg PE / mol Zr · h) und anderer kationischer Systeme mit späten Übergangsmetallen wie z.B. Verbindung VI (Abb. 14) mit 3000 kg PE / mol Ni · h.

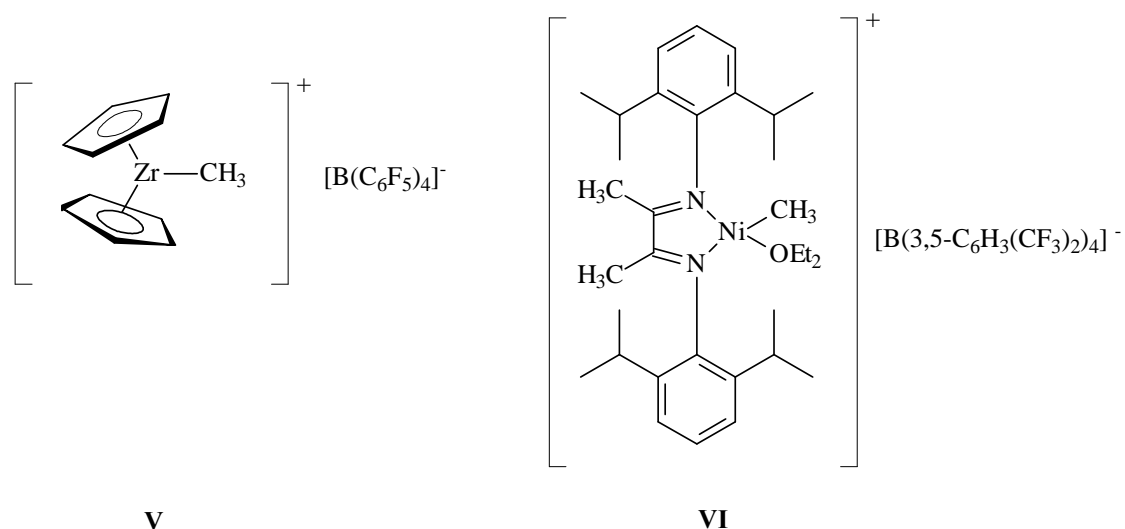


Abb. 14: klassische Polymerisationskatalysatoren

Allerdings ist das durch Verbindung **VI** (Abb. 14) gebildete Polymer sehr stark verzweigt (170 Verzweigungen pro 1000 Atome der Kette)!

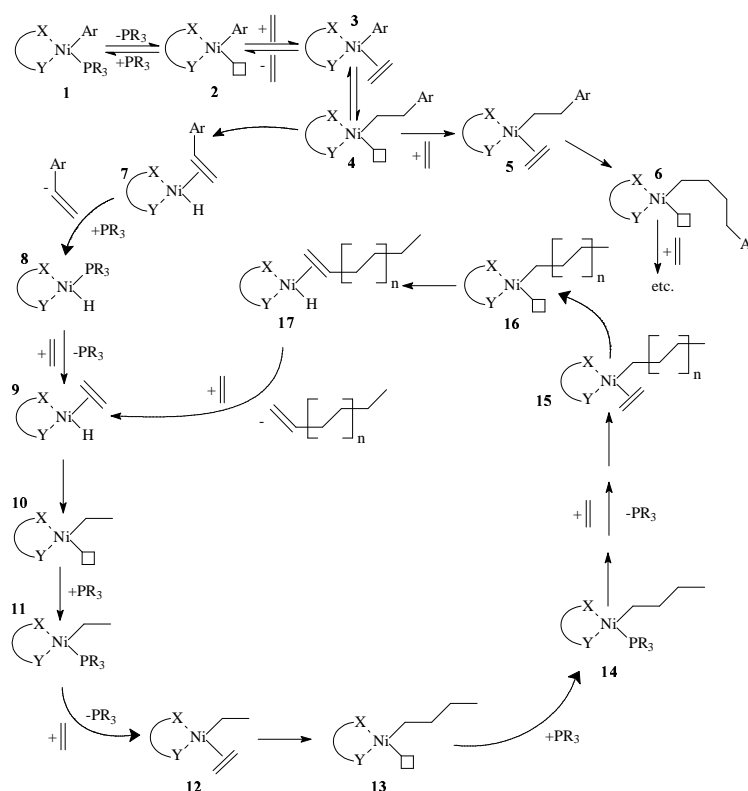
Zusammenfassend konnten wir anhand neuer im Rahmen dieser Dissertation entwickelter Systeme zeigen, daß sich hoch effiziente Katalysatoren mit einfachen kommerziell erhältlichen Liganden und auf Basis später Übergangsmetalle synthetisieren lassen, die nicht nur aufgrund ihres geringen Kostenfaktors, sondern auch wegen ihrer hohen Aktivität, des hohen Molekulargewichtes des gebildeten Polymers und einer hohen Toleranz gegenüber Heteroatomen (sowohl in Comonomeren als auch in Lösungsmitteln) interessant für die wirtschaftliche Anwendung sind. Wir konnten außerdem zeigen, daß ein kationisches Metallzentrum in der Ausgangsverbindung, wie in den Verbindungen von *Brookhart*, nicht notwendig ist für eine hohe Polymerisationsaktivität. In der Tat sind die Fähigkeiten und Eigenschaften unseres Katalysatorsystems so herausragend, daß die BASF AG ein Patent europaweit und in den USA eingereicht hat.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. Sharam Mihan von der BASF AG Ludwigshafen, für die Untersuchungen zur Polymerisationsaktivität meinen ganz besonderen Dank aussprechen.

2.1.1.4.1. Überlegungen zum Mechanismus der Katalyse

In der Literatur lassen sich im wesentlichen zwei Katalyseprinzipien unterscheiden. Das erste Prinzip geht von einem dissoziativ-aktivierten-Mechanismus aus und postuliert dafür ausschließlich vierfach koordinierte Ni-Komplexe als katalytisch aktive Spezies, während das zweite Prinzip einen assoziativ-aktivierten-Mechanismus und damit fünffachkoordinierte Ni(II)-Spezies als aktiven Zustand postuliert.

Wenden wir uns zunächst dem dissoziativ-aktivierten-Mechanismus (*Schema 1*) zu.



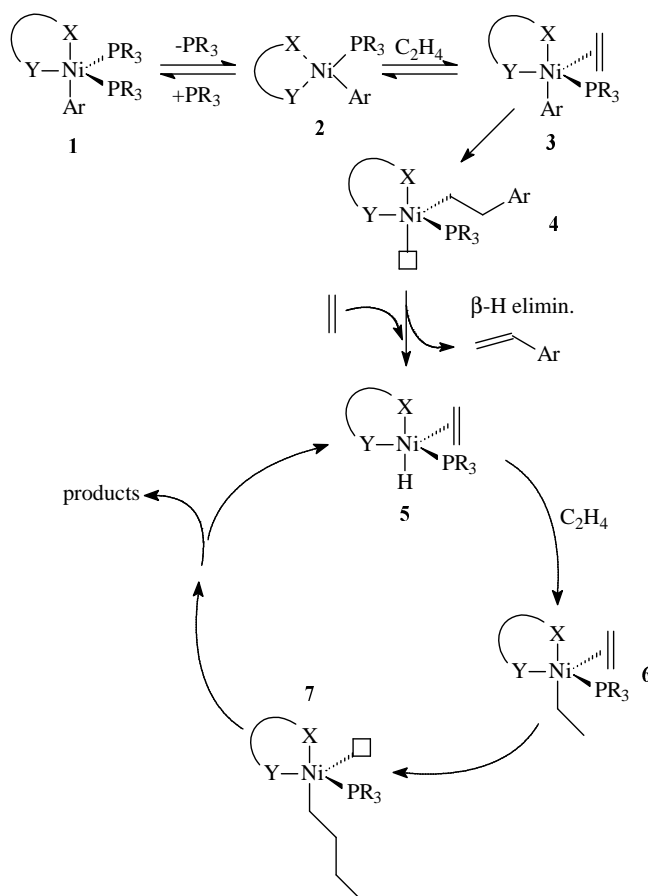
Schema 1: dissoziativ-aktivierter-Mechanismus

Dieser wurde schon 1964 von *Arlman* und *Cossee*^[86] im Zusammenhang mit der Olefinpolymerisation mit *Ziegler-Natta*-Katalysatoren vorgeschlagen und gilt heute immer noch als der wahrscheinlichste Mechanismus der Olefinpolymerisation an Metallzentren. Der erste Schritt ist die Dissoziation eines Liganden vom Metallzentrum. Dadurch wird eine freie Koordinationsstelle für das Olefin geschaffen. *Klabunde et al.*^[47] konnten zeigen, daß im Falle der SHOP-Systeme dieser Schritt durch Zusatz von Phosphanfängern wie Ni(COD)₂ oder Methylalumoxane (MAO) erleichtert wird und dadurch die Polymerisation bereits bei milderen Bedingungen beginnt. Nach der Koordination des Olefins an das Metallzentrum kommt es zu einer *cis*-Insertion des Olefins in die Nickel-Arylbindung **4** und damit zur

Ausbildung wiederum einer Koordinationslücke am Zentralmetall. Diese Insertion wird im allgemeinen als Induktionsprozess für die Olefinpolymerisation angesehen und geschieht relativ langsam (bei *Grubbs* 5-8 min^[41]). Eine Insertion des Olefins in die Ni-Arylbindung kann leicht durch die im Laufe der Katalyse erfolgende Freisetzung des Styrolderivates bewiesen werden^[47]. Die Reaktion der Verbindung **4** über **5** zu **6** und weiter, ist nicht besonders ausgeprägt. Sehr viel häufiger kommt es in Verbindung **4** durch eine β -Hydrideliminierung des *syn*-ständigen β -H's zur Bildung von **7**. Diese reagiert unter Abspaltung des Styrolderivates und Addition eines Phosphanliganden zu **8**. Die Existenz einer Verbindung **8** konnte von *Grubbs*^[87] mit Hilfe des ³¹P-NMR-Spektrums und von *Keim*^[88] mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse eindeutig belegt werden. Daher geht man heute davon aus, daß der „resting state“ dieses Katalysatorsystems der Phosphan-Komplex **8** ist. Die Beobachtung, daß man bei der Olefinpolymerisation mit diesen Katalysatoren kein freies Phosphan im ³¹P-NMR-Spektrum nachweisen konnte^{[47][52][87]}, spricht ebenfalls dafür. Die Verbindung **9** stellt nach allgemeinem Verständnis die katalytisch aktive Spezies dar^[88]. Die weitere Reaktion (Kettenaufbau) erfolgt dann mit großer Wahrscheinlichkeit über **11** (von *Grubbs*^[87] nachgewiesen) und **14** zu **16**. Der Abbruch der Kettenverlängerung erfolgt durch β -Hydrideliminierung zu **17**, welches durch „associative displacement“ des α -Olefins durch Ethylen zu **9** reagiert, wo der Zyklus wieder von vorne beginnt. Wie *Brookhart*^[45] feststellte, kann durch sterisch anspruchsvolle Chelat-Liganden die für ein „associative displacement“ notwendige Ausbildung einer Fünffachkoordination des Nickels stark eingeschränkt werden. Dies führt dazu, daß die Reaktion von **17** zu **9** stark verlangsamt wird, und dies führt letztendlich zu höheren Olefinen. Im Falle der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Ni(II)-Systeme, die Polymere mit sehr hohem Molekulargewicht bilden, kann dies jedoch nicht in Betracht kommen. Da dieses System keine sterisch anspruchsvollen Liganden aufweist, die die Ausbildung einer Fünffachkoordination am Nickel so stark behindern könnten. Warum dennoch so hohe Molekulargewichte resultieren, bedarf noch weiterer Untersuchungen.

Neben dem dissoziativ-aktivierten-Mechanismus der Polymerisation von Olefinen wird in der Literatur seit kurzem auch ein assoziativ-aktivierter-Mechanismus diskutiert. Dieser geht von einem fünffachkoordinierten Nickelkomplex als katalytisch aktive Spezies aus. Gründe für die Überlegungen von *Cavell/White* diesen neuen Mechanismus vorzuschlagen^[52] waren die Beobachtungen in ihrer Arbeitsgruppe. Bei der Untersuchung der katalytischen Eigenschaften ihrer Systeme (die den hier vorgestellten strukturell sehr ähnlich sind) konnte kein Beweis erbracht werden für die Dissoziation des Phosphanliganden während der Polymerisation. Auch *Keim*, *Brookhart* und *Grubbs* konnten keine freien Phosphanliganden feststellen (durch die Annahme eines Phosphankomplexes als „resting state“ des Katalysators konnte diese Feststellung aber erklärt werden). Aber selbst nach der Zugabe von MeI als Phosphanfänger

zu einer auf 80°C erhitzten Lösung der *Cavell/White*-Systeme fand keine Reaktion statt bzw. konnte keine Verbreiterung des ^{31}P -Signals des koordinierten Phosphanliganden im NMR beobachtet werden. Der Phosphanligand blieb also selbst unter diesen Bedingungen an das Nickel koordiniert. Auch die partielle Dissoziation des Chelatliganden aufgrund seiner Hemilabilität oder dessen vollständige Abdissoziation während der Polymerisation konnten nicht nachgewiesen werden. Desweiteren stellten sie fest, daß eine Zugabe von 0.5 Äquivalenten von PPh_3 im Überschuß lediglich zu einer Abnahme der Aktivität der Systeme auf die Hälfte der ursprünglich vorhandenen führt. Dies wäre nicht zu erklären, wenn die freie Koordinationsstelle durch die Abdissoziation des Phosphan- oder Aminosäureliganden entstehen würde, da durch den vorhandenen Überschuß an PPh_3 die Bildung einer solchen freien Koordinationsstelle sehr unwahrscheinlich wird und damit die Aktivität des Systems viel stärker abnehmen müßte als die beobachteten 50%. Nach *Cavell/White* kann deshalb nicht angenommen werden, daß der erste Schritt in der Dissoziation des Phosphanliganden oder der partiellen Dissoziation des Chelatliganden vom Nickelzentrum besteht. Außerdem ist die Fähigkeit von Nickel(II) fünffachkoordinierte Komplexe zu bilden sehr wohl bekannt, und Reaktionen an denen Nickelkomplexe beteiligt sind beinhalten sehr häufig fünffachkoordinierte Spezies als Zwischenstufen^[89]. Sie plädieren daher im Falle ihrer Systeme für einen assoziativen-aktivierten-Mechanismus. Da die Systeme von *Cavell/White* unseren sehr ähnlich sind, soll der Mechanismus (*Schema 2*) nun kurz skizziert werden.



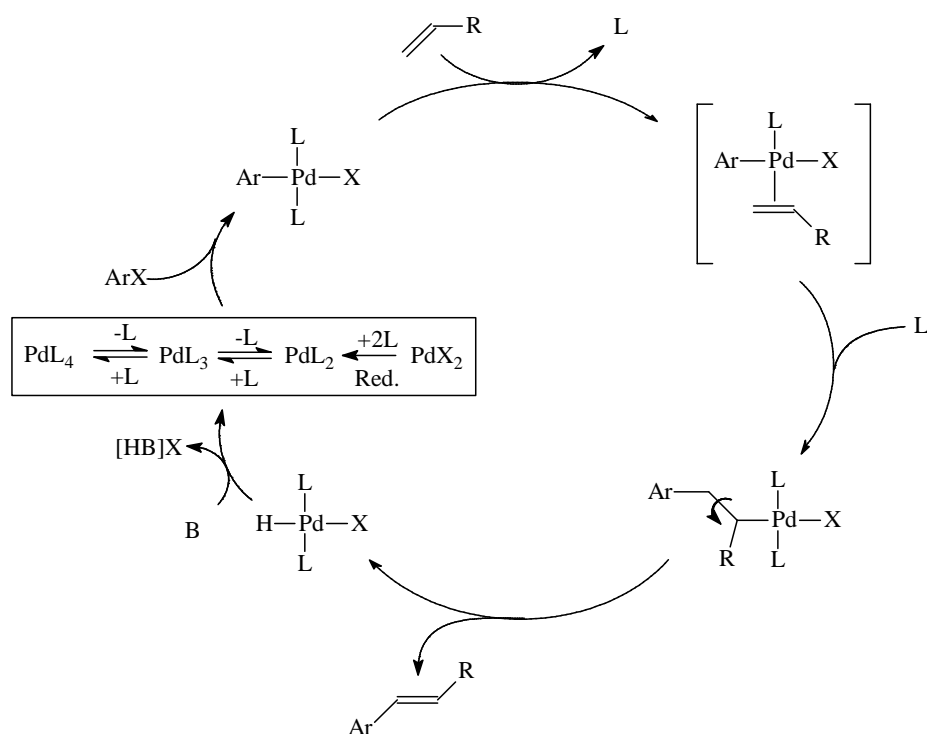
Schema 2: assoziativ-aktivierter-Mechanismus

Wie bereits erwähnt ist der erste Schritt nach *Cavell/White* nicht die Abdissoziation des Phosphanliganden, sondern die Addition des Olefins unter Ausbildung einer fünffachkoordinierten Nickel(II)-Spezies **3**. Durch eine anschließende Insertion des Olefins in die Ni-Aryl-Bindung kommt es zur Ausbildung einer freien Koordinationstelle in Verbindung **4**. Die nun folgende β -Hydrideliminierung mit anschließender Addition des Monoolefins führt zur katalytisch aktiven Spezies **5** mit fünffachkoordiniertem Nickel-Metallzentrum. Jetzt beginnt der Kettenaufbau. Während des gesamten Zyklusses wird die Fünffachkoordination des Zentralmetalls praktisch nicht aufgegeben. Die Beobachtung, daß bei Zugabe von 0.5 Äquivalenten PPh_3 im Überschuß die Aktivität nur auf die Hälfte absinkt, läßt sich nun sehr leicht erklären, in dem 50% des vorher vorhandenen Katalysators **2** nun als Verbindung **1** vorliegen, während die anderen 50% noch dazu befähigt sind, in den Katalysezyklus einzutreten. Außerdem tritt unter Berücksichtigung dieses assoziativ-aktivierten-Katalysezyklus kein freies Phosphan auf, was erklärt, warum bei der Polymerisationsreaktion kein freies Phosphan im ^{31}P -NMR detektiert werden konnte. Auch der Chelatligand muß in diesem Fall nicht (nicht einmal partiell) vom Zentralmetall abdissoziieren, was ebenfalls mit

den gemachten Beobachtungen übereinstimmt. Alle von der Arbeitsgruppe von *Cavell/White* während der Polymerisationsreaktion gemachten Beobachtungen können mit diesem von ihnen vorgeschlagenen Mechanismus sehr leicht erklärt werden. Demnach stellt dieser Mechanismus in der Tat eine Alternative zum herkömmlichen dissoziativ-aktivierten-Mechanismus dar. Zumindest sollte er bei den hier betrachteten Systemen von *Cavell/White* und den im Rahmen dieser Doktorarbeit entwickelten Katalysatoren als ein möglicher Verlauf der Polymerisation angesehen werden. Dennoch bedarf es noch weiterer Untersuchungen hinsichtlich der Aufklärung des tatsächlichen Reaktions-mechanismus bei der Olefinpolymerisation mit Katalysatoren des vorgestellten Typs.

2.1.2. Palladium

Im Jahre 1971 entdeckten *Mizoroki*^[90] und *Heck*^[91] die Olefinierung von Halogenaromaten in Anwesenheit einer Base und katalytischer Mengen von Palladium, welches in Form einfacher Salze oder definierter Pd(0)-Phosphan-Komplexe eingesetzt werden kann. In der Folgezeit konnte das Eduktspektrum der Reaktion auch auf Vinylhalogenide^[92], Aryltriflate^[93], Aryldiazoniumsalze^[94], N-Nitroso-N-aryl-acetamide^[95], hypervalente Iodverbindungen^[96], Benzylhalogenide^[97] und Benzoesäure-halogenide^[98] erweitert werden. Nach allgemeinem Verständnis basiert der Mechanismus der *Heck*-Reaktion auf einem Oxidationsstufenwechsel 0/+II des Katalysators, beginnend mit der oxidativen Addition einer intermediär gebildeten 14-Elektronenspezies an den Halogenaromaten. Danach muß ein weiterer Ligand durch das Olefin substituiert werden, und es erfolgt eine *cis*-Insertion in die Palladium- Arylbindung. Nach Drehung um die C-C-Einfachbindung des Pd-Alkylrestes reagiert der *syn*-ständige Wasserstoff in Form einer β -H-Eliminierung unter Generierung einer instabilen Palladium(II)-Hydrid-Spezies. Diese wird durch die anwesende Base, unter Bildung stöchiometrischer Mengen an Salz, in die katalytisch aktive Form regeneriert (*Schema 3*). Der gezeigte Katalysezyklus wird der Vielzahl an Substraten kaum gerecht, weshalb er hier lediglich als modellhafte Beschreibung der Einzelschritte dienen soll.



Schema 3: Postulierter Mechanismus der Heck-Reaktion

Die Leistungsfähigkeit der Heck-Reaktion konnte mit der Synthese wichtiger Grundbausteine der chemischen Industrie^[99] und zahlreicher Naturstoffe belegt werden^[100]

N,O-Chelate von Palladium und anderen Metallkomplexen, werden seit einiger Zeit nicht nur auf ihre zytostatische Wirkung hin untersucht^{[101][102][103][104][105][106][107]}, sondern auch auf ihre katalytischen Eigenschaften^{[108][109]}. In jüngerer Zeit wurden Chelat-Komplexe des Typs (R₃P)(R)Pd(pyridin-2-carboxylat) (R = Me^[110], Ph^[111]) und ihre kationischen Analoga [(R₃P)(R)Pd(pyridin-2-carbonsäuremethylester)]⁺ (R = Me^{[108][109]}), sowie N,O-Chelate mit Quinolin-8-olaten^[111] oder derivatisierten Pyridin-2-carboxylaten^[111] bekannt und deren Reaktionen mit CO untersucht. Sie sind Katalysatoren für die Copolymerisation von CO und Ethen aufgrund ihres hemilabilen N,O-Chelatliganden^{[108][109]}. Ermutigt durch diese Ergebnisse wurde im Rahmen meiner Diplomarbeit^[112] eine Reihe (Abb. 15) von Pd-η²-N,O-Chelate synthetisiert, welche als potentielle Katalysatoren zum Einsatz bei der Heck-Reaktion geeignet erschienen.

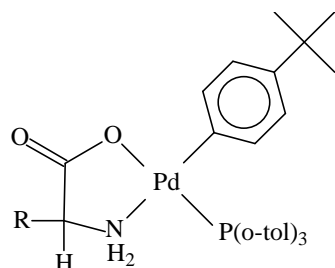


Abb. 15: Palladium-Komplexe

Verb.	Aminosäure
9	Glycin
10	L-Alanin
11	L-Valin
12	L-Leucin
13	L-Prolin
14	L-Phenylalanin
15	L-Tryptophan

Als Standardtestreaktion für die katalytischen Fähigkeiten einer Verbindung bezüglich der Heck-Reaktion dient die Umsetzung eines elektronenarmen Olefins (hier: Acrylsäurebutylester) mit einem elektronenreichen Aromaten (hier: p-Bromtoluol) (Abb. 16).

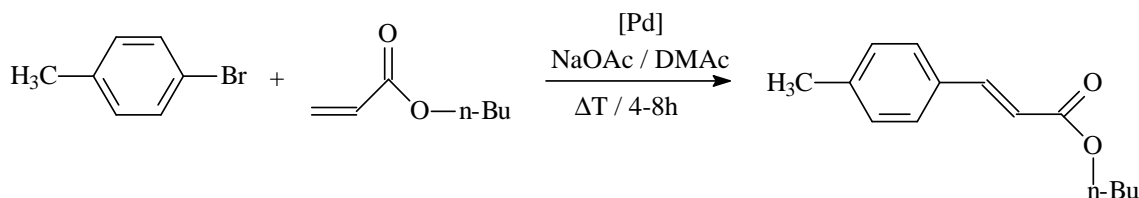


Abb. 16: Testreaktion der katalytischen Fähigkeiten von 9-15

Die Verbindungen **9-15** sollten zunächst zeigen, ob sie unter den gegebenen Reaktionsbedingungen überhaupt in der Lage sind, die Aryl-Olefinierung zu ermöglichen. Dazu wurden die Edukte zusammen mit den potentiellen Katalysatoren mit NaOAc als Base in Dimethylacetamid als Lösungsmittel gegeben und für 4-8h erhitzt. Während der Reaktion und anschließend aufgenommene NMR-Spektren sollten Auskunft darüber geben, ob eine Aryl-Olefin-Kupplung stattgefunden hat oder nicht. Um die thermische Stabilität der einzelnen potentiellen Katalysatoren in Lösung ermitteln zu können, wurde jede Umsetzung mit einem bestimmten Katalysator bei einer Reihe von unterschiedlichen Temperaturen (160°, 140°, 120°, 100°, 80° und 60°C) durchgeführt. *Tabelle 7* zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Tab. 7: Ergebnisse der thermischen Stabilität in Lösung

Verb.	Zersetzung bei (°C) nach 8h
9	60
10	80
11	80
12	100
13	140
14	120
15	160

Obwohl die thermische Stabilität (über einen Zeitraum von 8h) einiger der untersuchten Verbindungen (**12-15**) in Lösung ausreichen würde, um die Kupplung des Bromaromaten und des Olefins zu ermöglichen, konnte in keinem Fall eine Umsetzung zum gewünschten Kupplungsprodukt beobachtet werden. Der Einsatz von p-Iodtoluol, welches deutlich reaktiver in *Heck*-Reaktionen als das Brom-Analogon ist, brachte ebenfalls keinen Erfolg. Auch in diesem Fall konnte keine der oben angeführten Verbindungen die Kupplung katalysieren.

Zusammenfassend läßt sich also festhalten, daß die Verbindungen **9-15** im Rahmen dieser Untersuchungen keine katalytische Aktivität zumindest bezüglich der *Heck*-Reaktion zeigen.

2.2. Neuartige Komplexe der Metalle Palladium, Nickel, Rhodium, Iridium und Ruthenium mit den unnatürlichen Aminosäuren *R*-3-(3-Pyridyl)alanin, *R*-3-(2-Pyridyl)alanin und *R*-Propargylglycin

2.2.1. Einführung

Das Interesse an Aminosäuren mit nichtproteinogenen Seitenketten wird ständig größer. Sperrige Seitenketten haben z.B. einen Einfluß auf die Tertiärstruktur von Peptiden und damit auf deren biologische Aktivität^{[113][114]}. Auch in der Natur finden sich Beispiele für ungewöhnliche Aminosäuren, die als Bausteine in einer Vielzahl biologisch hochaktiver, nichtribosomaler Naturstoffe enthalten sind und durch ihre ungewöhnliche Konstitution auch die Konformation des Peptidrückgrats und damit die Sekundärstruktur von Peptiden beeinflussen können. Als Beispiele für solche nichtribosomalen Aminosäuren lassen sich hier α,β -Dehydro-, α,α -Dialkylierte-, oder N-alkylierte Aminosäuren anführen (Abb. 16)^[115].

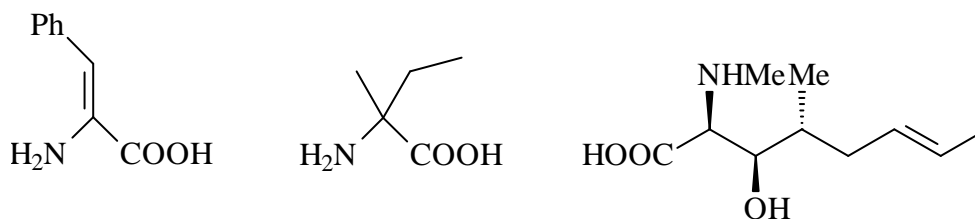


Abb. 16: Beispiel für Aminosäuren mit ungewöhnlichen Seitenketten

Eine besondere Aufmerksamkeit gilt unnatürlichen Aminosäuren mit funktionellen Gruppen in der Seitenkette und mit Seitenketten, die potentielle Bindungsstellen für Metallionen enthalten. Funktionelle Gruppen in der Seitenkette bieten die Möglichkeit, an diesen Reaktionen durchführen zu können und somit zu einer Fülle von neuen nichtnatürlichen Aminosäuren zu gelangen. Aminosäuren mit metallkoordinierenden Seitenketten sind in zweierlei Hinsicht von Interesse. Zum einen können durch die Metallkoordination starre Brücken eingeführt werden, wodurch die beim Design von Peptidomimetica erforderliche Flexibilitätseinschränkung der Peptidkette bewerkstelligt wird^{[116][117]}. Auf der anderen Seite werden Aminosäuren mit solchen Seitenketten eingesetzt, um eine spezifische Peptid-Konformation durch ein Metalltemplat zu induzieren^{[118][119][120][121]}. Neben anderen Beispielen sind vor allem Aminosäuren beschrieben, die durch eine Bipyridyl- oder Pyridylseitenkette substituiert sind. So bilden zum Beispiel amphiphile Peptidstränge, die eine N-terminale Pyridyleinheit enthalten, bei Komplexierung durch Ru(II) vierfach helicale Bündel aus^{[122][123]}.

2.2.1.1. Komplexe mit *R*-3-(3-Pyridyl)alanin und *R*-3-(2-Pyridyl)alanin

Die Synthese aller drei Regioisomeren von Pyridylalanin wurde kürzlich beschrieben und gelingt durch Substitution der OH-Gruppe von Boc-Serin-benzylester mit 2-, 3- oder 4-Brompyridin unter Erhaltung der absoluten Konfiguration^[124].

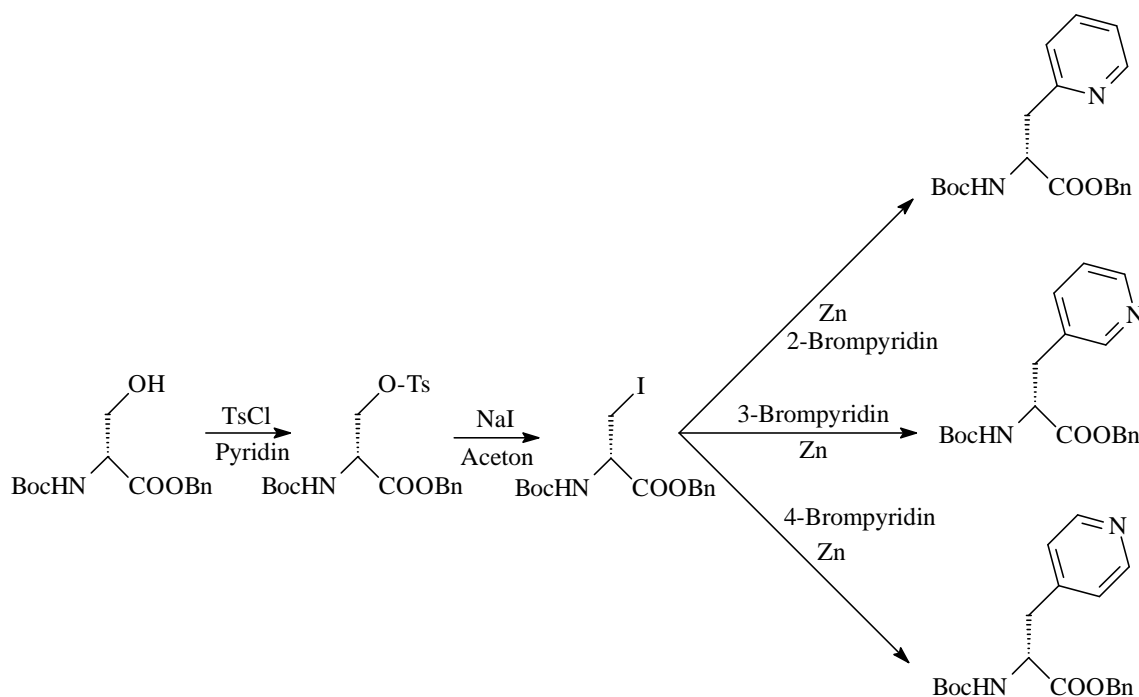


Abb. 17: Synthese der 3 Regioisomeren von *R*-3-Pyridylalanin

Schon *Haas* war es gelungen, je einen Vertreter solcher Komplexe mit *R*-3-(3-Pyridyl)alanin von Ru(II) und Ir(III) zu synthetisieren^[125]. Sie konnte feststellen, daß diese Verbindungen sehr leicht dimerisieren. Es genügte, diese Komplexe in Dichlormethan über einen längeren Zeitraum gelöst zu lassen, um die Dimerisierung beobachten zu können^[125]. Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Verfahren entwickelt werden, welches eine Dimerisierung solcher Komplexe möglichst vollständig verhindern sollte. Die einzige Möglichkeit dies zu erreichen, ist, den Pyridylstickstoff vor der Reaktion mit dem halogenverbrückten Metallkomplex mit Hilfe einer Schutzgruppe so zu deaktivieren, daß er seine Fähigkeit, an ein Metallzentrum zu koordinieren, verliert. Nun mußte also eine Schutzgruppe gefunden werden, die einerseits wirksam die Koordination dieses Stickstoffes verhindert, die aber andererseits sehr leicht wieder entfernt werden kann, um die Koordinationsfähigkeit dieses Stickstoffatoms wieder zurückzuerhalten. Zunächst schien es sehr schwierig zu sein, einen Pyridylstickstoff unter diesen Voraussetzungen zu schützen und zu entschützen, ohne den vorher gebildeten N,O-Chelat-Komplex zu zerstören. Eine einfache Lösung dieses Problems wäre die Protonierung des Pyridylstickstoffs. Dabei könnte die Koordination dieses Stickstoffatoms an das

Zentralmetall wirksam verhindert werden. Nicht so einfach jedoch war die Durchführung dieses Vorhabens. Denn schließlich sollte zwar der Pyridylstickstoff möglichst vollständig geschützt werden, der Stickstoff der Aminogruppe aber mußte ja noch an das Zentralmetall koordinieren können. Eine bloße Säurezugabe zur Pyridyl-Aminosäure konnte deshalb nicht der geeignete Weg sein. Sieht man sich die pK_a -Werte des protonierten Stickstoffs der Aminogruppe ($pK_a \approx 10$) im Vergleich mit dem protonierten Stickstoff des Pyridylrestes ($pK_a \approx 5$) an, so stellt man fest, daß der protonierte Pyridylstickstoff viel acider ist, als die NH_3^+ -Gruppe der Aminosäure. Gibt man also der Aminosäure in einem geeignetem Lösungsmittel genügend Zeit, so sollte sich ein Gleichgewicht zwischen Verbindung **A** (Abb. 18) und Verbindung **B** einstellen. Wobei das Gleichgewicht (GGW) unter Berücksichtigung der Basizität der beiden N-Atome auf der Seite von **A** liegen sollte.

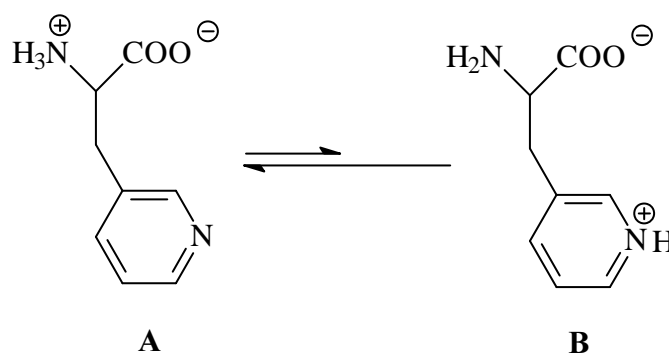


Abb. 18: Protonierungs-GGW

Der Grund für die dennoch beobachtete erfolgreiche Ausbildung der η^2 -N,O-Chelate liegt damit im Chelateffekt begründet. Nur der im obigen GGW vorhandene geringe Anteil von **B** ist in der Lage, den energetisch günstigen fünfgliedrigen Chelatring auszubilden. Durch die Koordination an das metallorganische Fragment wird aber Verbindung **B** diesem GGW entzogen. Dadurch wird das GGW in Richtung **B** verschoben, denn die Bildung des Chelat-Komplexes führt zur Abnahme der Konzentration an freier Verbindung **B** im GGW, was die weitere Bildung von **B** aus **A** und damit das Verschieben des GGW nach rechts zur Folge hat.

2.2.1.1.1. Darstellung von Palladium-, Rhodium-, Iridium- und Ruthenium-komplexen mit *R*-3-(3-Pyridyl)alanin und *R*-3-(2-Pyridyl)alanin

Eine einfache und bewährte Methode zur Darstellung solcher η^2 -N,O-Chelate stellt die Spaltung von Halogenbrücken in dimeren Metallkomplexen dar. Dabei werden die Halogenbrücken unter Addition der Aminogruppe gespalten, das Halogenid substituiert, und unter Koordination der Carboxylatgruppe bildet sich ein energetisch günstiger fünfgliedriger

Chelatring. Um dies zu erreichen, versetzt man einen dimeren Metallkomplex mit *R*-3-(3-Pyridyl)alanin und/oder mit *R*-3-(2-Pyridyl)alanin bei -78°C und läßt die Lösung sehr langsam ($>20\text{h}$) auf Raumtemperatur kommen. Dadurch stellt sich das GGW aus *Abb. 18* relativ langsam ein und das System hat viel Zeit den energetisch begünstigten η^2 -N,O-Chelat-Komplex zu bilden.

Die Verbindungen **16-22** (*Abb. 19*) sind dunkel- bis zitronengelbe Feststoffe, die oxidations- und hydrolysestabil sind. Sie sind gut in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol, Tetrahydrofuran aber auch in Dichlormethan löslich und stabil. Nicht löslich sind sie in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan, Hexan oder Diethylether. Dieser Umstand wurde bei den Verbindungen **18-22** zur Reinigung genutzt. Da bei der Synthese der Verbindungen **16-22** keine Base eingesetzt wurde, entstand desweiteren bei der Spaltung der Halogenbrücken des dimeren Eduktkomplexes kein Salz, welches später hätte abgetrennt werden müssen. Aufgrund des selbstinhibierenden Effektes (pH-Wert sinkt bei der Reaktion) liegen die Ausbeuten der Verbindungen **16-22** lediglich zwischen 30 und 40%.

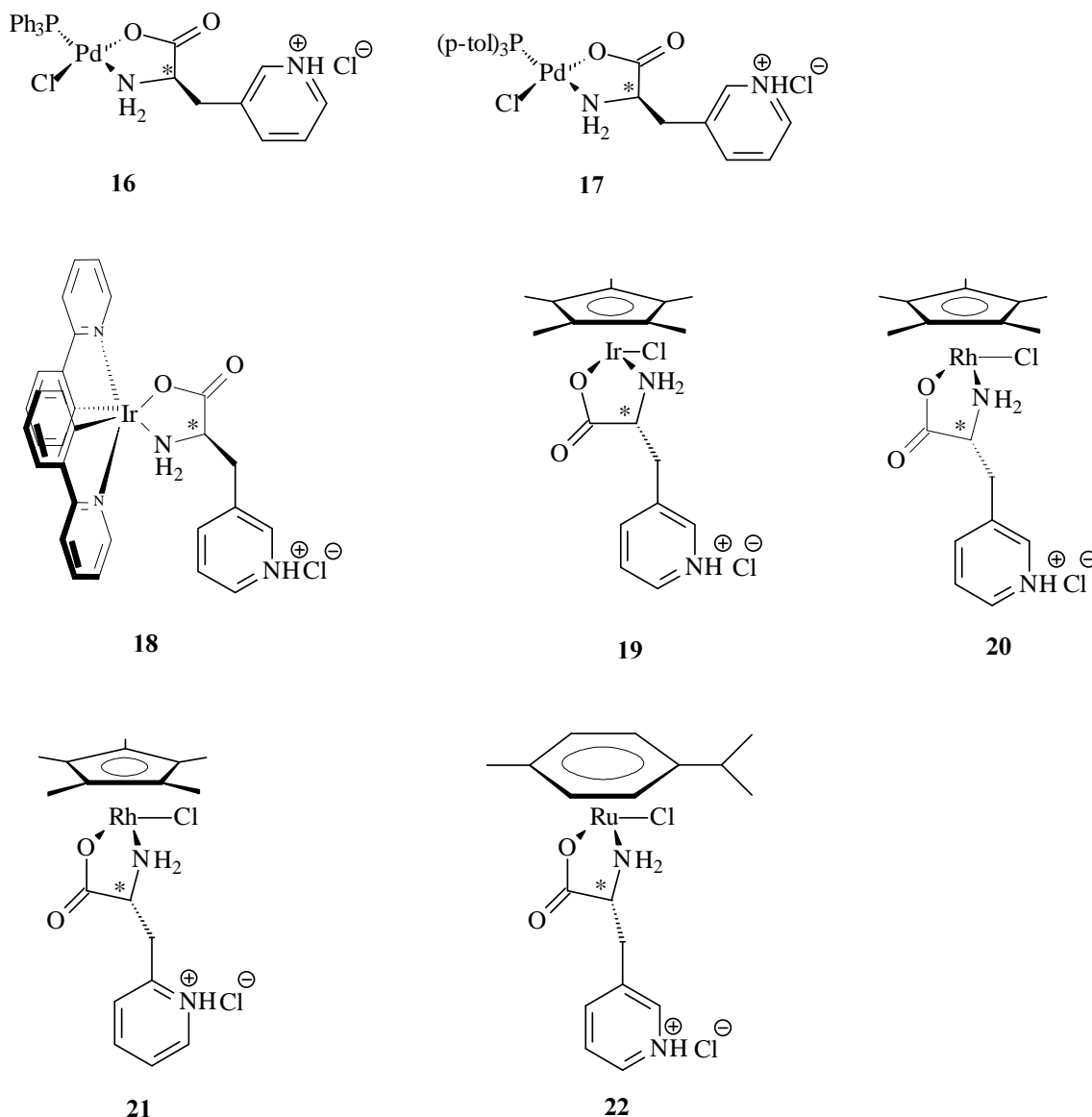


Abb. 19: R-3-(3-Pyridyl)alanin und R-3-(2-Pyridyl)alanin Komplexe

Im Rahmen dieser Dissertation konnten bei keiner der Verbindungen **16-22** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. Dennoch kann aufgrund mehrerer Beobachtungen auf die gelungene Protonierung des Pyridylstickstoffs geschlossen werden. Den wohl wichtigsten Hinweis liefern die Infrarot-Spektren der Verbindungen, in denen die NH-Valenzschwingungsbande des Pyridinium-Restes in den Verbindungen **16-20** und **22** ausnahmslos in einem Bereich zwischen 2285 und 2295 cm^{-1} auftritt. Wohingegen diese Schwingungsbande in Verbindung **21** bei 2505 cm^{-1} beobachtet werden kann. *Odinokov*, *Mashkovsky* und *Nabiullin* konnten in ihren sehr detaillierten Ausführungen zu IR-Untersuchungen von Pyridinium-Salzen zeigen, daß diese NH-Valenzschwingung dort auftritt, wo sie in den Verbindungen **16-22** beobachtet wurde^[126]. Ein weiterer starker Hinweis

auf einen gelungenen Schutz des Pyridylstickstoffes ist die Beobachtung, daß keine der oben erwähnten Verbindungen ohne Zusatz von Base Dimere ausbildet. Gibt man hingegen 1 Äquivalent Base zu einer Lösung von z.B. Verbindung **19**, so kann eine Dimerisierung wie sie schon *Haas* bei dieser Verbindung beobachten konnte^[125], bestätigt werden. Desweiteren sind die Elementaranalysen der Verbindungen **16-22** in der Regel gut genug, so daß ein Fehlen des Gegenions (Cl⁻) ausgeschlossen werden kann. Das Vorhandensein von Cl⁻ bedingt aber das gleichzeitige Vorhandensein einer kationischen Spezies. Unter Berücksichtigung des Syntheseverfahrens (kein Basenzusatz) und den Ergebnissen der Analytik der einzelnen Verbindungen (siehe unten) muß daher von einem kationischen Komplex ausgegangen werden. Durchgeführte Leitfähigkeitsmessungen in Methanol/Dichlormethan (Λ_m von 55 bis 68 cm²Ω⁻¹mol⁻¹) bestätigen ebenfalls den ionischen Charakter der Verbindungen. Als weiterer Hinweis auf den kationischen Charakter der Komplexe, dienen die mit der FAB+-Methode aufgenommenen Massenspektren der Verbindungen **16-22**. In diesen können die Molekülpeaks [M]⁺ aber nicht die entsprechenden [M+H]⁺-Spezies detektiert werden. Alle Beobachtungen zusammen führen daher zwingend zu der Annahme, den Pyridylstickstoff durch Protonierung erfolgreich geschützt, und damit eine Dimerisierung der Verbindungen verhindert zu haben.

2.2.1.1.2. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **16 - 22**

Spektroskopische Charakterisierung von Verbindung **16** und **17**

IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum der Verbindungen **16** und **17** beobachtet man die für eine gelungene Ausbildung eines η²-N,O-Chelatringes typischen Banden (*Tab. 8*). Die antisymmetrische Valenzschwingung der koordinierten NH₂-Gruppe bei 3298 bzw. 3302 cm⁻¹, die antisymmetrische CO-Valenzschwingung der koordinierten Carboxylatgruppe bei 1636 bzw. 1641 cm⁻¹ und die symmetrische Valenzschwingung der koordinierten Carboxylatgruppe bei 1394 bzw. 1397 cm⁻¹. Von besonderem Interesse bei Verbindung **16** und **17** sind die schwachen Banden bei 2292 bzw.

2289 cm⁻¹. Diese konnten durch Vergleich mit Literaturwerten^[126] eindeutig der NH-Valenzschwingung des protonierten Pyridylstickstoffatoms zugewiesen werden. In beiden Verbindungen läßt sich im fernen IR nur eine Pd-Cl-Schwingung beobachten (358 bzw. 354 cm⁻¹). Dies spricht ebenfalls für die gelungene Spaltung der Chlorbrücken des Eduktes und die Ausbildung einer monomeren Spezies mit koordiniertem Aminosäureanion.

Tab. 8: IR-Daten von Verb. 16 und 17

Verb.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}^+)$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{Pd-Cl})$
16	3298 s	2292 w	1636 vs	1586 s	1394 m	358 m
17	3302 s	2289 w	1641 vs	1598 s	1397 m	354 m

NMR-Spektroskopie

 ^1H -NMR-Spektrum

Die ^1H -NMR-Spektren von **16** und **17** gleichen sich bis auf die Resonanzen der Protonen für die unterschiedlichen Phosphanliganden naturgemäß sehr stark. In Verbindung **17** läßt sich bei hohem Feld zunächst das Signal der Methylprotonen des Tris-(*p*-tolyl)-phosphanliganden als breites ($h_{1/2} = 54$ Hz) Singulett beobachten. Die relativ hohe Halbwertsbreite resultiert vermutlich aus einer Überlagerung zweier Singulett unterschiedlicher Intensität (jeweils eines für das *cis*- und das *trans*-Isomere). Als Multipllett treten die α -H Protonen beider Verbindungen im Bereich von 3.78-4.14 bzw. 3.86-4.25 ppm auf. Sie sind damit um ca. 1 ppm gegenüber der unkoordinierten Aminosäure tieffeld verschoben, wie es für die gelungen Koordination des Aminosäureanions an das metallorganische Fragment zu erwarten ist. Die Signale der Pyridylprotonen treten im Bereich von 7.93 bis 8.80 ppm im Spektrum auf und liegen damit um 0.5 ppm zu tiefem Feld hin verschoben gegenüber der unkoordinierten Aminosäure, was auf eine Entschirmung dieser Protonen schließen läßt, die durch die Protonierung des Pyridylstickstoffes zustande kommt. Mangels eines geeigneten Signals im ^1H -NMR-Spektrum bei beiden Verbindungen läßt sich keine Aussage über das Verhältnis *cis/trans*-Isomer machen.

 ^{31}P -Spektrum

Im Gegensatz zu den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **16** und **17** zeigt deren Phosphorspektrum, beide möglichen *cis/trans*-Isomeren. Für Verbindung **16** findet man einen doppelten Signalsatz bei 26.75 und 28.84 ppm. Verbindung **17** zeigt zwei Singulett bei 26.89 und 28.18 ppm, die jeweils den beiden gebildeten *cis/trans*-Isomeren zugeordnet wurden.

Massenspektroskopie

Neben den IR- und NMR-Spektren wurden Massenspektren der Verbindungen **16** und **17** erstellt. Die Molekülpeaks ($m/z = 571$ bzw. $m/z = 613$) konnten mit einer relat. Intensität von

52 bzw. 88% detektiert werden. Ebenfalls konnten weitere Fragmente der Verbindungen **16** und **17** beobachtet werden. So konnten im Massenspektrum in beiden Fällen Peaks detektiert werden, die aus der Abspaltung der Phosphanliganden ($m/z = 308$; **17** bzw. 11%), der Chloroliganden ($m/z = 535$ (53%) bzw. $m/z = 576$ (62%)), des kompletten Aminosäureliganden ($m/z = 368$ (45%) bzw. $m/z = 448$ (84%)), oder beider letztgenannten ($m/z = 333$ (8%) bzw. $m/z = 413$ (30%)) resultieren.

Nach Umsetzung von **16** bzw. **17** mit einem Äquivalent Base wurden erneut Massenspektren aufgenommen, um eine mögliche Wiedergewinnung der Koordinationsfähigkeit des Pyridylstickstoffes in den Verbindungen **16** und **17** zeigen zu können. Neben einigen nicht genau bestimmbar Produkten konnten im Massenspektrum der Verbindungen **16** und **17** nach Basenzusatz einige zwei- und dreikernige Komplexe anhand ihres Molekülpeaks, ihres Isotopenmusters und ihrer Fragmentierungen identifiziert werden (*Abb 20* und *Abb. 21*).

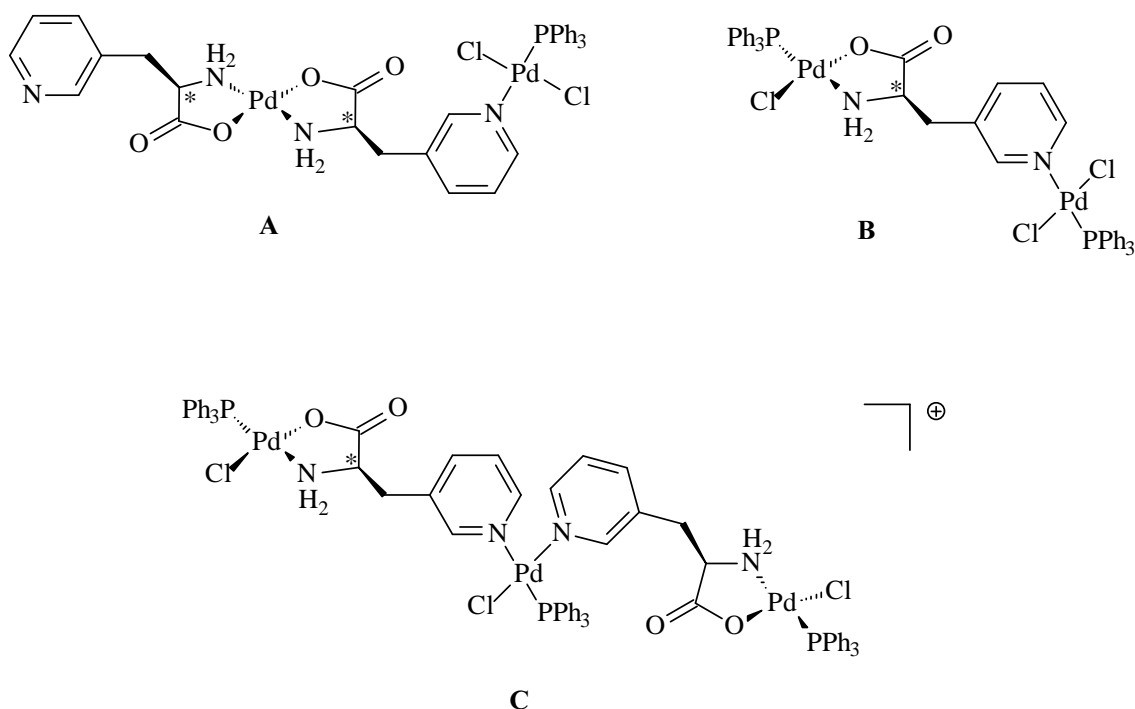


Abb 20: Nach Basenzusatz beobachtete mehrkernige Kationen aus 16

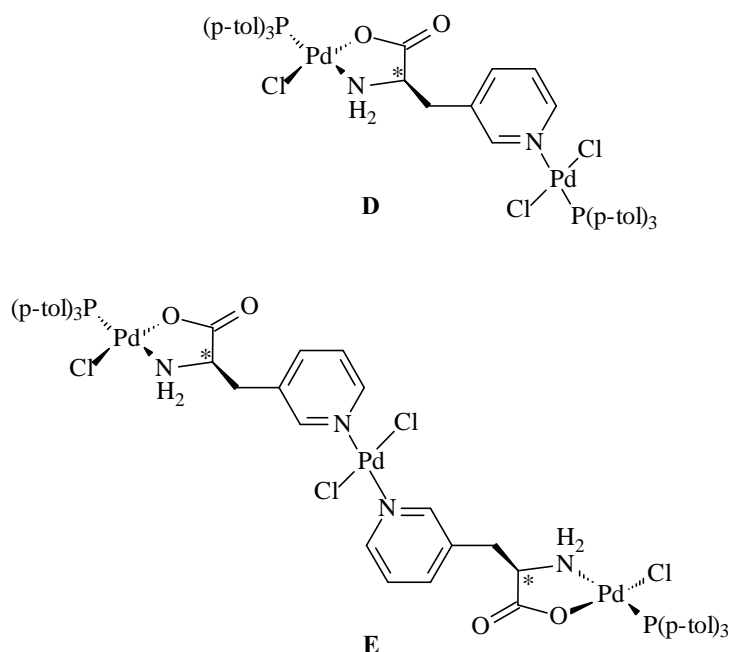


Abb. 21: Nach Basenzusatz beobachtete mehrkernige Verbindungen aus 17

So lassen sich vom Dimeren **A** in Abb. 20 nicht nur der Molekülpeak $[M+H]^+ = 878$ sondern auch weitere Fragmentpeaks $[M-PPh_3] = 614$, $[M-Cl] = 843$, $[M-2x Cl] = 808$, oder der reine Bichelat-Komplex $[M-PdCl_2PPh_3] = 437$ detektieren. Auch von **B** läßt sich der Molekülpeak bei $[M+H]^+ = 1010$ im Massenspektrum beobachten. Desweiteren auch hier die entsprechenden Fragmentierungspeaks bei $m/z = 975$ ($[M-Cl]$), $m/z = 940$ ($[M-2x Cl]$). Die Abspaltung der gesamten Cl_2PPh_3Pd -Gruppe, im Spektrum bei $m/z = 438$ zu beobachten, führt zum Produktpeak von Verbindung **16**. Verbindung **C** zeigt neben dem Molekülpeak $[M]^+$ bei $m/z = 1542$ Fragmentierungspeaks bei $m/z = 1282$ ($[M-PPh_3]$) und $m/z = 1507$ ($[M-Cl]$). Außerdem führt ein Auseinanderbrechen der Verbindung **C** zu den Massenpeaks von Verbindung **16** und einem Peak bei $m/z = 403$; dieser entspricht der dabei gebildeten $ClPPh_3Pd$ -Gruppe.

Durch Basenzugabe gebildete Dimere von Verbindung **17** (Abb. 21) lassen sich ebenfalls im Massenspektrum beobachten. So läßt sich die zu Verbindung **B** analoge Verbindung **D** anhand ihres Molekülpeaks ($[M+H]^+ = 1094$) im Spektrum detektieren. Ebenfalls treten Fragmentierungspeaks von **D** im Spektrum auf. Man erkennt im Spektrum Peaks die zur ein- und zweimaligen Cl-Abspaltung aus **D** gehören ($[M-Cl] = 1059$, $[M-2x Cl] = 1024$), sowie das Auftreten von durch Abspaltung eines o-Tolyl-Phosphanliganden entstandener Peaks ($[M-2x Cl-P(o-tol)_3] = 720$). Eine vollständige Abspaltung der an den Pyridylstickstoff koordinierten $Cl_2(o-tol)_3PPd$ -Gruppe führt wie bei der homologen Verbindung **B** zur Bildung des monomeren Produktes **17** ($[M-Cl_2(o-tol)_3PPd] = 613$), das ebenfalls im Massenspektrum detektiert werden kann. Der Molekülpeak $[M+H]^+$ der dreikernigen Verbindung **E** kann im

Spektrum bei $m/z = 1396$ detektiert werden. Die weiteren im Spektrum zu beobachtenden Fragmentierungen der Verbindung **E** sind die schrittweise Abspaltung der Chloroliganden und die Bildung des monomeren Produktes **17** unter Abspaltung der Cl_2Pd -Gruppe, die bei $m/z = 178$ im Massenspektrum detektiert werden kann.

Die Verbindungen **A-E** (*Abb. 20, Abb. 21*), entstanden durch Basenzugabe zu den monomeren Produkten **16** und **17**, wurden aber im Gegensatz zu dem nach Basenzusatz erhaltenen Dimer von Verbindung **19** (siehe unten) nur in geringen Mengen neben anderen nichtidentifizierbaren Produkten gebildet. Daher konnten sie nicht isoliert und weiterer Analytik unterworfen werden.

Spektroskopische Charakterisierung der Verbindung **18**

IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum gibt, aufgrund der beobachteten Banden, die im für $\eta^2\text{-N,O}$ -Chelate von α -Aminosäureanionen typischen Wellenzahlenbereich liegen (*Tab. 9*), einen deutlichen Hinweis auf die gelungene Koordination des *R*-3-(3-Pyridyl)alaninians. Die Bande bei 2285 cm^{-1} im IR-Spektrum von Verbindung **18** konnte der NH-Valenzschwingung der Pyridinium-Gruppe zugeordnet werden. Obwohl diese Bande i.a. nur mit geringer Absorption im Spektrum auftritt, kann sie hier ohne Zweifel zugeordnet werden, da in diesem Bereich keine weiteren Schwingungsbanden von Verbindung **18** im Spektrum auftreten. Das Fehlen jeglicher Ir-Cl-Schwingungen im fernen IR ist ebenfalls ein Hinweis auf die gelungene Ausbildung des N,O-Chelatrings.

Tab. 9: IR-Daten von Verb. **18**

Verb.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	$\nu(\text{NH}^+)$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu(\text{C=N}), \delta(\text{NH}_2), \nu(\text{C=C})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
18	3250 m	2285 w	1633 vs	1604 s, 1582 s	1391 m

NMR-Spektroskopie

^1H -NMR-Spektrum

Die für die NMR-Spektren erstellten Lösungen von **18** in d_6 -DMSO zeigen eine ausgeprägte Fluoreszenz schon bei Tageslicht. Diese wird deutlich verstärkt unter UV-Licht der Wellenlänge 365 nm. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **18** ist geprägt von den charakteristischen Kopplungsmustern der Phenylpyridyl-Liganden (ppy-Liganden).

Das $[(\text{ppy})_2\text{IrCl}_2]_2$ -Edukt zeigt aufgrund hoher Symmetrie in seinen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren nur einen Signalsatz für alle vier ppy-Liganden. *Urban*^[127] konnte zeigen, daß durch Koordination des achiralen Glycinato-Liganden an das $(\text{ppy})_2\text{Ir}$ -Fragment die beiden an das Iridium koordinierte ppy-Liganden ihre chemische Äquivalenz verlieren. Diese Beobachtung wird bei der hier synthetisierten Verbindung **18** bestätigt. Die beiden Phenylpyridyl-Liganden sind chemisch nicht äquivalent; man kann also für jeden ppy-Liganden einen eigenen Signalsatz im Spektrum beobachten. Im Gegensatz aber zu Beobachtungen von *Urban*^[127], der bei der Umsetzung von $[(\text{ppy})_2\text{IrCl}_2]_2$ mit chiralen α -Aminosäureanionen beide Diastereomere erhielt, die in ihren NMR-Spektren einen doppelten Signalsatz für jeden der beiden ppy-Liganden zeigen, läßt sich im Falle der Synthese von Verbindung **18** nur eines der beiden möglichen Diastereomere beobachten. Jeder der beiden ppy-Liganden der Verbindung **18** zeigt daher nur einen einfachen Signalsatz im Spektrum.

Die ausgeprägten Kopplungsmuster der ppy-Liganden sollen anhand eines Ausschnittes aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **18** gezeigt werden. Das erste Signal der ppy-Liganden läßt sich dem Proton an C^1 zuordnen. Es tritt im Spektrum (*Abb. 22*) als Dublett bei 5.64 ppm auf mit einer Kopplungskonstante von 7.6 Hz. Ebenfalls ein Dublett liefert das Proton an C^9 , dieses kann im Spektrum (*Abb. 22*) bei 6.23 ppm beobachtet werden. Die Kopplungskonstante beträgt hier 7.2 Hz. Im Bereich von 6.68 bis 6.89 ppm lassen sich vier Triplets im Spektrum erkennen (*Abb. 22*), die den Protonen an C^2 (6.68 ppm, 8.0 Hz), C^{10} (6.75 ppm, 7.6 Hz), C^3 (6.83 ppm, 7.2 Hz) und C^{11} (6.89 ppm, 7.2 Hz) zugeordnet werden können. Das α -H-Atom tritt im Spektrum als Multiplett mit einer chemischen Verschiebung von 4.10 ppm auf.

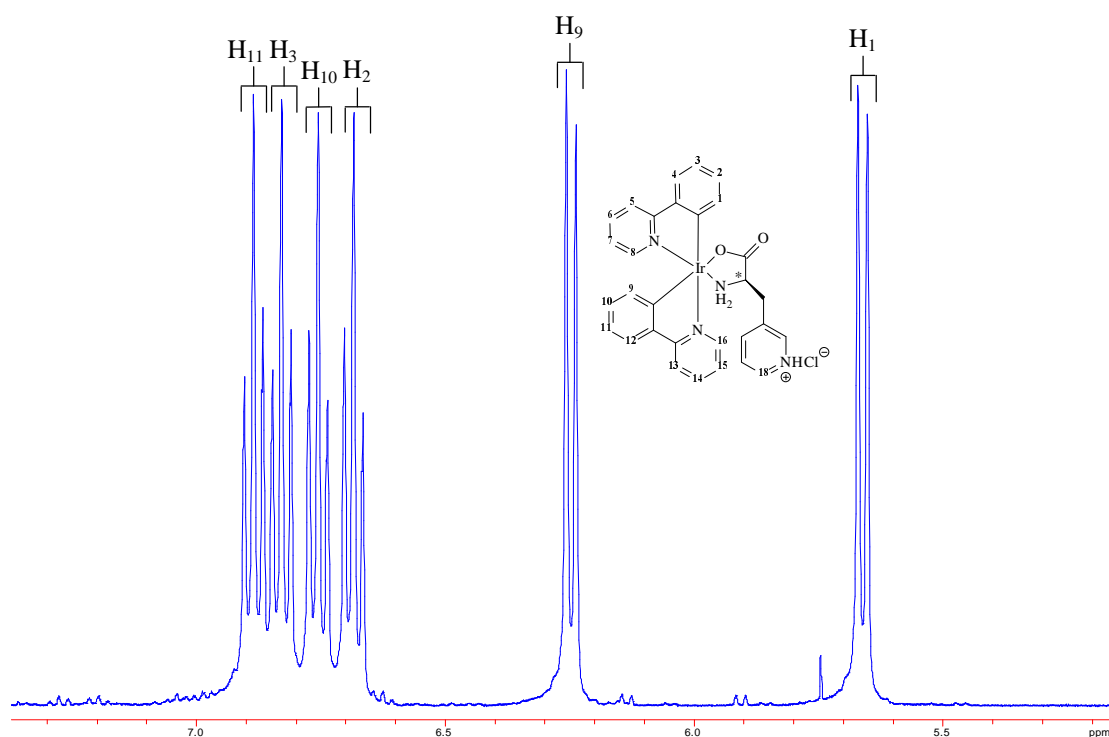


Abb. 22: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **18** in d₆-DMSO bei RT

Das für den Pyridylrest der Aminosäure am weitesten tieffeld verschobene Proton an C¹⁸ tritt als Multiplett bei 8.44 ppm im Spektrum der Verbindung **18** auf. Auch hier läßt sich wie bei Verbindung **16** und **17** eine Verschiebung zu tiefem Feld gegenüber den Protonen des Pyridylrestes, in dem der Pyridylstickstoff nicht protoniert ist erkennen. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf die gelungene Protonierung des Pyridylstickstoffes. Die beiden am weitesten tieffeld verschobene Signale treten jeweils als Dublett bei 9.52 (6.0 Hz) und 9.81 ppm (5.2 Hz) im Spektrum (Abb. 23) auf. Sie wurden den Protonen an C⁸ und C¹⁶ zugeordnet.

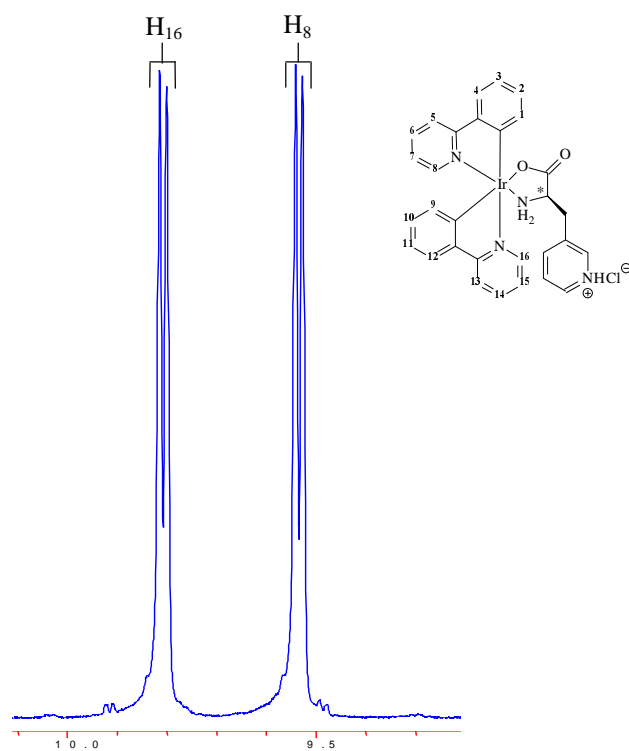


Abb. 23: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **18** in d_6 -DMSO bei RT

^{13}C -NMR-Spektrum

Wie im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **18** zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils einen Signalsatz für die beiden ppy-Liganden. Es lassen sich damit 22 Signale für die C-Atome der ppy-Liganden im Spektrum beobachten (Abb. 24).

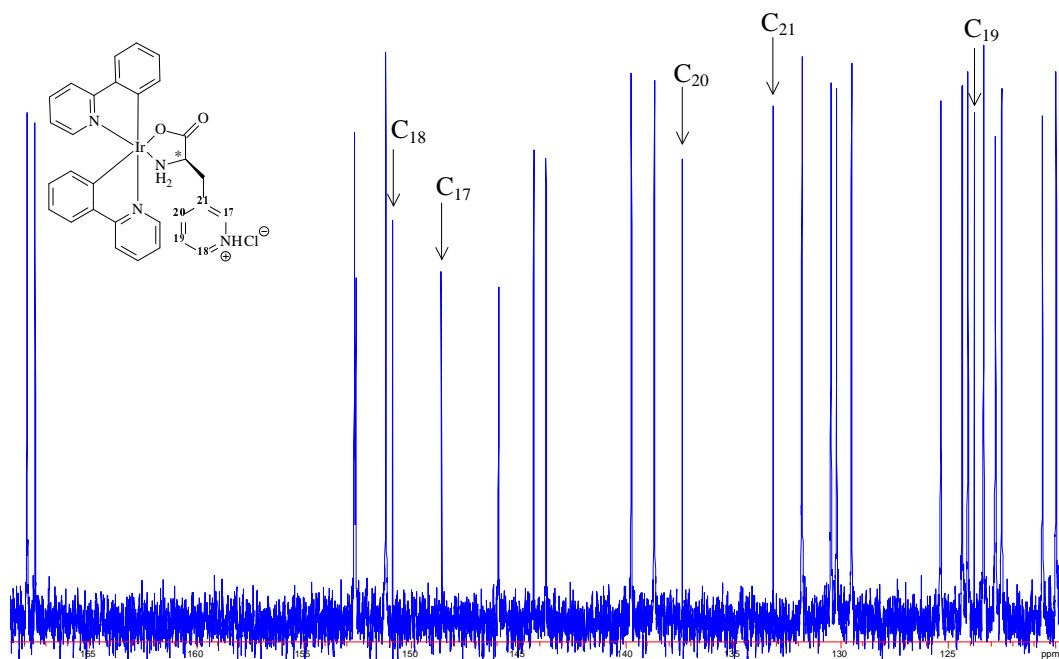


Abb. 24: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **18** in d_6 -DMSO bei RT

Ein weiterer Hinweis darauf, daß bei der Synthese von **18** nur ein Diastereomer gebildet wurde, ist das Auftreten nur einer Resonanz für die koordinierte Carboxylatgruppe bei 181.1 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der unkoordinierten Aminosäure tritt dieser Kohlenstoff bei deutlich höherem Feld auf (171.6 ppm). Der beobachtete Tieffeld-Shift in Verbindung **18** von 9.5 ppm zeigt deutlich die durch die Koordination der Carboxylatgruppe erfolgte Entschirmung des Carboxylat-C-Atoms. Die in *Abb. 24* mit Pfeilen markierten Signale sind die ^{13}C -Resonanzen des Pyridylrestes der Aminosäure (mit zunehmendem δ : C^{19} , C^{21} , C^{20} , C^{17} und C^{18}). Das β -C-Atom des koordinierten Aminosäureanions trat im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **18** bei 34.5 ppm auf. Es ist damit um 1.2 ppm, wie zu erwarten, zu tiefem Feld verschoben gegenüber der unkoordinierten Aminosäure. Dem α -C-Atom konnte im ^{13}C -NMR-Spektrum das Signal bei 55.1 ppm zugeordnet werden. Ein Vergleich mit der Verschiebung dieses C-Atoms in der unkoordinierten Aminosäure zeigt einen Tieffeld-Shift von 4.3 ppm. Dies ist ebenfalls ein deutlicher Hinweis auf eine gelungene Koordination des α -Aminosäureanions an das $(\text{ppy})_2\text{Ir}$ -Fragment.

Massenspektroskopie

Von Verbindung **18** wurde ein Massenspektrum aufgenommen. Es zeigt den Molekülpeak $[\text{M}]^+$ bei $m/z = 667$ mit einer relativen Intensität von 22%. Ein weiterer Peak bei $m/z = 685$ (8%) entstand durch die Aufnahme eines Äquivalentes Wasser. Der intensivste Massenpeak ist der durch Abspaltung der kompletten Aminosäure entstandene bei $m/z = 501$ (30%). Weitere Fragmentierungen konnten nicht beobachtet werden.

Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **19-22**

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der Verbindungen **19-22** zeigen die für η^2 -N,O-Chelat-Komplexe typischen Banden (*Tab. 9*). Die Verschiebungen dieser Banden zu höheren Wellenzahlen gegenüber den Banden des freien α -Aminosäureanions sind ein guter Hinweis auf die gelungene Koordination des *R*-3-(3-Pyridyl)alaninanions an die Cp^*MCl -Fragmente ($\text{M} = \text{Ru(II)}, \text{Rh(III)}, \text{Ir(III)}$). Weiterhin läßt sich in den IR-Spektren der Verbindungen **19-22** im Bereich von 2282 bis 2505 cm^{-1} eine schwache Bande beobachten, die durch Vergleich mit den Verbindungen **16-18** und Literaturwerten^[126] eindeutig der NH-Valenzschwingungsbande der Pyridinium- NH^+ -Gruppe zugeordnet werden konnte (*Tab. 9*). Im fernen IR-Spektrum der Verbindungen **19-22** läßt sich jeweils eine M-Cl-Schwingungsbande beobachten (*Tab. 9*). Auch diese sind im Vergleich zu den Eduktverbindungen $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$, $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ und $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ zu

höheren Wellenzahlen verschoben, was auf die gelungenen Spaltung der Halogenbrücken dieser dimeren Eduktkomplexe und die Ausbildung des energetisch günstigen fünfgliedrigen Chelat-Ringes schließen läßt.

Tab. 9: IR-Daten von Verb. **19-22**

Verb.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}^+)$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{M-Cl})$
19	3269 s	3101 w	2287 w	1639 vs	1381 m	289 m
20	3234 m	3103 s	2291 w	1635 vs	1379 m	275 m
21	3236 m	3098 m	2505 m	1625 vs	1380 m	280 m
22	3258 s	3109 m	2289 w	1631 vs	1378 m	296 m

NMR-Spektroskopie

^1H -NMR-Spektrum

Durch die Koordination eines α -Aminosäureanions unter Ausbildung eines η^2 -N,O-Chelaten an das $(\pi\text{-Aren})\text{MCl}$ -Fragment entsteht am Zentralmetall M ein asymmetrisches Zentrum; die Verbindung wird chiral. Ist das koordinierende α -Aminosäureanion wie hier das *R*-3-(3-Pyridyl)alaninanion ebenfalls chiral, so entstehen dadurch Diastereomere ($R_{\text{C}}S_{\text{M}}$, $R_{\text{C}}R_{\text{M}}$), die man im NMR-Spektrum durch das Auftreten eines doppelten Signalsatzes nachweisen kann. In den NMR-Spektren der Verbindungen **19-22** lassen sich beide mögliche Diastereomere (*Abb. 25*) nachweisen.

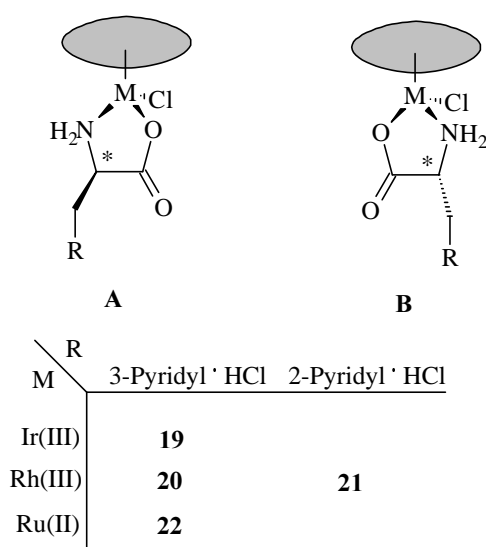


Abb. 25: Diastereomere der Halbsandwich-Komplexe

Dies lässt sich sehr leicht anhand der Methylprotonen-Resonanzen der π -Perimeter (Cp* - Liganden in Verb. **19-21** bzw. p-Cymol-Ligand in Verbindung **22**) zeigen. Man erhält für jedes der beiden Diastereomere für diese H-Resonanzen ein Singulett mit unterschiedlicher chem. Verschiebung (Tab. 10).

Tab. 10: ^1H -NMR-Daten in d_4 -Methanol (**19, 20, 22**) und d_8 -THF (**21**) sowie das errechnete Diastereomerenverhältnis **A/B**; Diastereomerensignale mit * gekennzeichnet

Verb.	$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Ph}-\text{CH}_3$	A/B
19	1.53/1.61*	-	-	3/1
20	1.58/1.70*	-	-	4/1
21	1.67/1.76*	-	-	1/1
22	-	1.19/1.24*	2.16/2.22*	3/1

Die erfolgreiche Koordination des Aminosäureanions an das metallorganische Fragment lässt sich im ^1H -NMR-Spektrum gut an der Tieffeldverschiebung der α -H-Atome im Vergleich zum freien Aminosäureanion (**AS_{unkoord.}**) beobachten (Tab. 11).

Tab. 11: ^1H -NMR-Daten in d_4 -Methanol (**19, 20, 22**) und d_8 -THF (**21**)

Verb.	α -H	Pyridyl-H's
AS_{unkoord.}	3.59	8.03
19	4.27	8.85
20	4.20	8.34
21	4.28	8.78
22	3.98	8.15

Neben den IR-Spektren liefern auch die ^1H -NMR-Spektren Hinweise auf die gelungene Protonierung des Pyridin-N-Atoms. So lässt sich im Vergleich zum unkoordinierten

Aminosäureanion eine Tieffeldverschiebung der Pyridyl-H's aufgrund des elektronenziehenden Effektes der NH⁺-Gruppe beobachten (Tab. 11).

¹³C-NMR-Spektrum

Besonders wichtige Hinweise bei der Frage nach der erfolgreichen Koordination des Aminosäureanions an das metallorganische Fragment und der Diastereomerenbildung liefert die ¹³C-NMR-Spektroskopie. Aufgrund der routinemäßigen H-entkoppelten Aufnahme dieser Spektren treten i.a. nur Singulettsignale auf, die eine klare Identifizierung der Diastereomeren zulassen. Eine Überlagerung von Signalen äquivalenter Gruppen im Molekül durch Diastereomerenbildung zu mehr oder weniger breiten Multipletts wie sie in ¹H-NMR-Spektren auftreten können, ist hier im wesentlichen ausgeschlossen. Die Lage der Signale der α- und β-C-Atome bzw. der Carboxylatgruppen im ¹³C-NMR-Spektrum läßt aufgrund deutlicher Unterschiede in den chem. Verschiebungen dieser C-Atome im Vergleich zum unkoordinierten Aminosäureanion sehr gut auf die erfolgreiche oder erfolglose Koordination des Aminosäureliganden an das metallorganische Fragment schließen. Im Hinblick darauf, ist die ¹³C-NMR-Spektroskopie für die hier beschriebenen N,O-Chelatkomplexe die ideale Ergänzung zur IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie.

Betrachtet man die chem. Verschiebungen der α- und β-C-Atome bzw. der Carboxylatgruppen der Verbindungen **19-22**, so läßt sich in allen Fällen eine Tieffeldverschiebung gegenüber dem unkoordinierten Aminosäureanion beobachten (Tab. 12). Zusammen mit den Beobachtungen aus den IR- und ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **19-22** ist dies ein wichtiger Hinweis auf die gelungene Koordination des *R*-3-(3-pyridyl)- bzw. *R*-3-(2-pyridyl)-alanats an das metallorganische Fragment.

Tab. 12: ¹³C-NMR-Daten in d₄-Methanol (**19**, **20**, **22**) und d₈-THF (**21**)
Diastereomerensignale mit * gekennzeichnet

Verb.	α-C	β-C	COO
AS _{unkoord.}	51.5	32.5	171.6
19	56.8/53.5*	32.9	180.5/179.5*
20	57.5/53.8*	36.3/34.5*	179.0/178.3*
21	51.6/50.4*	41.8	173.6/172.3*
22	57.0/53.1*	36.0/34.1*	179.1/178.5*

Wie bereits erwähnt, lässt sich mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie sehr gut eine mögliche Diastereomerenbildung erkennen. In den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **19-22** kann man stets einen doppelten Signalsatz für die π -Perimeter-Liganden und die koordinierten Carboxylatgruppen beobachten (*Tab. 12* und *Tab. 13*), was in allen Fällen auf die Bildung von Diastereomeren zurückzuführen ist.

Tab. 13: ^{13}C -NMR-Daten in d_4 -Methanol (**19**, **20**, **22**) und d_8 -THF (**21**)
Diastereomerensignale mit * gekennzeichnet

Verb.	$\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$	$\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	$\text{Ph}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$
19	7.9/7.5*	-	-
20	7.8/7.4*	-	-
21	8.2/7.8*	-	-
22	-	23.4/22.1*	18.8/18.4*

Massenspektroskopie

Zusätzlich zu den IR- und NMR-Spektren wurden von den Verbindungen **19-22** auch Massenspektren erstellt. Neben den entsprechenden Molekülpeaks konnten auch Fragmentierungspeaks detektiert werden, die die erfolgreiche Synthesen der Verbindungen belegen (*Tab. 14*).

Tab. 14: Massenpeaks von Verb. **19-22**

Verb.	$[\text{M}]^+$	$[\text{M}-\text{Cl}]$	$[\text{M}-(\text{AS-Ligand})]$	$[\text{M}-(\text{Cl})-(\text{AS-Ligand})]$
19	529 (84%)	493 (31%)	363 (98%)	329 (5%)
20	439 (65%)	404 (45%)	274 (15%)	239 (4%)
21	439 (100%)	404 (40%)	274 (42%)	239 (10%)
22	437 (78%)	402 (25%)	217 (16%)	-

Umsetzung der Verbindungen **19-22** mit Base

Für die Rückgewinnung der Koordinationsfähigkeit des Pyridyl-N-Atoms, wurden die Verbindungen **19-22** mit Base umgesetzt und anschließend massenspektroskopische Aufnahmen erstellt, um die resultierenden Dimere oder Polymere so weit wie möglich zu identifizieren. Zusätzlich erstellte IR-Spektren der Reaktionsprodukte zeigten wie erwartet keine Bande mehr im Bereich des protonierten Pyridinstickstoffatoms, wodurch auf eine vollständige Deprotonierung dieses N-Atoms geschlossen werden kann.

Die Zugabe von Base zu Verbindung **19** und **22** führte zur Bildung entsprechender Dimere (Abb. 26)

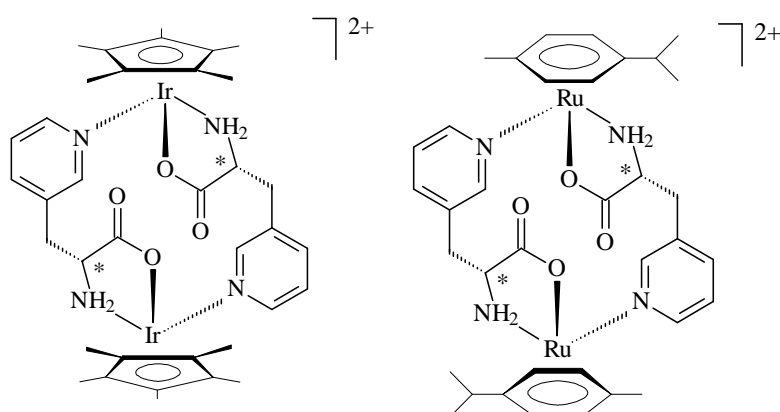


Abb. 26: Dimerisierungsprodukte von **19** und **22** nach Basenzugabe

Diese Dimere wurden bereits von Haas^[125] durch Chlorabstraktion mit AgSbF_6 aus den Monomeren erhalten und vollständig charakterisiert (inkl. Einkristallröntgen-Strukturanalyse). Nicht so eindeutig verlief die Umsetzung von **20** mit Base. Dort konnten anhand der Molekül- und Fragmentierungspeaks eine größere Anzahl dimerer Produkte detektiert werden (Abb. 27).

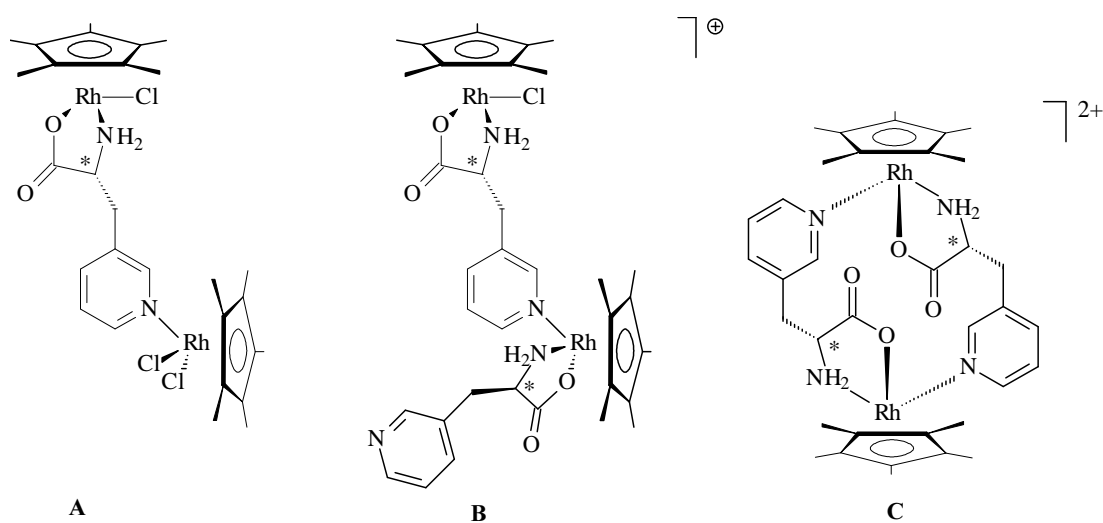


Abb. 27: Dimerisierungsprodukte von **20** nach Basenzusatz

Verbindung **A** aus *Abb. 27* zeigt im Massenspektrum den Molekülpeak $[M+H]^+$ bei $m/z = 748$ mit einer relativen Intensität von 13%. Daneben lassen sich Fragmentpeaks beobachten, die durch die schrittweise Abspaltung aller Chloroliganden ($m/z = 713$, 10%; $m/z = 678$, 8%; $m/z = 643$, 5%) und des Cp^*RhCl_2 -Fragmentes ($m/z = 438$, entspricht Produktpeak von **20**) entstehen. Auch bei Verbindung **B** läßt sich der Molekülpeak $[M]^+$ bei $m/z = 841$ beobachten. Er besitzt aber nur eine sehr geringe relative Intensität von 9%. Eine Abspaltung eines Chloroliganden kann noch detektiert werden ($m/z = 806$, 7%), weitere Fragmentierungen jedoch nicht mehr. Bei $m/z = 404$ läßt sich im Massenspektrum die zu den Dimeren von **19** und **22** (*Abb. 26*) analoge Verbindung **C** (*Abb. 27*) mit einer relativen Intensität von 6% nachweisen.

Die Verwendung von *R*-3-(2-Pyridyl)alanin (ortho-ständiger Pyridylstickstoff) als Ligand in Verbindung **21** sollte zeigen, ob die veränderte Position des Pyridylstickstoffes gegenüber dem *R*-3-(3-Pyridyl)alanin (meta-ständiger Pyridylstickstoff) eine weitere Koordination und damit die Ausbildung von Dimeren nach Basenzugabe zuläßt, oder ob die sterischen Verhältnisse eine Anlagerung eines weiteren $[Cp^*RhCl]$ -Fragmentes wirksam verhindern. Die Basenzugabe zu **21** brachte keine identifizierbaren dimeren Verbindungen hervor. Ein Versuch durch zusätzliche Abstraktion des Chloroliganden mit $AgBF_4$ eine intramolekulare Koordination des Pyridylstickstoffes zu erreichen, schlug ebenfalls fehl. Es kann demnach davon ausgegangen werden, daß sterische Gründe eine zusätzliche Koordination am in ortho Position befindlichen Pyridylstickstoff wirksam verhindern.

2.2.1.2. Komplexe mit *R,S*-Propargylglycin

S-Propargylglycin, eine von Streptomycinen produzierte natürlich vorkommende γ,δ -acethylenische α -Aminosäure, ist genauso wie deren unnatürliches Enantiomeres *R*-Propargylglycin dafür bekannt, 2-Pyridoxalphosphat-abhängige Methionin- metabolisierende Enzyme (Cystathionin- γ -Synthetase und Methionin- γ -Lyase) vollständig zu inaktivieren^[128]. Man hat weiterhin festgestellt, daß Dipeptide, die eine *S*-Propargylglycin-Einheit enthalten, eine hohe antibakterielle Wirkung aufweisen (bis zu 4000mal höher als gewöhnliche antibakteriell wirkende Dipeptide)^[129]. Diese Antibiotica wirken aber nur gegen bestimmte Bakterienstämme. Ersetzt man hingegen die zweite Aminosäureeinheit dieser Dipeptide ebenfalls durch *S*-Propargylglycin, so erhält man hoch wirksame Breitbandantibiotika^[129]. Auch eine fungizide Wirkung von *R,S*-Propargylglycin konnte nachgewiesen werden^[130]. Erst vor wenigen Jahren machte man die Entdeckung, daß *R,S*-Propargylglycin den Gehalt an Metallomethioninen in Tumorzellen stark absenkt. Die Folge daraus ist, daß die

Metastatisierung eines Tumors wirksam durch Zufuhr von *R,S*-Propargylglycin unterdrückt werden kann^[131].

Eine neuere Synthese von *R,S*-Propargylglycin erfolgt durch Umsetzung des elektrophilen Glycinderivates **VII** (*Abb. 28*) mit Propargylhalogeniden **VIII** (*Abb. 28*) und Zink. Die anschließende Hydrolyse im Beisein von α -Chymotrypsin liefert das *S*-Enantiomere **IX** (*Abb. 28*) mit 99% ee^[132].

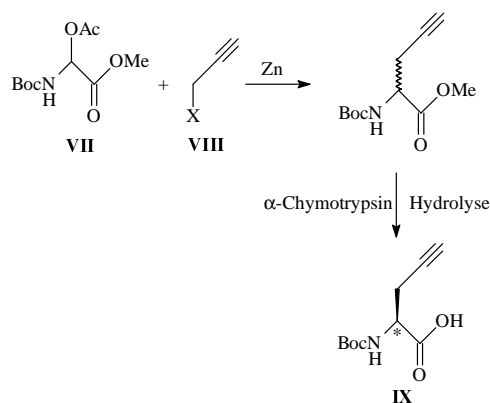
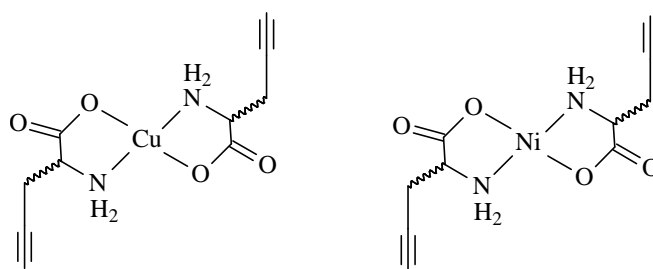


Abb. 28: Propargylglycinsynthese

Die in letzter Zeit gemachten Entdeckungen über die besonderen Eigenschaften von Propargylglycin (siehe oben) weckten den Wunsch, die Koordinationseigenschaften dieser Verbindung einmal genauer zu betrachten. Schon in meiner Diplomarbeit gelang es mir und *T. Hauck*, Bischelate von *R,S*-Propargylglycinanionen mit Kupfer und Nickel als Zentralmetall zu synthetisieren (*Abb. 29*).



*Abb. 29: Bischelate von *R,S*-Propargylglycin*

Die Synthese erfolgte aus den frisch gefällten Übergangsmetallhydroxiden und *R,S*-Propargylglycin in Wasser innerhalb von 4h. Die erhaltenen blauen bzw. türkisfarbenen Feststoffe zeigten nur sehr geringe Löslichkeit in den bekannten Lösungsmitteln. Um die komplexchemischen Eigenschaften von Verbindungen mit Propargylglycinanionen als Liganden untersuchen zu können, eigneten sich diese Verbindungen daher nicht. Eine vollständige (nicht wie im Falle der Bischelate lediglich IR-Spektrum und Elementaranalyse)

Charakterisierung und eventuelle weitere Reaktionen an der terminalen Alkylgruppe setzen ebenfalls die Löslichkeit solcher Propargylglycin-Komplexe voraus. Als ein großes Problem bei der Synthese von Propargylglycinkomplexen stellte sich die hohe reduzierende Wirkung des Propargylglycinanions gegenüber den Metallionen verschiedener metallorganischer Verbindungen heraus. Bei der Umsetzung der halogenverbrückten Metallkomplexe mit dem Propargylglycinanion kam es in den meisten Fällen zur Reduktion des Zentralmetalls zur Oxidationsstufe 0. Das dabei gebildete Oxidationsprodukt des Propargylglycinanions konnte bis jetzt nicht identifiziert werden. So gelang die Synthese nur jeweils einer stabilen, löslichen und charakterisierbaren Nickel- und Palladiumverbindung mit dem nichtnatürlichen *R*-Propargylglycinanion als Liganden.

2.2.1.2.1. Darstellung von Nickel- und Palladium-Komplexen mit *R*-Propargylglycinat

Für die Synthese der Nickel- und Palladiumkomplexe wurde enantiomerenreines *R*-Propargylglycin eingesetzt. Die Synthese der beiden Ni(II)- und Pd(II)-Komplexe gelingt durch Umsetzung von *trans*-Bis(triphenylphosphan)-*o*-tolyl-nickelbromid **2** bzw. der acetatverbrückten Palladiumspezies **2b** mit *R*-Propargylglycin, im Falle der Nickelverbindung unter Zugabe von einem Äquivalent Base und im Falle der Palladiumspezies ohne Basenzusatz, zu den entsprechenden η^2 -N,O-Chelaten **23** und **24** (Abb. 30).

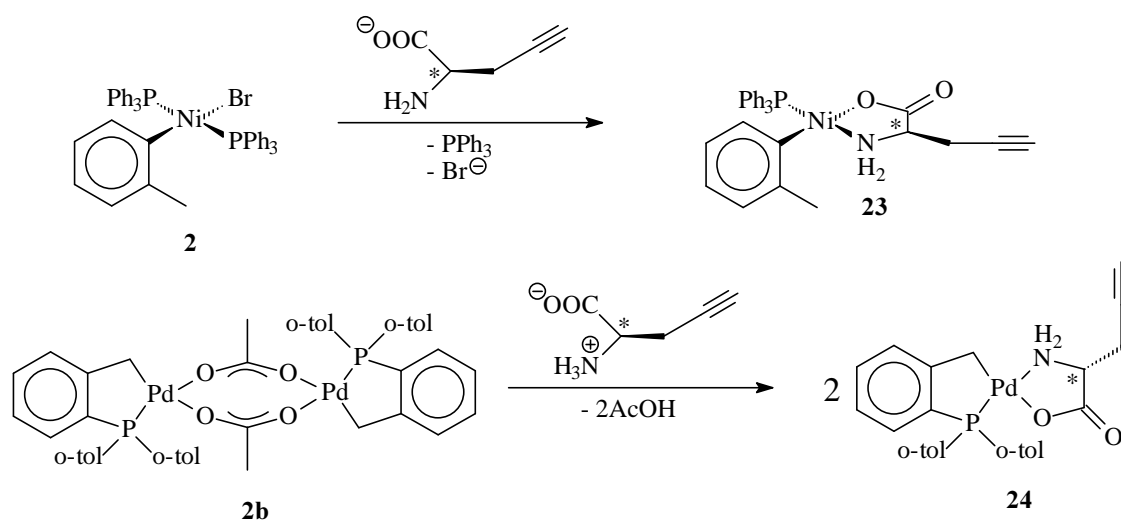


Abb. 30: Synthese der Propargylglycin-N,O-Chelate

2.2.1.2.2. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **23** und **24**

IR-Spektroskopie

In den IR-Spektren der Verbindung **23** und **24** können die für η^2 -N,O-Chelate typischen Schwingungsbanden beobachtet werden (*Tab. 15*). Desweiteren lässt sich in den IR-Spektren die CH-Valenzschwingung der terminalen Alkylgruppe in einem Bereich beobachten (*Tab. 15*), bei der eine π -Koordination dieser Seitenkette ausgeschlossen werden kann. Aus dem Fehlen jeglicher Ni-Br-Schwingungsbanden in Verbindung **23** und dem Verschwinden der CO-Schwingungsbande bei der Reaktion des Acetat-verbrückten Palladiumeduktes **2b** zu Verbindung **24** lässt sich ebenfalls auf die erfolgreiche Koordination des Aminosäureanions an das Ni(II)- bzw. das Pd(II)-Fragment schließen.

Tab. 15: IR-Daten von Verb. **23** und **24**

Verb.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{C}=\text{C}-\text{H})$
23	3316 m	1612 vs	1593 s	1378 m	3250 m
24	3296 s	1623 vs	1591 m	1382 m	3236 m

NMR-Spektroskopie

 ^1H -NMR-Spektrum

Charakteristisch für die erfolgreiche Koordination des Aminosäureanions an das metallorganische Fragment ist im ^1H -NMR-Spektrum die Tieffeldverschiebung des Signals des α -H-Atoms im Komplex. Bei beiden Verbindungen **23** und **24** kann diese Tieffeldverschiebung eindeutig beobachtet werden (*Tab. 16*). Wie in den bereits beschriebenen Verbindungen können auch hier durch unterschiedliche Koordination des Aminosäureanions an das metallorganische Fragment *cis/trans*-Isomere gebildet werden (*Abb. 31*).

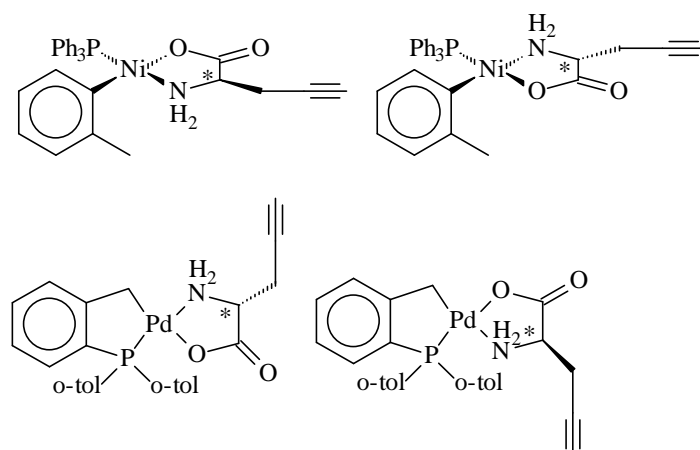


Abb. 31: Mögliche cis/trans-Isomere von **23** und **24**

Das Auftreten eines doppelten Signalsatzes in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **23** und **24** weist hier deutlich auf die Bildung solcher Isomere hin. Besonders gut lässt sich dies an den Methylprotonen der *o*-Tolyl-Reste und den Alkinprotonen der Aminosäureliganden beobachten (Tab. 16).

Tab. 16: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **23** und **24** in d_4 -Methanol
Diastereomere mit * gekennzeichnet

Verb.	$\alpha\text{-H}$	Ph- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	C=C- $\underline{\text{H}}$	N-P- <i>trans</i> /N-P- <i>cis</i>
AS _{unkoord.}	3.23	-	-	-
23	4.05/3.89*	2.52/2.40*	2.16/2.03*	1/1
24	3.59/3.32*	2.78/2.50*	2.08/1.94*	5/1

Wie man der *Tabelle 16* entnehmen kann unterscheidet sich das Isomerenverhältnis im Falle der Verbindung **24** deutlich von demjenigen der Verbindung **23**. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den großen sterischen Anspruch der *o*-Tolyl-Reste am Phosphanliganden in Verbindung **24** zurück zu führen, die die Bildung des N-P-*cis*-Isomeren sterisch stark behindern.

$^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum

Neben der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie bietet sich besonders die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie bei der Frage nach der Diastereomerenbildung an. Durch die routinemäßige ^1H -Entkopplung vereinfachen sich ^{31}P -Spektren im Vergleich zu den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren deutlich, wodurch das Auftreten von Diastereomeren leichter detektiert werden kann. Die bei der Besprechung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **23** und **24** bereits geäußerte Vermutung der Bildung von *cis/trans*-

Isomeren kann anhand der ^{31}P -NMR-Spektren dieser Verbindungen bestätigt werden. Die beiden Phosphanliganden in **23** und **24** zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum jeweils einen doppelten Signalsatz (Tab 17). Der Vergleich der chem. Verschiebung der Phosphanliganden in **23** und **24** zeigt für beide Verbindungen eine gegenüber der Eduktverbindung **2** bzw. **2b** zu tiefem Feld verschobene Phosphorresonanz (Tab. 17). Zusammen mit den IR- und ^1H -NMR-Spektren ein deutlicher Hinweis auf die gelungene Koordination des Propargylglycinats an die metallorganischen Fragmente.

Tab. 17: ^{31}P -NMR-Daten von **23** und **24** in d_4 -Methanol
Diastereomere mit * gekennzeichnet

Verb.	$\delta^{31}\text{P}$
2	21.86
23	28.93/27.83*
2b	34.20
24	36.78/35.66*

^{13}C -NMR-Spektrum

Ein von Verbindung **24** erstelltes ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls einen doppelten Signalsatz und damit die Bildung von *cis/trans*-Isomeren an. Interessant auch hier die Signallage des α -C-Atomes und des Carboxylatkohlenstoffs. Neben einem doppelten Signalsatz zeigen beide gegenüber dem freien Aminosäureanion eine deutliche Tieffeldverschiebung (Tab. 18), ein guter Hinweis auf die erfolgreiche Ausbildung des η^2 -N,O-Chelat-Ringes.

Tab. 18: ^{13}C -NMR-Daten von **24** in d_4 -Methanol
Diastereomere mit * gekennzeichnet

Verb.	$\alpha\text{-C}$	<u>C</u> OO
AS _{unkoord.}	52.9	172.8
24	55.7/53.3*	184.8/182.0*

Leider zeigen die NMR-Spektren und die Elementaranalysen der Verbindungen **23** und **24**, daß auch Nebenprodukte bei den Synthesen entstanden sind. Sie konnten nicht analysenrein dargestellt werden. Es konnten weder anhand der ^1H -, ^{13}C - bzw. der ^{31}P -NMR-Spektren noch mit Hilfe der aufgenommenen Massenspektren die bei der Synthese von **23** und **24** entstandenen Nebenprodukte eindeutig identifiziert werden. Eine Reinigung der Verbindungen **23** und **24** auf chromatographischem Wege konnte aufgrund der geringen Stabilität dieser Verbindungen in organischen Lösungsmitteln nicht durchgeführt werden. Verbindung **23** zeigt damit ihre enge Verwandtschaft mit den bereits beschriebenen Nickel-Aminosäure-Komplexen **4-8**. Auch mehrere Versuche, die Verbindungen durch Umkristallisation zu reinigen, schlugen fehl. Zusammenfassend läßt sich sagen, obwohl die Verbindung nicht analysenrein dargestellt werden konnten, nach grundlegender Betrachtung und Auswertung der vorliegenden Analytik aber davon auszugehen ist, daß die Synthesen der Verbindungen **23** und **24** zu den gewünschten Produkten geführt haben.

2.3. Neue koordinativ ungesättigte 16-e⁻-Halbsandwich Verbindungen von Iridium

2.3.1. Einführung

In den letzten Jahren gab es ein wachsendes Interesse an koordinativ ungesättigten „two-legged Pianostuhl-Halbsandwichkomplexen“ als mögliche Kandidaten für eine katalytische Anwendung in der Organischen Chemie^[133], bieten doch solche koordinativ ungesättigten Verbindungen von Anfang an eine freie Koordinationsstelle für das Substrat. Der Arbeitsgruppe um *Kirchner* gelang es 1997, den ersten kationischen koordinativ ungesättigten Ruthenium-Komplex mit einem asymmetrischen Diamin-Liganden darzustellen^[134]. Weitere koordinativ ungesättigte Halbsandwichverbindungen wurden u.a. von *Legzdins*^[135] (CpM(NO)R₂, M=Mo, W R=alkyl), *Poli*^[136] (CpMoClL₂, L=tertiäres Phosphin), *Mashima*^[137] ((η^6 -Aren)Ru(thiolato)₂ (η^6 -Aren=Benzol, p-Cymol)) und *Sugimori*^[138] (CpCo(1,2-dicyano-1,2-ethylendithiolato)) synthetisiert. Für uns von besonderem Interesse sind jedoch Aminosäure-Metall-Komplexe, die seit vielen Jahren in zahlreichen Untersuchungen^[139] v.a. in bezug auf ihre Rolle in der Biochemie^[140] und als chirale Katalysatoren^[141] genauere Betrachtungen erfuhren. Normalerweise sind Aminosäure-Halbsandwich-Metall-Komplexe koordinativ gesättigt. *Grotjahn* und seine Mitarbeiter konnten jedoch durch die Verwendung von dianionischen N-Acyl- und N-Sulfonyl-Aminosäuren eine Reihe von koordinativ ungesättigten 16-e⁻-Halbsandwich-Komplexen darstellen^[142]. Dabei interessierte vor allen Dingen die hohe Stereoselektivität, mit der eine Addition von Liganden an solche koordinativ ungesättigten Verbindungen erfolgt^[145]. Ist es doch auf diesem Wege relativ einfach möglich chirale Halbsandwich-Komplexe stereoselektiv zu synthetisieren. In einer Weiterführung dieser Arbeiten sollten im Rahmen dieser Dissertation 16-e⁻-Halbsandwich-Verbindungen mit Peptiden synthetisiert werden. Für die ersten Schritte auf diesem neuen Gebiet der koordinativ ungesättigten 16-e⁻-Halbsandwich-Iridium(III)-Komplexe mußte zunächst ein strukturell simpler, zweifach anionische Ligand gefunden werden. Sehr rasch fiel dabei die Wahl auf den Carbamoylharnstoff, besser bekannt unter dem Trivialnamen Biuret. Die wohl bekannteste Eigenschaft des Biurets ist die nach ihr benannte Biuret-Reaktion: Wässrige Lösungen von Biuret geben mit Kupfersulfat-Lösungen im alkalischen Milieu eine rotviolette Färbung; diese Reaktion beruht auf einer Cu-Komplexsalz-Bildung und ist typisch für Verbindungen, die mindestens zwei CO-NH-Gruppen enthalten. Dementsprechend kann die Biuret-Reaktion zum qualitativen Nachweis von Peptiden (ab Tripeptide) und Proteinen dienen^[143]. Im Jahre 1941 stellten *P. Pfeiffer* und *S. Saure* detaillierte Untersuchungen zur Struktur des Kupfer-Biurets an^[144]. Sie kamen zu dem Schluß, daß es sich dabei um eine Bischelat-Verbindung

handeln muß, bei der die beiden deprotonierten endständigen Stickstoffatome des Biuret-Dianions als Ligatoren fungieren (Abb. 32).

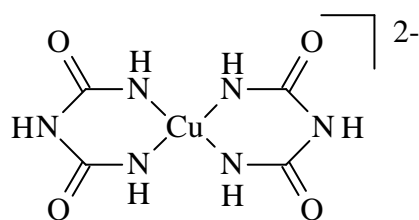


Abb. 32: Kupfer-Biuret-Komplex

Weitere Komplexe von Biuret sind bekannt (z.B. Nickel, Palladium und Platin etc.).

2.3.1.1. Darstellung der Verbindungen **25** [(Chloro)(Ph₃P)(η²-N,N-biureto)Pd]⁻ Na⁺ und **26** [(Chloro)(Et₃P)(η²-N,N-biureto)Pd]⁻ Na⁺

Bevor eine Synthese von 16-e⁻-Halbsandwichkomplexen des Ir(III) erfolgen sollte, mußten zuerst die komplexchemischen Eigenschaften von Biuret als dianionischem zweizähligen Liganden genauer untersucht werden. Dazu wurden chlorverbrückte Palladium-Verbindungen des Typs [R₃PPdCl₂]₂ (R = PPh₃, P(n-Bu)₃) mit dem deprotonierten Biuret-Dianion umgesetzt (Abb. 33) und die resultierenden Produkte charakterisiert.

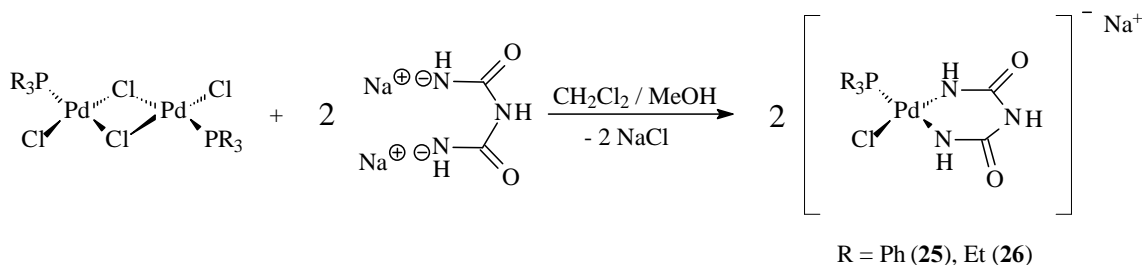


Abb. 33: Synthese der Pd-Biuret-Komplexe **25** und **26**

Die Umsetzung zu **25** erfolgte in Methanol, während für die Darstellung von **26** ein Gemisch aus Methanol/Dichlormethan verwendet wurde. Aufgrund der höheren Reaktivität des chlorverbrückten Palladium-Eduktes mit dem Triethylphosphan-Liganden gegenüber dem Triphenylphosphan-Analogen konnte die Reaktion zu **26** bereits nach ca. 30 min. abgeschlossen werden, während die Umsetzung zu **25** über Nacht erfolgte. Der in beiden Fällen entstandene gelbe Feststoff wurde in Methanol gelöst und die bei der Reaktion entstehenden zwei Äquivalente NaCl durch eine kurze Celite[®]-Säule vom Produkt abgetrennt.

2.3.1.2. Spektroskopische Charakterisierung von **25** und **26**

IR-Spektroskopie

In Verbindung **25** und **26** erkennt man bei 3373 bzw 3429 cm^{-1} die NH-Valenzschwingung der sekundären Amidgruppe. Die NH-Valenzschwingungen der primären Amide treten in Verbindung **25** bei 3234 und in **26** bei 3201 cm^{-1} im IR-Spektrum auf, und liegen damit zusammen mit der NH-Valenzschwingung des sekundären Amids im typischen Bereich. Im Carbonylabsorptionsbereich lassen sich bei beiden Verbindungen jeweils zwei Banden beobachten, wobei jene bei höheren Wellenzahlen die intensivere von beiden ist. Dieser wurde in Verbindung **25** und **26** der CO-Valenzschwingung (Amid I) und die weniger intensive der NH-Bending-Schwingung (Amid II) der Amidgruppe zugeordnet. In beiden Verbindungen **25** und **26** läßt sich im fernen IR-Spektrum eine Pd-Cl-Schwingung bei 378 bzw. 360 cm^{-1} beobachten. Dies ist zusammen mit den Schwingungen im nahen IR ein deutlicher Hinweis auf die gelungene Koordination des Biuretdianions an das metallorganische Fragment, denn eine einzählige Koordination des Biuretliganden müßte zu einer weiteren Pd-Cl-Schwingungsbande im fernen IR führen. Diese wird jedoch nicht beobachtet.

Tab. 19: IR-Daten von Verb. **25** und **26**

Verb.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$, sek. Amid	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$, prim. Amid	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\delta(\text{NH})$
25	3373 s	3234 m	1630 vs	1601 m
26	3429 s	3201 m	1630 vs	1597 s

NMR-Spektroskopie

 ^1H -NMR-Spektrum

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **25** und **26** gestalten sich recht einfach. So können bei Verbindung **25** lediglich die aromatischen H-Atome des Triphenylphosphan-liganden im Spektrum als Multiplett im Bereich von 7.31 bis 7.78 ppm beobachtet werden. Die NH-Protonen sind aufgrund raschen ^1H - ^2H -Austausches mit dem Lösungsmittel (CD_3OD) nicht zu detektieren. In Verbindung **26** erkennt man bei hohem Feld zwei Multipletts, die den Methyl- (1.21 ppm) bzw. den Methylen-Protonen (1.78 ppm) des Triethylphosphan-Liganden zuzuordnen sind. Auch hier lassen sich die NH-Protonen des Biuretliganden aus den gleichen Grund wie bei **25** nicht im Spektrum beobachten.

³¹P-NMR-Spektrum

Deutlich aussagekräftiger als die ¹H-NMR-Spektren, sind die ³¹P-NMR-Spektren von **25** und **26**. So detektiert man den koordinierten Phosphor in Verbindung **25** bei 27.99 ppm und damit um 5 ppm zu höherem Feld verschoben gegenüber dem [PPh₃PdCl₂]₂-Edukt, wie es für die gelungene Koordination des dianionischen Biuretliganden an das Pd-Fragment und damit der Ausbildung einer anionischen Spezies zu erwarten war. In Verbindung **26** fällt dieser Hochfeld-Shift noch deutlicher aus. So tritt der koordinierte Phosphor in **26** bei 24.56 ppm im Spektrum auf, wohingegen im [PEt₃PdCl₂]₂-Edukt dieser Phosphor bei 48.63 ppm im Spektrum detektiert wird. Beide ³¹P-NMR-Spektren von **25** und **26** liefern damit einen klaren Hinweis auf die erfolgreiche Koordination des zweifach deprotonierten Biuretliganden an die metallorganischen Fragmente.

Tab. 20: NMR-Daten von Verb. **25** und **26** in d₄-Methanol bei RT

Verb.	$\delta^1\text{H}$		$\delta^{31}\text{P}$	
25	7.78-7.31	PPh ₃	27.99	PPh ₃
26	1.78	P(CH ₂ CH ₃) ₃	24.56	PEt ₃
	1.21	P(CH ₂ CH ₃) ₃		

Massenspektroskopie

Um weitere Hinweise für die gelungene Darstellung von **25** und **26** zu erhalten, wurde von beiden zusätzlich ein Massenspektrum aufgenommen. In diesen lassen sich die Molekülpeaks [M]⁺, für **25** (m/z = 506) mit einer relativen Intensität von 75% und für **26** (m/z = 361) mit einer relativen Intensität von 55% detektieren. Ebenfalls in beiden Spektren treten die Fragmentpeaks auf, die einer Abspaltung des Chloroliganden (**25**: m/z = 471, 24%; **26**: m/z = 325, 17%) und der Abspaltung des Phosphanliganden (**25**: m/z = 244, 18%; **26**: m/z = 244, 16%) entsprechen. Lediglich im Massenspektrum der Verbindung **25** konnte ein Fragmentpeak nachgewiesen werden, der der Abspaltung des Biuretliganden aus dem Komplex entspricht (m/z = 405, 5%).

2.3.1.3. Synthese und spektroskopische Charakterisierung von $[\text{Cp}^*(\eta^2\text{-N,N-biureto})\text{Ir(III)}]$ **27** und $[\text{Cp}^*(\eta^2\text{-N,N-malonsäure-diamidato})\text{Ir(III)}]$ **28**

Gibt man zu einer Suspension der chlorverbrückten Spezies $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ in THF eine Lösung von Biuret bzw. Malonsäurediamid in Methanol, versetzt mit zwei äquivalenten Base, so bildet sich nach wenigen Minuten eine weinrote, klare Lösung. Wie schon *Grotjahn*^[145] zeigen konnte, ist diese weinrote Färbung des Produktes charakteristisch für solche koordinativ ungesättigte Iridium(III)-16- e^- -Halbsandwichkomplexe.

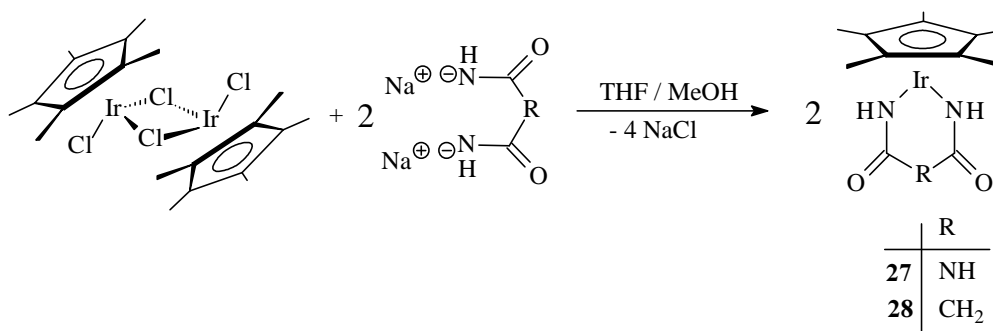


Abb. 34: Synthese von 27 und 28

IR-Spektroskopie

In den IR-Spektren der Verbindungen **27** und **28** lassen sich die NH-Valenzschwingung der beiden an das Iridium koordinierten primären Amidgruppen und bei Verbindung **27** zusätzlich noch die NH-Valenzschwingung des sekundären Amids beobachten (*Tab. 21*). Im Bereich der Carbonylabsorption treten in den Spektren zwei Banden auf. Die Bande bei höheren Wellenzahlen ist dabei viel intensiver als die andere und wurde daher der CO-Valenzschwingung (Amid I) zugeordnet, während die Bande geringerer Intensität der NH-Bending-Schwingung (Amid II) entspricht. Das Fehlen jeglicher Ir-Cl-Schwingungsbanden im fernen IR zeigt, daß in beiden Fällen die Chlorbrücken des Eduktes vollständig gespalten, die Chloroliganden abgespalten und der sechsgliedrige Chelatring ausgebildet wurde.

Tab. 21: IR-Daten von Verb. **27** und **28**

Verb.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$, sek. Amid	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$, prim. Amid	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\delta(\text{NH})$
27	3403 s	3294 s	-	1650 vs	1635 m
28	-	3295 s	2944 m	1676 vs	1620 m

NMR-Spektroskopie

¹H-NMR-Spektrum

Die ¹H-NMR-Spektren von **27** und **28** sind aufgrund der geringen Anzahl an H-Resonanzen sehr übersichtlich. So treten in den Spektren beider Verbindungen die Methylprotonen des Cp*-Liganden als Singulett bei 1.85 ppm (Verb. **27**) bzw. bei 1.61 ppm (Verb. **28**) auf (Tab. 22). Da keine Signale für die Protonen der NH-Gruppen in d₄-Methanol im Spektrum zu beobachten sind, kann man davon ausgehen, daß ein rascher ¹H ↔ ²H –Austausch in CD₃OD stattfindet. Im ¹H-NMR-Spektrum von **28** lassen sich zusätzlich noch die Methylenprotonen beobachten (Tab. 22).

Tab. 22: ¹H-NMR-Daten von Verb. **27** und **28** in d₄-Methanol bei RT

Verb.	C ₅ (CH ₃) ₅	CH ₂
27	1.85	-
28	1.61	3.35

¹³C-NMR-Spektrum

Auch die ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **27** und **28** zeigen nur wenige Signale (Tab. 23). Von besonderem Interesse sind die Signale der Carbonylkohlenstoffatome. Die Anzahl der Signale und ihre Lage (chem. Verschiebung) läßt Rückschlüsse auf die Symmetrie des Komplexes und die Koordination des N,N-Chelatliganden zu. In den ¹³C-NMR-Spektren von **27** und **28** läßt sich nur jeweils ein Signal für diese C-Atome beobachten. Dies deutet auf eine hohe Symmetrie (C_{2v}) des gebildeten Komplexes hin. Die Lage der Signale zeigt für beide Verbindungen eine deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber dem nichtkoordinierten dianionischen Liganden (Tab. 23), was eindeutig für eine erfolgreiche Ausbildung des N,N-Chelatkomplexes spricht.

Tab. 23: ¹³C-NMR-Daten von Verb. **27** und **28** in d₄-Methanol bei RT

Verb.	C ₅ (CH ₃) ₅	C ₅ (CH ₃) ₅	CH ₂	CO
Biuret	-	-	-	157.9
27	8.2	88.7	-	163.1
Malonsäurediamid	-	-	43.6	169.7
28	5.8	85.2	52.9	178.3

Röntgenstrukturanalyse

Durch Umkristallisieren und langsames Einengen einer Lösung von **27** in Methanol wurden für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.

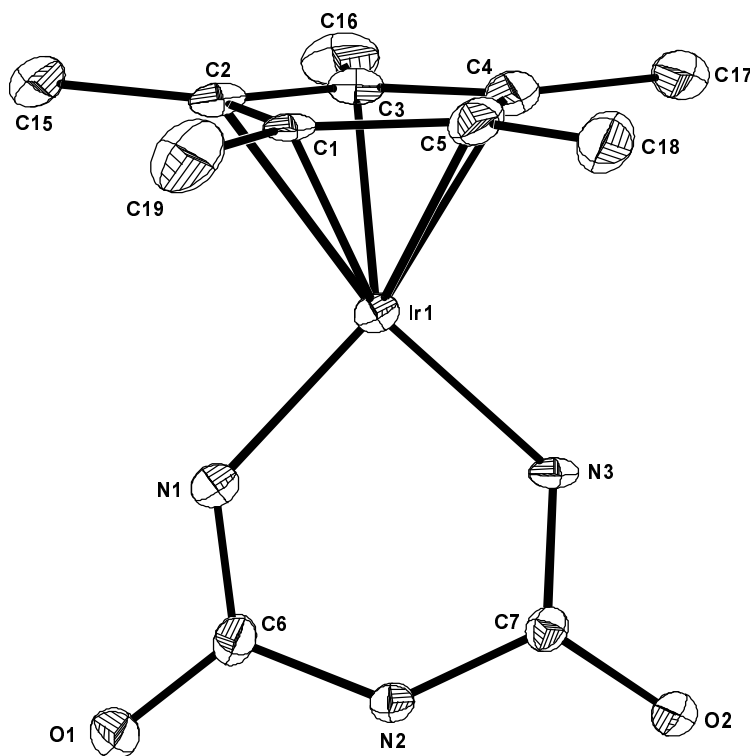


Abb. 35: Molekülstruktur von 27 im Kristall, Schwingungsellipsoide der Schweratome entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 23b: Ausgewählte Bindungslängen [pm] sowie Bindungswinkel [°] von **27**

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Ir(1)-N(1)	195.1(8)	N(1)-Ir(1)-N(3)	86.5(3)
Ir(1)-N(3)	197.8(6)	C(6)-N(1)-Ir(1)	132.1(6)
N(1)-C(6)	132.9(1)	C(6)-N(2)-C(7)	130.2(7)
N(3)-C(7)	133.0(9)	N(2)-C(7)-N(3)	118.3(7)
O(1)-C(6)	124.5(1)	C(7)-N(3)-Ir(1)	132.1(5)
O(2)-C(7)	124.7(9)	O(1)-C(6)-N(1)	122.9(8)
N(2)-C(6)	136.5(1)	O(1)-C(6)-N(2)	117.0(8)
N(2)-C(7)	137.9(1)	O(2)-C(7)-N(2)	118.2(7)
		O(2)-C(7)-N(3)	123.5(7)

Die Röntgenstrukturanalyse von **27** bestätigt die bereits anhand der IR- und NMR-Spektren abgeleitete Folgerung, daß außer dem dianionischen Biuretliganden keine weiteren Liganden an das Cp*Ir-Fragment koordiniert sind. Es handelt sich also bei Verbindung **27** tatsächlich um einen Vertreter aus der Gruppe der koordinativ ungesättigten 16-e⁻-Halbsandwichverbindungen von Ir(III), wie sie schon von *Grotjahn*^[142] beschrieben wurden. Der Biuret-Ligand steht in Verbindung **27** fast senkrecht (91.81°) zur Ebene, die durch die aromatischen C-Atome des Cyclopentadienyl-Liganden aufgespannt wird. Während die Bindungslängen zwischen N(1) und C(6) bzw. zwischen N(3) und C(7) mit 133 pm gleich groß sind und damit etwas länger als die entsprechenden Bindungslängen (136.1(2) pm) im freien Biuret^[147] sind und in einer für Carbonsäureamide typischen^[146] Größenordnung liegen, unterscheiden sich die Bindungslängen zwischen C(6) und N(2) bzw. C(7) und N(2) davon mit 137 bzw. 138 pm deutlich (freies Biuret^[147]: 139.2(2) bzw. 139.9(2) pm). Dies spricht dafür, daß die Bindungsordnung zwischen C(6) und N(2) bzw. zwischen C(7) und N(2) nicht so hoch ist wie zwischen den primären Amidgruppen der Atome N(1)-C(6) und N(3)-C(7). Oder anders ausgedrückt, zwischen den Atomen C(6)-N(2) bzw. C(7)-N(2) ist der partielle Doppelbindungscharakter nicht so stark ausgeprägt wie zwischen den Atomen N(1)-C(6) bzw. N(3)-C(7). Dies wird auch deutlich an der Winkelsumme an N(2), sie beträgt nicht 360° wie sie für eine vollständig planare Geometrie erforderlich wäre, sondern nur 355.9°. Dadurch wird dieses N-Atom etwas aus der Planarität gezwungen und damit leicht pyramidal verzerrt, also ein geringer Übergang weg von der für die Peptidbindung idealen sp²- und hin zu einer sp³-Hybridisierung. Wie bereits erwähnt, läßt sich diese Entwicklung bei den primären Carbonsäureamidgruppen N(1)-C(6)-O(1) bzw. N(3)-C(7)-O(2) nicht beobachten. Sieht man sich den Winkel C(6)-N(2)-C(7) an, so ist dieser mit 130.2(7)° etwas gegenüber dem Winkel von 127.9(2)° im unkoordinierten Biuret^[147] aufgeweitet. Da keine sterischen Wechselwirkungen innerhalb des koordinierten Biuret-Liganden dafür verantwortlich sein können, kann nur die Koordination an das Iridium die Aufweitung des Winkels verursachen. Der Grund dieser erzwungenen Aufweitung dürfte damit wohl in den Orbitalwechselwirkungen zwischen Ligand und Zentralmetall zu finden sein. Auffallend sind die kurzen Ir-N-Bindungslängen. Sie betragen lediglich 195 bzw. 198 pm. Ein Vergleich mit den Ir-N-Bindungslängen von N-monosubstituierten einfach deprotonierten Carbonsäureamiden^[107], die bei ca. 209 pm liegen, zeigt die in Verbindung **27** beobachtete Verkürzung dieser Bindungen deutlich. Betrachtet man jedoch die koordinativ ungesättigten Ir(III)-Verbindungen die *Grotjahn* und seine Mitarbeiter darstellen konnten, so liegen die dort beobachteten Ir-N-Bindungslängen ebenfalls bei 198 pm^[142]. Dies läßt den Schluß zu, daß Verbindung **27** im Vergleich mit den von *Grotjahn* dargestellten Verbindungen sehr ähnliche Bindungsverhältnisse im Bezug auf die Ir-N-Bindung aufweist. Diese Bindungsverhältnisse zwischen Iridium und den Stickstoff-Ligatoren stellen sich damit wie folgt dar. Neben der σ -

symmetrischen Donator-Wechselwirkung zwischen den gefüllten Orbitalen des anionischen N-Ligators (i.a. sp^n -Hybridorbital) mit leeren Orbitalen (i.a. Metall-Hybridorbital) am Zentralmetall (σ -Hinbindung), geht man heute bei diesen koordinativ ungesättigten $16e^-$ -Spezies von einer zusätzlichen π -symmetrischen Donator-Wechselwirkung zwischen besetzten Ligandorbitalen (i.a. p-Orbital) und leeren Orbitalen (i.a. d-Orbital) am Zentralmetall (π -Hinbindung) aus (Abb. 36). Dieses Phänomen der Beteiligung von lone-pair-Elektronen eines Heteroatom-Ligators an einer π -Hinbindung ist heute nicht mehr ungewöhnlich^{[148][149]} und läßt die hohe Stabilität dieser $16e^-$ -Spezies durch Erhöhung der Elektronendichte am Zentralmetall und damit zunehmender Absättigung verständlich werden.

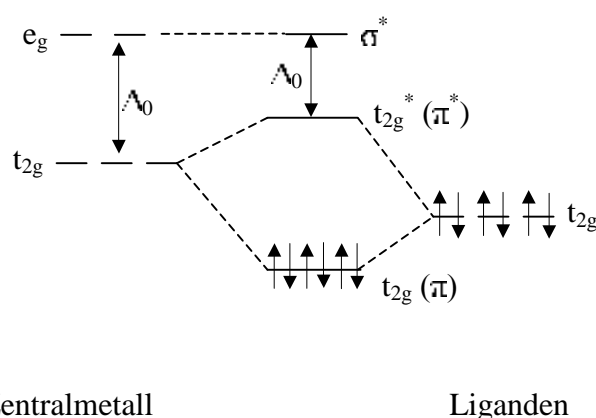
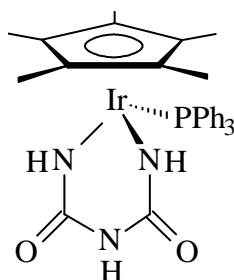


Abb. 36: Ausschnitt aus dem MO-Diagramm eines oktaedrischen Komplexes, π -Wechselwirkung (π -Hinbindung)

Wie bereits erwähnt, sind die Ir-N-Bindungslängen in Verbindung **27** im Vergleich mit strukturell ähnlichen Verbindungen zwar sehr kurz, sie sind aber untereinander nicht gleich groß. So ist die Bindung zwischen Ir(1) und N(3) geringfügig länger als die zwischen Ir(1) und N(1). Betrachtet man die Geometrie an N(3) genauer, so fällt auf, daß die Bindung zwischen N(3) und C(7) etwas gegenüber der Bindung Ir(1)-N(3) abgewinkelt ist. Der Winkel beträgt dabei 5.71° . Wie bei N(2) ist auch hier eine leichte Pyramidalisierung des Stickstoffs N(3) (hier: bezüglich der Bindung zum Iridium) zu beobachten. Ein Vergleich mit den Bindungen zu N(1) zeigt dort keine dementsprechende Abweichung. Berücksichtigt man ferner, daß die Bindung Ir(1)-N(3) länger als die anderen Iridium-Stickstoffbindungen ist, so läßt sich vermuten, daß die Bindungsordnung zwischen Ir(1) und N(3) geringer ist als die zwischen Ir(1) und N(1). Das geringere Ausmaß der π -Hinbindung im Falle Ir(1)-N(3) gegenüber Ir(1)-N(1) könnte für die längere Bindung Ir(1)-N(3) und die Winkelabweichung an N(3) von 5.71° verantwortlich sein. Im Einklang damit steht die Vermutung von *Grotjahn*, daß eine ausreichende Absättigung des Zentralmetalls und Stabilisierung solcher $16e^-$ -Spezies bereits durch die π -Hinbindungs-Wechselwirkung eines der beiden Ligatoren zustande kommt^[150].

Die 16-e⁻-Spezies **27** läßt sich sehr leicht in die 18-e⁻-Verbindung **A** (*Abb. 37*) überführen, in dem man zu einer Lösung von **27** in Methanol ein Äquivalent Triphenylphosphan gibt.



A

Abb. 37: 18-e⁻-Analogon zu 27

Die Farbe der Lösung ändert sich augenblicklich von Weinrot nach Hellgelb. Das ³¹P-NMR-Spektrum von Verbindung **A** (*Abb. 37*) zeigt nur ein Signal bei 8.62 ppm, welches eindeutig der koordinierten Triphenylphosphan-Gruppe zugeordnet werden konnte. Der Vergleich mit den Verbindungen von *Grotjahn*, die dieser in einem ähnlichen Experiment erhielt, zeigt für das koordinierte Phosphan chem. Verschiebungen im Bereich von 8 bis 12 ppm^[145]. Es kann also eindeutig davon ausgegangen werden, daß die Koordination des Triphenylphosphans und damit der Übergang von einer 16-e⁻- zu einer 18-e⁻-Spezies für diese Farbveränderung verantwortlich ist.

Wie ist diese Farbveränderung zu erklären? Aus *Abb. 36* ist zu entnehmen, daß eine π-Hinbindung eine Abnahme der Energieauspaltung $\Delta_0 = 10 Dq$ bewirkt, was dazu führt, daß entsprechende LMCT-Banden, die die Farbe dieser Verbindungen bestimmen, zu kleineren Wellenzahlen (bzw. größeren Wellenlängen) verschoben werden. Im Falle der 18-e⁻-Verbindung **A** aus *Abb. 37* jedoch tritt keine oder zumindest nur eine vernachlässigbare π-Hinbindung auf^[150], so daß es nicht zu einer Verringerung von Δ_0 kommt. So ist zu erklären, warum die 16-e⁻-Verbindung **27** weinrot, die analoge 18-e⁻-Spezies **A** (*Abb. 37*) Cp*Ir(η²-N,N-biureto)PPh₃ jedoch gelb gefärbt ist.

Massenspektroskopie

Den NMR-Spektren und der Elementaranalyse nach zu urteilen, konnte Verbindung **28** nicht analysenrein synthetisiert werden. Durch aufwendige Reinigungsoperationen konnte der Anteil dieser Verunreinigungen zwar auf ein Minimum reduziert, jedoch nicht vollständig entfernt werden. Aus den Daten des IR-, des ¹H-NMR und des ¹³C-NMR-Spektrums ließen

sich diese Nebenprodukte nicht zweifelsfrei identifizieren. Deshalb wurde ein Massenspektrum der Verbindung **28** aufgenommen, welches Hinweise über die tatsächliche Identität der bei der Synthese von Verbindung **28** zusätzlich entstandenen Nebenprodukte geben könnte. In diesem Spektrum konnte neben dem Molekülpeak $[M+H]^+$ ($m/z = 429$), der mit einer relativen Intensität von 86% detektiert wurde, auch ein Peak bei $m/z = 329$ (52%) beobachtet werden, der durch Abspaltung des Malonsäurediamidatoliganden entstand. Zusätzliche Peaks bei $m/z = 826$ (6%), 789 (4%) und $m/z = 378$ (3%) lassen auf das Vorhandensein der Dimere A-C (Abb. 38) schließen. Wohl aufgrund der geringen Anteile dieser Verbindungen konnten keine Ir-Cl-Schwingungsbanden im fernen IR-Spektrum beobachtet werden.

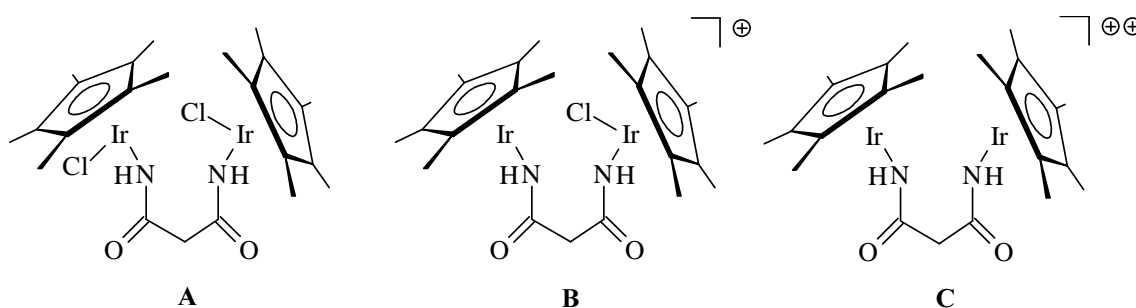


Abb. 38: Vermutete Nebenprodukte bei der Synthese von **28**

2.3.1.4. Synthese und Spektroskopische Charakterisierung von $[Cp^*(\eta^2-N,N-((N\text{-acetyl})\text{-alanin-alaninmethylester}))Ir(III)]$ **29**

Wie bereits erwähnt, war das eigentliche Ziel unserer Untersuchungen im Bereich der 16-e^- -Verbindungen von Ir(III), die Weiterführung der Arbeiten von *Grotjahn*. Dazu sollte eine koordinativ ungesättigte 16-e^- -Spezies mit einem Dipeptid als zweizähnigem dianionischen Liganden synthetisiert werden. Die Wahl für das Dipeptid fiel auf den N-Acetyl-geschützten Alanin-Alanin-Methylester. Die N-Acetyl-Gruppe war notwendig um die Acidität des Protons an diesem terminale Stickstoff zu erhöhen und die Estergruppe um eine zusätzliche Koordination des Carboxyl-O-Atoms an das Cp^*Ir -Fragment wirksam verhindern zu können. Für Alanin wurde entschieden, um im Falle der erfolgreichen Synthese einer solchen koordinativ ungesättigten Ir(III)-Verbindung die Möglichkeit zu schaffen, diese Verbindung auf die Verwendung in der asymmetrische Katalyse testen zu können.

Die Umsetzung einer Suspension des chlorverbrückten Eduktes $[Cp^*IrCl_2]_2$ in THF mit einer Suspension aus Ac-Ala-Ala-OMe und K_2CO_3 ebenfalls in THF bei $-78^\circ C$ und langsames

Aufwärmen auf RT liefert eine klare weinrote Lösung. Auch hier zeigt die Farbe die Bildung einer 16-e⁻-Spezies an. Da die Verbindung **29** gut in organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan löslich ist, konnte das bei der Synthese entstandene KCl zusammen mit dem überschüssigen K₂CO₃ leicht abgetrennt werden.

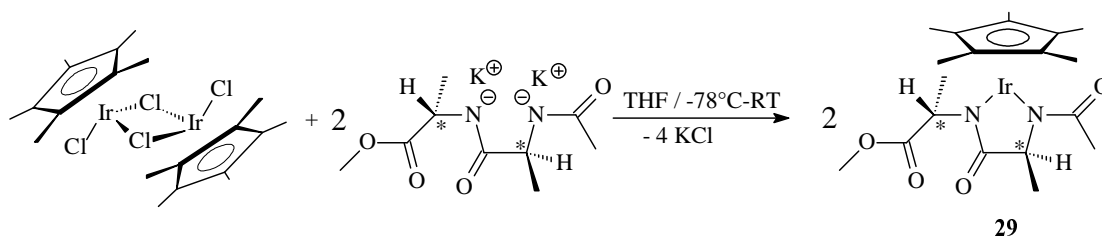


Abb. 39: Synthese von **29**

IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum der Verbindung **29** lassen sich bei hohen Wellenzahlen die CH-Valenzschwingungen der Methylgruppen des Cp*^{*}-Liganden (2924 cm⁻¹) und der N-Acetylgruppe (2851 cm⁻¹) beobachten. Der Bereich der Carbonylabsorption wird beherrscht durch die intensive Esterbande bei 1738 cm⁻¹. Zusätzlich erkennt man in diesem Bereich die CO-Schwingungsbande der Amidgruppen (Amid I) bei 1630 cm⁻¹. Bei 1375 cm⁻¹ läßt sich die CH-Valenzschwingung der N-Acetylgruppe im IR-Spektrum beobachten. Im fernen IR-Spektrum deutet ein Fehlen jeglicher Ir-Cl-Schwingungsbanden auf die gelungene Koordination des Dipeptids an das Cp*^{*}Ir-Fragment, ohne weitere Absättigung des Iridiums durch einen Chloroliganden und damit auf die Ausbildung einer 16-e⁻-Spezies, hin.

Tab. 24: IR-Daten von Verb. **29**

Verb.	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{COOMe})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\nu(\text{COCH}_3)$
29	2924, 2851 s	1738 vs	1630 s	1375 m

NMR-Spektroskopie

Von großem Interesse in den NMR-Spektren der Verbindung **29** ist das mögliche Auftreten eines doppelten Signalsatzes aufgrund der Bildung von Diastereomeren. Eine Bildung von Diastereomeren (S_CS_CS_M, S_CS_CR_M) setzt ein durch die Umsetzung entstandenes asymmetrisches Zentrum am Zentralmetall voraus. Sollte dieses gebildet worden sein, so kann es sich (sofern der N,N-Chelatring ausgebildet wurde) bei der gebildeten Verbindung nicht um eine 16-e⁻-Spezies handeln.

¹H-NMR-Spektrum

In Übereinstimmung mit der bereits bei der Besprechung des IR-Spektrums geäußerten Vermutung, daß tatsächlich eine 16-e⁻-Spezies gebildet wurde, zeigt das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **29** nur einen einfachen Signalsatz. Besonders deutlich wird dies an den Protonenresonanzen der beiden α-Methylgruppen des Dipeptidliganden und den Methylprotonen des Cp^{*}-Liganden (Tab. 25). Sie zeigen jeweils nur ein Singulett. Im Vergleich zum unkoordinierten Dipeptid leicht zu tiefem Feld verschoben (ca. 0.5 ppm) zeigen sich die beiden α-H-Atome des Dipeptids im NMR-Spektrum von Verbindung **29**. Diese Tieffeldverschiebung deutet auf die erfolgreiche Koordination des Dipeptids an das Cp^{*}Ir-Fragment hin.

Tab. 25: ¹H-NMR-Daten von Verb. **29** in d₂-Dichlormethan bei RT

Verb.	C ₅ (CH ₃) ₅	α-CH ₃	α-H	NCOCH ₃	COOCH ₃
29	1.76	1.33/1.35	4.50	1.95	3.70

¹³C-NMR-Spektrum

Wie das ¹H-NMR-Spektrum von **29**, so zeigt auch dessen ¹³C-NMR-Spektrum nur einen einfachen Signalsatz. Eine gute Sonde dafür sind die Methyl-C-Atome des Cp^{*}-Liganden. Diese zeigen bei 9.9 ppm ein Singulett. Einen starken Hinweis auf die gelungene Koordination des Dipeptids liefern die Verschiebungen der beiden β-C-Atome des Dipeptids. Sie liegen im Vergleich zum freien Dipeptid um ca. 5 ppm zu tiefem Feld verschoben. Der Methylkohlenstoff der Acetylgruppe tritt im Spektrum bei 30.1 ppm auf. Auch hier zeigt der Vergleich mit dem freien Dipeptid eine wesentliche Tieffeldverschiebung von ca. 7 ppm. Ebenfalls eine deutliche Verschiebung zu tiefem Feld läßt sich bei den beiden α-C-Atomen des koordinierten Dipeptids beobachten (Tab. 26). Der Vergleich dieser C-Atome im unkoordinierten Dipeptid zeigt einen Tieffeld-Shift von ca. 12 ppm, wie er für die erfolgreiche Koordination des Dipeptids an das metallorganische Fragment zu erwarten war. Eine ebenfalls ausgezeichnete „Diastereomerensonde“ sind die Kohlenstoffatome der drei Carbonylgruppen im Dipeptid. Auch diese zeigen nur einen einfachen Signalsatz (Tab. 26). Desweiteren sind sie im Vergleich zum unkoordinierten Dipeptid zu tiefem Feld verschoben, was ein guter Hinweis auf die gelungene Ausbildung des N,N-Chelatrings ist (Tab. 26).

Tab. 26: ^{13}C -NMR-Daten von Verb. **29** in d_2 -Dichlormethan bei RT

Verb.	$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	$\alpha\text{-C}$	$\beta\text{-C}$	NCOCH_3	CO
Dipeptid	-	48.7/48.1	18.2/17.8	22.9	173.1/172.0/169.8
29	9.9	62.6/61.4	23.2/22.9	30.2	190.5/174.0/173.7

Röntgenstrukturanalyse

Durch Umkristallisieren und langsames Einengen einer Lösung von **29** in Methanol konnten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

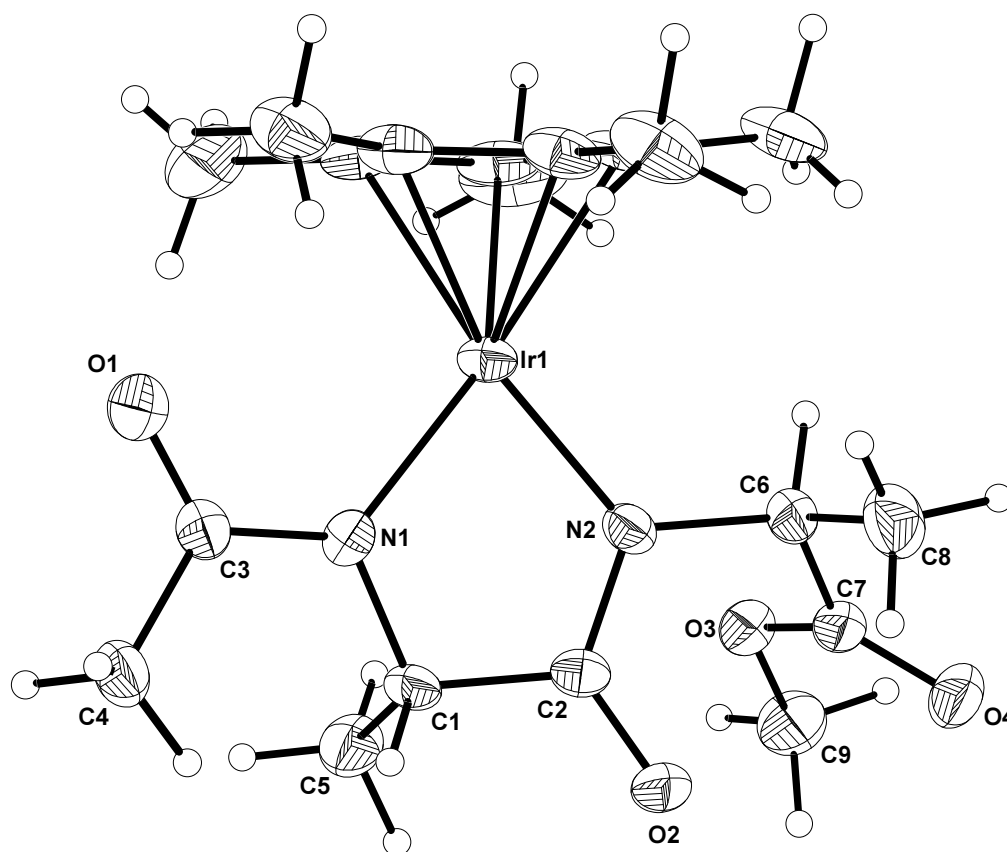


Abb. 40: Molekülstruktur von **29** im Kristall, Schwingungsellipsoide der Schweratome entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit

Tab. 27: Ausgewählte Bindungslängen [pm] sowie Bindungswinkel [°] von **29**

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Ir(1)-N(1)	201.3(6)	N(1)-Ir(1)-N(2)	80.0(2)
Ir(1)-N(2)	198.3(2)	C(1)-N(1)-Ir(1)	115.7(4)
N(1)-C(1)	146.8(9)	N(1)-C(1)-C(2)	109.4(6)
C(1)-C(2)	149.5(1)	C(2)-N(2)-Ir(1)	118.6(5)
C(2)-N(2)	135.8(8)	Ir(1)-N(1)-C(3)	125.3(5)
O(1)-C(3)	121.3(1)	C(3)-N(1)-C(1)	119.0(6)
C(3)-N(1)	137.2(9)	Ir(1)-N(2)-C(6)	126.9(4)
N(2)-C(6)	148.5(9)	C(2)-N(2)-C(6)	114.2(6)
C(7)-O(4)	121.7(9)		
C(7)-O(3)	134.2(1)		
O(3)-C(9)	146.4(1)		

Auch im Falle der Verbindung **29** bestätigt die Röntgenstrukturanalyse die bereits anhand der IR- und NMR-Spektren geäußerte Vermutung, daß außer dem dianionischen Dipeptid-Liganden keine weiteren Liganden an das Cp*Ir-Fragment koordiniert sind. Verbindung **29** ist ebenfalls ein Vertreter aus der Gruppe der koordinativ ungesättigten 16-e⁻-Halbsandwich-Verbindung von Ir(III). Der Dipeptid-Ligand steht in Verbindung **29** fast senkrecht (93.33°) zur Ebene, die durch die aromatischen C-Atome des Cyclopentadienyl-Liganden aufgespannt wird. Betrachtet man die Bindungslängen zwischen den koordinierten Stickstoffatomen des Dipeptids und dem Iridium, so stellt man fest, daß eine der beiden Bindungen (Ir(1)-N(2)) mit 198.3 pm in jenem Bereich liegt, wie man ihn bei Verbindung **27** und den von *Grotjahn*^[142] untersuchten Spezies gefunden hat. Wie bei Verbindung **27** bereits diskutiert, läßt dies auf eine deutlich ausgeprägte π -Hinbindung des koordinierten Stickstoff-Ligators und damit einer weitgehenden sp²-Hybridisierung dieses N-Atoms schließen (Winkelsumme an N(2): $\Sigma = 359.67^\circ$). Ein weiterer Hinweis auf diese π -symmetrische Donator-Wechselwirkung ist die mit ca. 136 pm geringfügig längere Bindung zwischen N(2) und C(2). Für eine RNCO-Gruppe würde man im Idealfall einen N-C-Bindungslänge von 133 pm erwarten^[146]. Diese Bindungsverlängerung in Verbindung **29** läßt auf eine geringere Bindungsordnung schließen als sie für eine solche Peptidbindung zu erwarten wäre. Die Verringerung der Bindungsordnung zwischen C(2) und N(2) führt gleichzeitig zu einer Erhöhung der Bindungsordnung zwischen N(2) und Ir(1) (π -Hinbindung). Eigentlich müßte man aufgrund der Verringerung der Bindungsordnung zwischen N(2) und C(2) im gleichen Maße eine Erhöhung der Bindungsordnung und damit eine Verkürzung der Bindung zwischen C(2) und O(2) beobachten. Die Bindungslänge zwischen C(2) und O(2) hingegen liegt mit 124 pm im für Peptidbindungen typischen Bereich^[151]. Sieht man sich den Atomabstand zwischen N(1) und Ir(1) an, so stellt man eine im Vergleich zu N(2)-Ir(1) deutlich längere Bindung von 201.3 pm fest. Dies weist auf einen geringeren π -Hinbindungs-Anteil zwischen N(1) und Ir(1) hin

als dies bei N(2)-Ir(1) der Fall ist. Zwei weitere Beobachtungen stützen diese Annahme. Erstens ist die Bindung C(3)-O(1) sehr kurz (121.3 pm), was dafür spricht, daß hier im wesentlichen eine C-O-Doppelbindung vorliegt und daher der partielle Doppelbindungscharakter zwischen C(3) und N(1) als gering einzustufen ist. Dies wird auch durch den Atomabstand C(3)-N(1) = 137.2 pm gestützt (in einer Peptidbindung liegt dieser Abstand normalerweise aufgrund eines partiellen Doppelbindungscharakters zwischen dem Stickstoff- und dem Kohlenstoffatom bei ca. 133 pm^[146] (s. Verbindung **27**) und ist damit deutlich kürzer). Die zweite Beobachtung, die auf einen geringeren π -Hinbindungs-Anteil zwischen N(1) und Ir(1) im Gegensatz zu N(2) und Ir(1) hinweist, ist der durch O(1)-C(3)-N(1)-Ir(1) gegebene Torsionswinkel von 11.0°. Für eine optimale Wechselwirkung zwischen einem Orbital mit π -Symmetrie am Stickstoff (= p-Orbital) und einem symmetrieäquivalenten Orbital am Iridium, welche zu einer maximalen π -Hinbindung führt, ist es jedoch erforderlich, daß diese Orbitale parallel zueinander angeordnet sind. Die Wechselwirkung des lone-pairs am deprotonierten Stickstoff sowohl mit Ir(1) als auch mit C(3) bedingt im Idealfall demnach eine syn- oder antiperiplanare Anordnung dieser O(1)-C(3)-N(1)-Ir(1)-Gruppe und somit in jedem Fall einen Torsionswinkel von 0°. Die beobachtete Verdrillung der O(1)-C(3)-N(1)-Ir(1)-Gruppe führt dementsprechend zu einer Verringerung des π -Hinbindungsanteils zwischen N(1) und Ir(1) wie er durch die größere Bindungslänge N(1)-Ir(1) = 201.3 pm zum Ausdruck kommt. Eine aufgrund des geringeren π -Hinbindungsanteils beobachtete Pyramidalisierung des Stickstoffligators wie bei Verbindung **27** (N(3)) tritt hingegen hier nicht auf (Winkelsumme N(1): $\Sigma=359.97^\circ$).

Mit Verbindung **29** konnte die erste 16-e⁻-Halbsandwich Verbindung von Ir(III) mit einem Dipeptid als Ligand synthetisiert werden. Ferner läßt sich zusammenfassend sagen, daß auch in Verbindung **29** das koordinativ nicht abgesättigte Iridium durch π -Hinbindungen der beiden Stickstoff-Ligatoren des Dipeptids stabilisiert wird. Ebenso wie bei den übrigen 16-e⁻-Ir(III)-Spezies resultiert auch hier die weinrote Farbe von **29** wohl aus einer Verkleinerung der Energiedifferenz zwischen t_{2g}^* (π^*) und e_g^* (σ^*) durch die π -Hinbindungs-Wechselwirkung (Abb. 36). Die Umsetzung von **29** mit einem Äquivalent Triphenylphosphan liefert wie bei **27** eine gelbe 18-e⁻-Spezies (³¹P-NMR: 8.05 ppm) (Abb. 41).

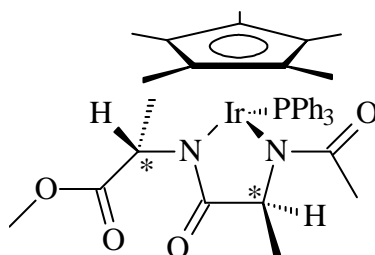


Abb. 41: Zu **29** analoge 18-e⁻-Spezies

2.4. Neue η^3 -Allylkomplexe von Rhodium mit α -Aminocarboxylaten als η^2 -N,O-Chelatliganden

2.4.1. Einführung

W. C. Zeise, ein dänischer Apotheker, isolierte 1830 mit $\text{Na}[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{Cl})_3]$ den ersten Übergangsmetall-Olefinkomplex^[2]. Später konnten Komplexe mit vier-, fünf-, sechs-, sieben-, und acht- π -Elektronensystemen beschrieben werden, z.B. $[(\text{Me}_4\text{C}_4)\text{NiCl}_2]_2$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$, $\text{C}_7\text{H}_7\text{VC}_5\text{H}_5$, $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ ^[152]. Die Koordination einer Allylgruppe als formaler 3-Elektronendonator gelang erstmals *Smidt* und *Hafner* in der Verbindung $[(\pi\text{-Allyl})\text{PdCl}]_2$ ^[153]. *Heck* und *Breslow* berichteten kurz darauf über den Komplex $\text{C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$ ^[154].

Der erste chlorverbrückte π -Allylkomplex mit Rhodium als Zentralmetall wurde von *J. Powell* und *B. L. Shaw* im Jahre 1966 beschrieben^[155]. Kurze Zeit später veröffentlichten beide Autoren eine optimierte Synthese dieser chlorverbrückten Spezies^[156]. Sie gingen dabei von $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ aus und setzten dieses mit Allylhalogeniden in wässrigem Methanol unter Zugabe von 5n KOH um. In einer oxidativen Hydrolyse-Reaktion bildete sich dann das gewünschte Produkt $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{RhCl}]_2$ in sehr guten Ausbeuten (>90%).

Genauere Untersuchungen dieser chlorverbrückten Spezies (NMR, IR, Röntgenstrukturanalyse) zeigten eine asymmetrische Koordination der Allylliganden an das Rh-Zentralmetall, so daß man formal davon ausgeht, daß die Koordination der Allylliganden am ehesten durch die Besetzung von jeweils zwei Koordinationsstellen zu beschreiben ist. Daraus resultiert formal eine verzerrt oktaedrische Koordination des Rh-Zentralmetalls. *M. Green* und *G. J. Parker* stellten im Jahre 1974 genauere NMR-spektroskopische Untersuchungen an einer Reihe von $[\text{Rh}(\text{allyl})_2\text{L}_2]^+$ -Kationen und Neutralkomplexen des Typs $[(\text{allyl})_2\text{Rh}(\text{L-L})]$ (mit L-L = Tropolonat und 2-, 3-, 4-Picolinat) an^[157], um die bis dahin bei isoelektronischen und isostrukturellen Ru-bis(allyl)-Komplexen vermutete Existenz dynamischer Prozesse (*syn-anti*- und *left-to-right-exchange*) der Allylliganden beweisen zu können. Nachdem *Green* und *Parker* bereits einen N,O-Chelat-Komplexe ($[(\text{allyl})_2\text{Rh}(2\text{-picolinat})]$) auf solche dynamischen Prozesse hin untersucht hatten, war es von besonderem Interesse, ob einfache α -Aminocarboxylat-N,O-Chelate dieselben Eigenschaften aufwiesen. Dazu wurden eine Reihe von $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Rh}(\text{AS})]$ -Komplexen (AS = Anion von Glycin, Alanin, Valin, Isoleucin, Prolin, Phenylalanin, Phenylglycin und Tyrosin) synthetisiert und auf ihr dynamisches Verhalten in Lösung hin untersucht.

2.4.1.1. Synthese der Verbindungen **30-37**

Die Synthesen der Verbindungen **30-37** (Abb. 42) verliefen identisch. Dazu wurde das chlorverbrückte Edukt $[(allyl)_2RhCl]_2$ in Dichlormethan gelöst und mit einer Suspension bzw. einer Lösung der Aminosäure in Methanol unter stöchiometrischem Basenzusatz (NaOMe) versetzt. Die Reinigung erfolgte, indem das entstandene Produkt in einem organischen Lösungsmittel (Dichlormethan, Aceton, Acetonitril) aufgenommen, vom unlöslichen Rückstand (NaCl) abgetrennt, die Lösung vollständig eingengt und die zurückbleibenden Feststoffe aus MeOH/Et₂O umkristallisiert wurden. Man erhielt hellgelb gefärbte Feststoffe, die gut in polaren organischen Lösungsmitteln und wenig in unpolaren Lösungsmitteln löslich sind. Alle dargestellten Verbindungen sind weitgehend oxidations- und hydrolysestabil.

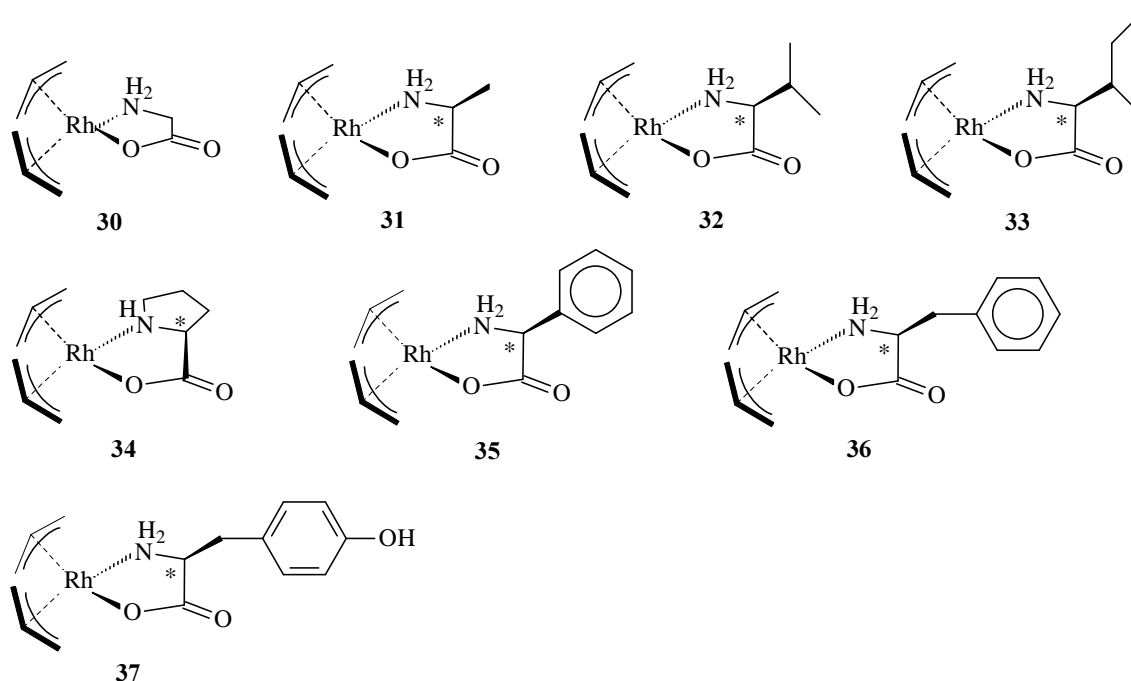


Abb. 42: Synthetisierte $(allyl)_2Rh-N,O$ -Komplexe

2.4.1.2. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **30-37**

IR-Spektroskopie

In den IR-Spektren der Verbindungen **30-37** lassen sich die für η^2-N,O -Chelate typischen Banden beobachten (Tab. 28). Hinzu kommen zwei Banden für die koordinierten Allylliganden (CH-Valenzschwingung und C=C-Valenzschwingung) (Tab. 28). Das Fehlen

jeglicher Rh-Cl-Schwingungsbanden im fernen IR zeigt die erfolgreiche Ausbildung des N,O-Chelatringes an.

Tab. 28: IR-Daten von Verb. **30-37**

Verb.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
30	3251 m	3157 w	3060 w	1689 w	1607 s
31	3252 s	3123 m	3077 w	1690 w	1624 s
32	3236 m	3143 m	3063 m	1689 w	1602 vs
33	3232 m	3134 m	3059 w	1689 w	1610 s
34	3349 m	3168 w	3044 w	1701 w	1610 s
35	3230 s	3130 m	3057 m	1698 w	1620 vs
36	3223 m	3137 m	3057 m	1689 w	1618 vs
37	3250 m	3169 m	3063 w	1699 w	1627 vs

NMR-Spektroskopie

Durch die asymmetrische Koordination der Allylliganden an das Rhodium (siehe Röntgenstrukturanalyse von **34**) können bei der Koordination des Aminosäureliganden an das $(\text{allyl})_2\text{Rh}$ -Fragment prinzipiell zwei Isomere gebildet werden (*Abb. 43*), die zu einem doppelten Signalsatz im Spektrum führen.

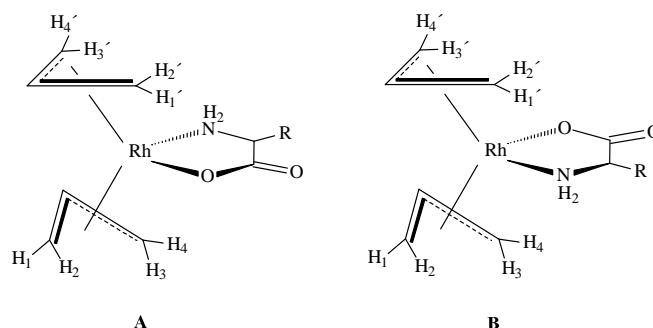


Abb. 43: Mögliche Isomere von **30-37**

^1H -NMR-Spektrum

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **30-37** sind geprägt von den Kopplungsmustern der koordinierten Allylliganden. Im ^1H -NMR-Spektrum von **30** (Abb. 44) und **34**, können 10 Signale für die Allylprotonen beobachtet werden. Dies entspricht der Anzahl die durch die chemische Nichtäquivalenz der Allylliganden zu erwarten ist. Eine Verdoppelung des Signalsatzes und damit die Bildung von Diastereomeren wird somit bei den Verbindungen **30** und **34** nicht beobachtet.

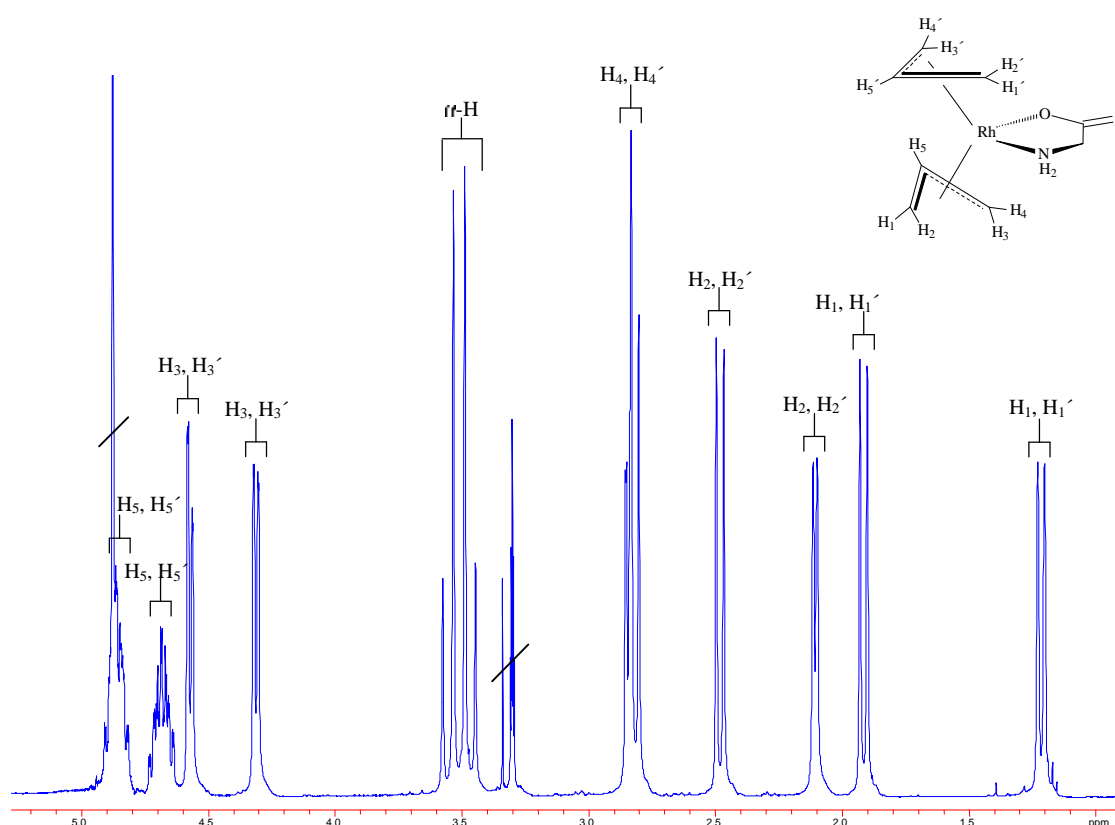


Abb. 44: ^1H -NMR-Spektrum von **30** in d_4 -Methanol bei RT

Bei den Synthesen der Verbindungen **31-33** und **35-37** hingegen werden beide Diastereomere gebildet, da in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dieser Verbindungen ein doppelter Signalsatz beobachtet wird. Beispielhaft soll hier das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **36** vorgestellt werden, um die ausgeprägten Kopplungen darstellen zu können (Abb. 45).

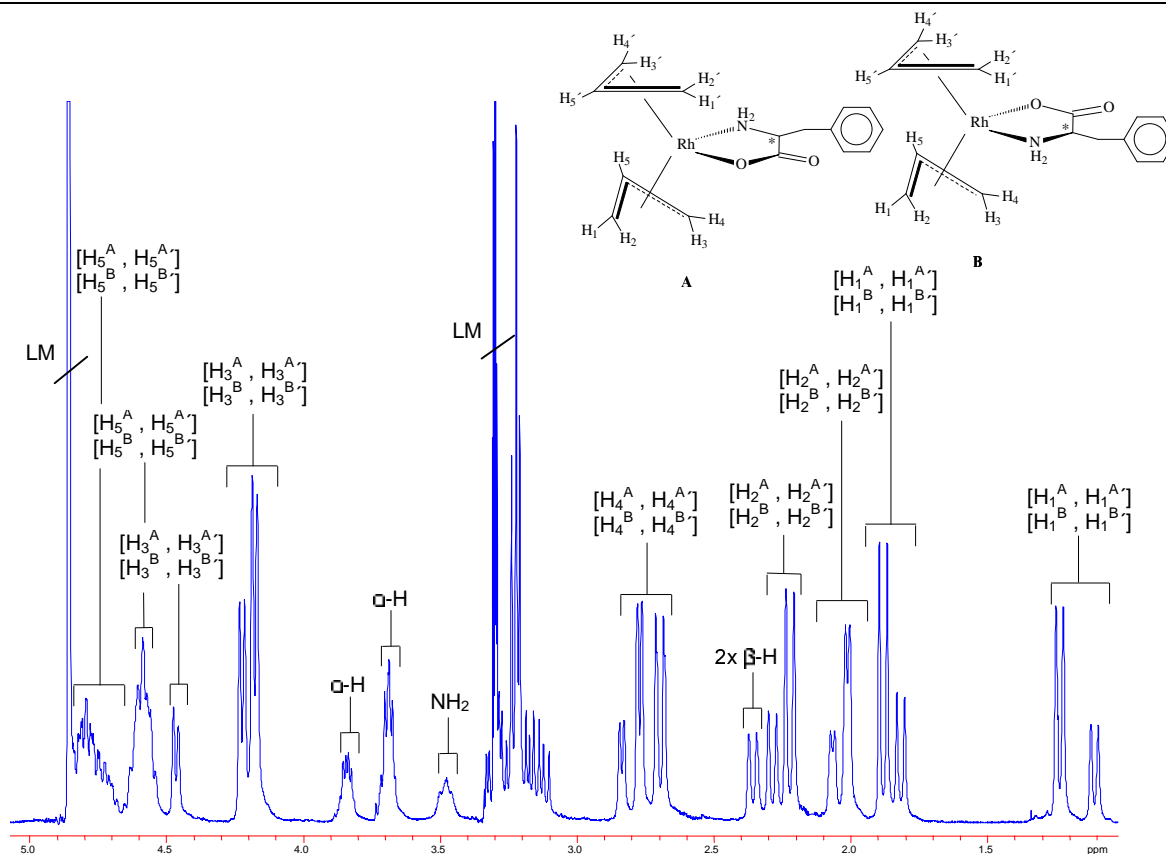


Abb. 45: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **36** in d_4 -Methanol bei RT

Die Zuordnung der Allylprotonen zu den Signalen im Spektrum kann aus der *Abbildung 60* entnommen werden. Sie sind für die Verbindungen **30-37** identisch. Interessant dabei ist die stärkere Tieffeldverschiebung der Signale der Protonen H_3 , H_3' , H_4 und H_4' gegenüber den anderen terminalen Allylprotonen H_1 , H_1' , H_2 und H_2' . Der Grund hierfür ist in der asymmetrischen Koordination der Allylliganden an das Rhodiumzentralmetall zu suchen. Die kürzere Rh-C-Bindung beruht auf einer verstärkten Übertragung von Elektronendichte auf das Rhodiumzentrum. Daraus resultiert eine verstärkte Entschirmung dieser Protonen und damit die beobachtete Tieffeldverschiebung.

Einen wichtigen Hinweis auf die Koordination der Aminosäureanionen an die $(\text{allyl})_2\text{Rh}$ -Fragmente liefert die Änderung der chem. Verschiebungen der α -H-Atome und soweit vorhanden der β - und γ -H-Atome im Vergleich zu den unkoordinierten Aminosäureanionen. Im Falle einer erfolgreichen Ausbildung des $\eta^2\text{-N,O}$ -Chelatringes ist für diese Protonen aufgrund der N,O-Koordination eine Entschirmung und somit eine Tieffeldverschiebung zu erwarten. Verbindungen **30-37** zeigen alle eine solche Tieffeldverschiebung (*Tab. 29*) und weisen damit zusammen mit ihren weiteren analytischen Daten ($^{13}\text{C-NMR}$, IR, EA, Röntgenstrukturanalyse) auf die gelungene Koordination der Aminosäureanionen an die metallorganischen Fragmente hin.

Tab. 29: ^1H -NMR-Daten in d_4 -Methanol (**30-34**, **36**), in d_2 -Dichlormethan (**35**) und in d_6 -DMSO (**37**) bei RT; Diastereomerensignale mit * gekennzeichnet

Verb.	$\alpha\text{-H}$ ($\Delta\delta$)	$\beta\text{-H}$ ($\Delta\delta$)	$\gamma\text{-H}$ ($\Delta\delta$)
30	3.50 (1)	-	-
31	3.67/3.51* (1)	1.47 (0.2)	-
32	3.44/3.30* (1)	2.17 (0.6)	1.10/1.09*/0.98/0.93* (0.3)
33	3.46/3.32* (1)	2.16 (0.6)	1.30 (0.2)
34	3.92 (1.1)	2.13 (1.2)	1.99 (0.9)
35	4.05/3.80* (1.1)	-	-
36	3.84/3.69* (1.2)	2.36 (1)	-
37	3.65/3.46* (1)	2.87 (0.7)	-

$\Delta\delta$ = Differenz der chem. Versh. zw. N,O-Chelat und unkoordin. Aminosäureanion

 ^{13}C -NMR-Spektrum

Wie bereits erwähnt, sind die ^{13}C -NMR-Spektren von großer Bedeutung für die Beantwortung der Frage nach der gelungenen Koordination des Aminosäureanions an das metallorganische Fragment und der Diastereomerenbildung. Denn einerseits bieten sie aufgrund der routinemäßig durchgeführten ^1H -Entkopplung Spektren ohne große Kopplungsmuster und andererseits sind die Unterschiede in den chem. Verschiebungen des koordinierten bzw. des unkoordinierten Aminosäureanions dort besonders gut zu detektieren.

In den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **30-37** können in allen Fällen deutliche Verschiebungen der C-Resonanzen zu tiefem Feld für die $\alpha\text{-C}$ -Atome und die Carboxylatgruppe im Vergleich zu den nichtkoordinierten Aminosäureanionen beobachtet werden (Tab. 30). Im Einklang mit den IR- und ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen zeigt dies die erfolgreiche Ausbildung des $\eta^2\text{-N,O}$ -Chelatsystems. Bei der Frage nach der Diastereomerenbildung bestätigen die ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **30-37** die bereits in den ^1H -NMR-Spektren gemachten Beobachtungen. So tritt bei Verbindung **30** und **34** nur ein einfacher Signalsatz und damit nur ein Diastereomeres, bei den Verbindungen **31-33** und **35-37** jedoch ein doppelter Signalsatz und damit beide möglichen Diastereomere (Abb. 43) im Spektrum auf. Wie man der Tab. 30 und Tab. 31 entnimmt, kann anhand der Signale der Carboxylatgruppen und der Allylkohlenstoffatome der Allyliganden die Diastereomerenbildung mit größerer Sicherheit beobachtet werden, als dies alleine mit den Signalen der $\alpha\text{-C}$ -Atome möglich wäre. Diese zeigen aufgrund zufälliger Isochronie in einigen Fällen (**32**, **33** und **35**) nur ein Signal, obwohl beide Diastereomere definitiv gebildet wurden.

Dies ist aus ihren ^1H -NMR-Spektren, zusammen mit der Tatsache, dass ihre ^{13}C -NMR-Spektren bis auf das Signal des α -C-Atoms für alle anderen Kohlenstoffresonanzen einen doppelten Signalsatz zeigen, eindeutig ersichtlich. Interessant ist der geringe Unterschied in den chem. Verschiebungen der Signale der koordinierten Carboxylatgruppen zwischen den Diastereomeren (Tab. 30). Berücksichtigt man aber, daß an das Rhodiumzentralmetall zwei gleiche Allylliganden koordiniert sind, so wird verständlich, daß die chem. Umgebung des Carboxylatkohlenstoffatoms nicht stark zwischen den beiden Diastereomeren variiert und somit keine große Änderung der chem. Verschiebung zu erwarten ist.

Wie in den ^1H -NMR-Spektren, so zeigt sich auch in den ^{13}C -NMR-Spektren die asymmetrische Koordination der Allylliganden an das zentrale Rhodiumatom. So ist auch hier die größere Tieffeldverschiebung zweier terminaler C-Atome der Allylliganden, gegenüber den beiden anderen terminalen C's, auf die geringere Rh-C-Bindungslänge entsprechend einer verstärkten Entschirmung dieser C-Atome zurückzuführen (Tab. 31).

Tab. 30: ^{13}C -NMR-Daten in d_4 -Methanol (**30-34, 36**), in d_2 -Dichlormethan (**35**) und in d_6 -DMSO (**37**) bei RT; Diastereomerensignale mit * gekennzeichnet

Verb.	α -C ($\Delta(\delta)$)	COO ($\Delta(\delta)$)
30	46.7 (8)	181.9 (11)
31	54.7/53.1* (10)	183.9/183.2* (11)
32	61.9 (14)	183.1/182.4* (12)
33	62.0 (11)	182.9/182.4* (11)
34	64.0 (14)	183.4 (12)
35	61.7 (12)	178.7/178.2* (9)
36	58.2/57.8* (9)	182.3/181.7* (10)
37	60.9/59.0* (10)	179.9/179.4* (9)

$\Delta(\delta)$ = Differenz der chem. Versch. zw. N,O-Chelat und unkoord. Aminosäureanion

Tab. 31: ^{13}C -NMR-Daten in d_4 -Methanol (**30-34, 36**), in d_2 -Dichlormethan (**35**) und in d_6 -DMSO (**37**) bei RT; Diastereomerensignale mit * gekennzeichnet

Verb.	Allyl-C _{terminal}	Allyl-C _{terminal}
30	43.9/34.5	67.9/64.8
31	44.1/43.4*/34.7/34.2*	67.7/66.8*/64.9/63.8*
32	44.3/43.2*/35.1/34.4*	68.9/66.6*/65.3/64.0*
33	44.4/43.4*/35.0/34.3*	68.7/66.5*/65.2/64.0*
34	42.2/34.6	70.7/62.9
35	45.3/44.6*/35.6/35.0*	68.5/68.2*/66.0/64.3*
36	44.3/43.7*/34.7/34.2*	68.4/66.8*/65.5/64.2*
37	44.7/44.2*/35.2/34.8*	68.2/66.5*/63.9/62.8*

Massenspektroskopie

Neben den IR- und NMR-Spektren wurde von den Verbindung **35** und **37** auch Massenspektren erstellt. Dabei konnte nur wenige Peaks detektiert werden. Neben den Molekülpeaks der Verbindungen konnten Fragmentpeaks, die durch die Abspaltung des Aminosäure- und eines der beiden Allylliganden entstanden sind, beobachtet werden (*Tab. 32*).

Tab. 32: Massenpeaks von Verb. **35** und **37**

Verb.	[M+H]	[M-allyl]	[M-(AS-Ligand)]
35	336 (100%)	-	185 (70%)
37	366 (25%)	325 (52%)	185 (30%)

Röntgenstrukturanalyse

Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung von **34** in Dichlormethan, wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.

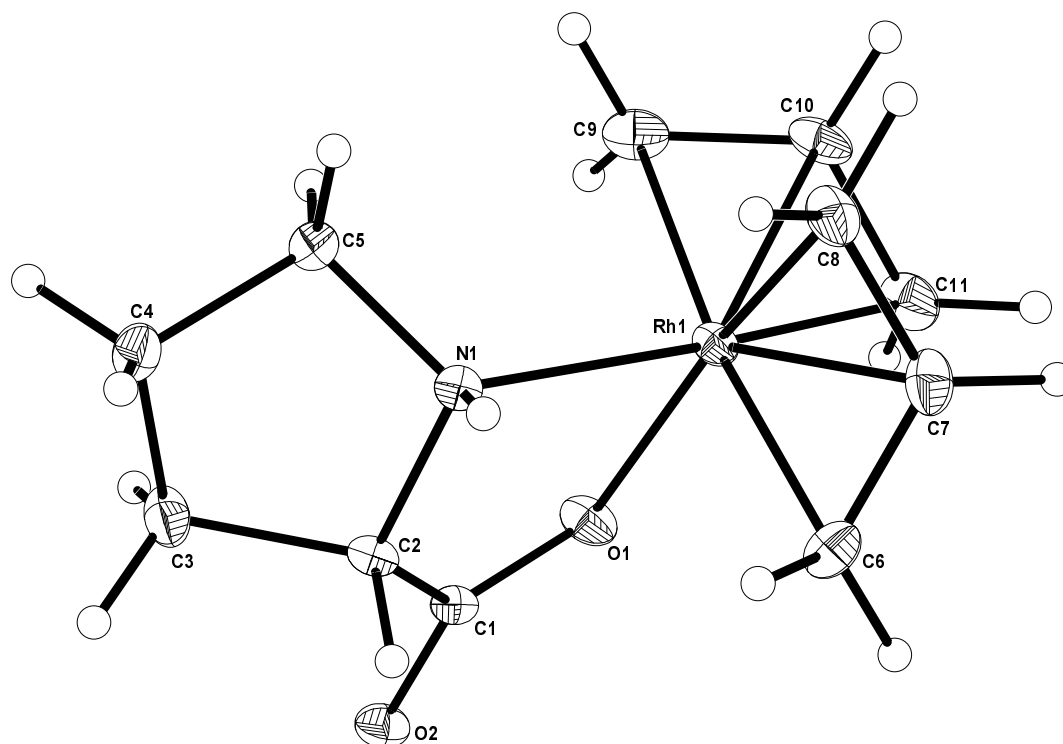


Abb. 46: Molekülstruktur von **34** im Kristall, Schwingungsellipsoide der Schweratome entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit

Tab. 33: Ausgewählte Bindungslängen [pm] sowie Bindungswinkel [°] von **34**

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Rh(1)-N(1)	215.5(2)	N(1)-Rh(1)-O(1)	79.40(8)
Rh(1)-O(1)	213.7(2)	Rh(1)-N(1)-C(2)	108.8(2)
Rh(1)-C(6)	221.2(3)	Rh(1)-N(1)-C(5)	131.4(2)
Rh(1)-C(7)	212.2(3)	Rh(1)-O(1)-C(1)	115.8(2)
Rh(1)-C(8)	212.0(3)	C(2)-N(1)-C(5)	106.0(2)
Rh(1)-C(9)	220.8(3)	C(6)-C(7)-C(8)	119.2(3)
Rh(1)-C(10)	214.3(3)	C(9)-C(10)-C(11)	119.3(3)
Rh(1)-C(11)	213.6(3)		
N(1)-C(2)	150.4(4)		
C(1)-C(2)	152.8(4)		
C(1)-O(1)	126.9(3)		
C(1)-O(2)	124.1(3)		
C(6)-C(7)	140.4(5)		
C(7)-C(8)	142.0(5)		
C(9)-C(10)	140.8(5)		
C(10)-C(11)	142.4(5)		

Wie bereits beschrieben, sind die Allylliganden asymmetrisch an das Rhodiumatom koordiniert. So ergeben sich für beide Allylliganden jeweils zwei kürzere Rh-C-Bindungen (Rh(1)-C(7) = 212.2(3) pm, Rh(1)-C(8) = 212.0(3) und Rh(1)-C(10) = 214.3(2), Rh(1)-C(11) = 213.6(3)) und je eine längere Rh-C-Bindung (Rh(1)-C(6) = 221.2(3) pm und Rh(1)-C(9) = 220.8(3)). Die Folge dieser Asymmetrie ist auch eine Asymmetrie in den C-C-Atomabständen innerhalb der Allylliganden. So liegt die Bindungslänge zwischen C(6) und C(7) wie der Abstand zwischen C(9) und C(10) bei ca. 140 pm. Wogegen die Bindung C(7)-C(8) genau wie die Bindung C(10)-C(11) etwa 142 pm entspricht. Damit stellen sich die Bindungsverhältnisse folgendermaßen dar. Ist die Bindungsordnung zwischen den Allyl-C-Atomen und dem Rhodiumatom hoch (kleine Bindungslänge), so verringert sich im gleichen Maße dazu die Bindungsordnung zwischen diesen Allyl-C-Atomen (Atomabstand groß). Im Gegensatz dazu, wie man bei C(6)-Rh(1), C(9)-Rh(1) bzw. bei C(6)-C(7) und C(9)-C(10) beobachten kann, führt eine geringe Bindungsordnung (großer Atomabstand) zwischen Allyl-C-Atom und Zentralmetall zu einer hohen Bindungsordnung (kleine Bindungslänge) zwischen den benachbarten Allyl-C-Atomen. Sehr schön sind auch die unterschiedlichen *trans*-Einflüsse der Ligatoren zu beobachten. Vergleicht man die beiden kürzeren Rh-C-Bindungen des einen Allylliganden (ca. 212 pm) mit den beiden kürzeren Rh-C-Abständen des zweiten Allylliganden (ca. 214 pm), so läßt sich dabei ein geringer Unterschied feststellen. Dieser Unterschied läßt sich wie folgt erklären. Aufgrund des starken *trans*-Einflusses des koordinierten Stickstoffs kommt es zu einer Vergrößerung der Bindungslänge der quasi *trans*-ständigen Allyl-C-Atome C(10) und C(11) zum Zentralmetall. Gleichermäßen aber zeigt der für eine N-Rh-Bindung relativ große Abstand (i.a. 213 pm^{[146][158]}) von ca. 216 pm aber auch, daß der Allylligand seinerseits einen starken *trans*-Einfluß auf den koordinierten Stickstoff ausübt. Der *trans*-Einfluß des Allylliganden ist aber verglichen mit dem des koordinierten Sauerstoffs O(1) größer, so daß sich eine Bindungsverkürzung zwischen den beiden quasi zu O(1) *trans*-ständigen Allyl-C-Atomen (C(7), C(8)) und dem Zentralmetall ergibt. Dieser starke *trans*-Einfluß des Allylliganden bewirkt jedoch ebenfalls einen relativ großen Atomabstand Rh(1)-O(1) von ca. 214 pm, vergleichbare Verbindungen zeigen hier Abstände von etwa 209 pm^[159]. Während also aufgrund des starken *trans*-Einflusses des N-Ligators die dazu *trans* angeordneten Rh-C-Bindungen länger werden, verkürzen sich die entsprechenden Rh-C-Bindungen des anderen Allylliganden durch dessen größeren *trans*-Einflusses im Vergleich zum O-Ligand.

Die Bindungswinkel der Allylliganden liegen mit ca. 119° dort, wo man sie für einen sp²-hybridisierten mittleren Kohlenstoff (C(7) und C(10)) erwarten würde. Ebenfalls im Bereich bekannter Verbindungen liegt der N(1)-Rh(1)-O(1)-Winkel von ca. 80°.

2.4.1.3. Untersuchung des dynamischen Verhaltens in Lösung

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel bereits erwähnt, führten *Green* und *Parker* sehr genaue NMR-spektroskopische Untersuchungen durch, die zur Aufklärung der bei $(\text{allyl})_2\text{ML}_2$ -Verbindungen ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) beobachteten dynamischen Prozesse führten^[157]. Im Falle der N,O-Chelatkomplexe gibt es dabei drei mögliche Prozesse, die zur Isochronie aller terminalen H-Atome der Allylliganden führen können. Diese sollen nun kurz vorgestellt werden.

Zu den folgenden Abbildungen:

Wie man den Röntgenstrukturanalysen von Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{allyl})_2\text{L}_2]^+$ ^[157] und von Verbindung **34** (s. oben) entnehmen kann, sind die Allylliganden nicht symmetrisch an das Rhodium gebunden, sondern es existieren pro Allylligand zwei Bindungen mit einem kürzeren Rh-C-Abstand und eine Bindung mit einem etwas längerem. Daraus resultiert innerhalb des Allylliganden eine C-C-Bindung mit einer höheren Bindungsordnung (BO) (C-C-Abstand ist kleiner) und eine mit einer niedrigeren BO (C-C-Abstand ist größer), wobei jene zwei C-Atome, die eine kürzere Bindung zum Rh-Atom aufweisen, untereinander schwächer gebunden sind (geringere BO → größere C-C-Bindungslänge), und jenes mit der längeren Rh-C-Bindung eine höhere BO (kleinere Bindungslänge) mit seinem benachbarten C-Atom aufweist. Um diesen Umständen Rechnung zu tragen, wurden die kürzeren Bindungen der C-Atome innerhalb der Allylliganden in den Abbildungen fett gedruckt, während jene Bindungen mit geringerer BO und damit längeren Bindungen gestrichelt dargestellt sind.

Der *N-O*-Austausch:

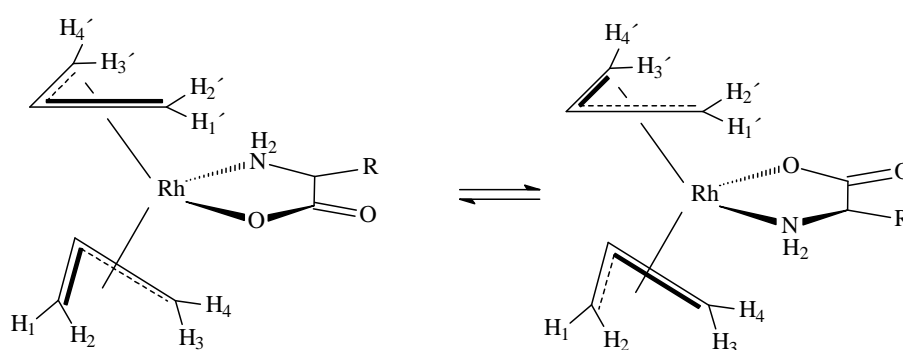


Abb. 47: N-O-Austausch; 1 4', 2 3', 3 2', 4 1'

Zu beachten beim *N-O*-Austausch ist die Tatsache, daß sich die Bindungsasymmetrie innerhalb der Allylliganden umkehrt und damit der *N-O*-Austausch immer begleitet wird von einem *left-to-right*-Austausch (siehe unten). Nur durch die Umkehr der Bindungsasymmetrie

jedoch erhalten die entsprechenden Protonen der beiden Allylliganden die gleiche chem. Umgebung, was sie damit chem. Äquivalent macht. Ändert sich die Bindungsasymmetrie nicht, so entstehen Isomere die eine Verdoppelung des Signalsatzes im NMR-Spektrum bewirken.

Der *left-to-right*-Austausch:

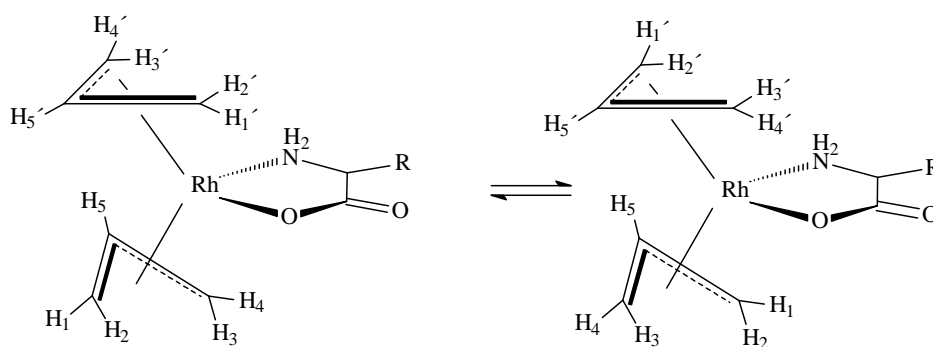


Abb. 48: *left-to-right*-Austausch; 1 4, 2 3, 1' 4', 2' 3'

Wie aus *Abb. 48* ersichtlich, tauschen beim *left-to-right*-Austausch die Protonen an den Enden der Allylliganden die Plätze. Dabei verändert sich aber die Stellung der einzelnen Protonen in Bezug zum Proton am mittleren C-Atom (in *Abb. 48* H₅ bzw. H₅') des Allylliganden nicht. Dies bedeutet, ein vorher zum mittleren Proton *syn* stehendes Proton (z.B. H₁) steht nach dem Platzwechsel ebenfalls wieder *syn* dazu. Der Mechanismus des *left-to-right*-Austausches ist wie *Green* und *Parker*^[157] eindrucksvoll nachweisen konnten, eine komplette *Berry-Pseudorotation* eines trigonal-bipyramidalen Isomers, welches durch Abdissoziation eines Chelat-Ligators oder einer π - σ -Umlagerung eines der beiden Allylliganden entsteht. Dem Schwerpunkt der Rotation entspricht der noch an das Rhodium koordinierte Ligand des Chelatliganden oder dem σ -gebundenen C-Atom des in η^1 -Koordination übergegangenen Allylliganden. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, diesen Austausch auch mit Hilfe einer *Turnstile-Rotation* zu erklären. Aber quantenmechanischen Rechnungen haben gezeigt, daß hier der *Berry-Pseudorotations*-Prozess energetisch gegenüber dem *Turnstile-Rotations*-Prozess begünstigt ist^{[160][161]}.

Der *syn-anti*-Austausch

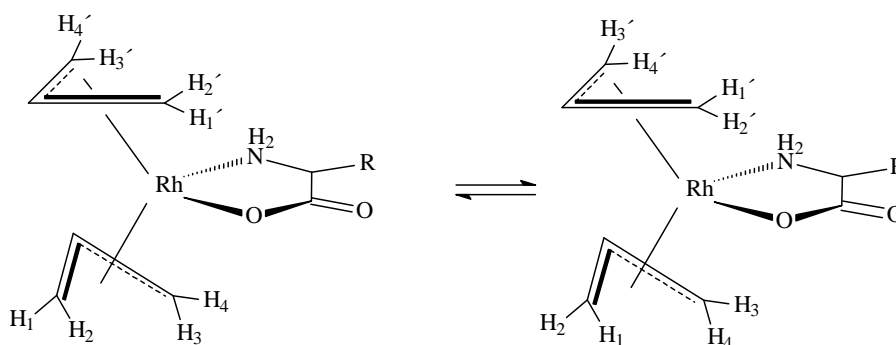


Abb. 49: *syn-anti*-Austausch; 1 2, 3 4, 1' 2', 3' 4'

Der *syn-anti*-Austausch erfolgt durch eine π - σ - π -Umlagerung der Allylliganden (Abb. 50), bei der der Ligand von einer η^3 -Koordinationsform in eine η^1 -Koordinationsform übergeht und anschließend eine Rotation um die entstandene C-Rh- σ -Bindung ausführt, bevor er wieder zu seiner η^3 -Koordinationsform zurückkehrt. In der σ -gebundenen Form ist die Allylgruppe um die C-C- und die Rh-C-Achse frei drehbar (Abb. 50), so daß *syn*- und *anti*-Protonen ihre Plätze tauschen können.

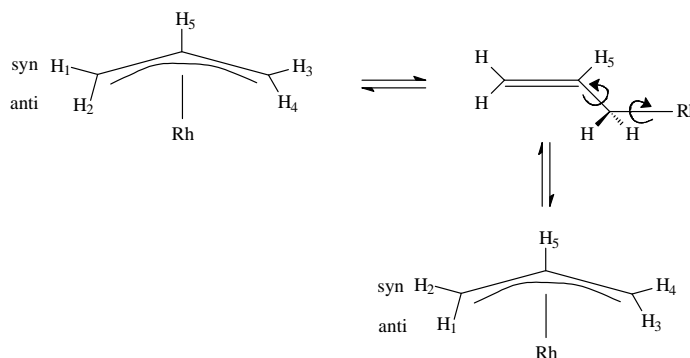


Abb. 50: π - σ - π -Umlagerung mit resultierendem *syn-anti*-Austausch

Eine Überlagerung dieser drei Austauschmöglichkeiten führt zur Beobachtung, daß alle terminalen Protonen beider Allylliganden die gleiche chem. Verschiebung aufweisen (AX_4 -Spinsystem). Dies ist natürlich nur dann der Fall, wenn alle diese Prozesse sehr rasch auf der NMR-Zeitskala ablaufen.

2.4.1.3.1. Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen **30-37** hinsichtlich deren dynamischen Verhaltens in Lösung

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stellten sich schwieriger dar als angenommen. Aufgrund geringer thermischer Stabilität der untersuchten Verbindungen in Lösung konnten nur von Verbindung **30** und **31** NMR-Spektren bei höherer Meßtemperatur aufgenommen werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen nun vorgestellt werden.

Wie bereits beschrieben, gibt es bei diesen [Bis(allyl)Rh(η^2 -N,O-Chelat)]-Verbindungen drei dynamische Prozesse (*N-O*-Austausch, *left-to-right*-Austausch, *syn-anti*-Austausch), die die Isochronie der terminalen Protonen der Allylliganden bewirken können. Bereits bei RT sind diese Prozesse in Verbindung **30** aber so langsam, daß im ^1H -NMR-Spektrum keinerlei Linienverbreiterung aufgrund solcher dynamischer Prozesse beobachtet werden kann. Erwärmt man nun die NMR-Lösung, so ergibt sich bei 65°C folgendes Bild (*Abb. 51*). Im Vergleich zum ^1H -NMR-Spektrum bei RT zeigt das Spektrum bei 65°C (*Abb. 51*) nur mehr fünf statt zehn Signalgruppen für die Allylprotonen. Im Einklang mit den Untersuchungen von *Green* und *Parker* ist dies auf einen reinen raschen *N-O*-Austausch zurückzuführen, denn wie *Green* und *Parker* feststellten, ist die Rate des *left-to-right*- bzw. des *syn-anti*-Austausches in diesen N,O-Chelat-Komplexen wesentlich geringer als die des *N-O*-Austauschprozesses^[157]. Wie man dem ^1H -NMR-Spektrum entnehmen kann, so verbreitert sich ebenfalls das Signal für die α -H-Atome. Wo bei RT ein pseudo Quartett zu beobachten ist, tritt bei 65°C nur ein sehr breites ($h_{1/2} = \text{ca. } 50 \text{ Hz}$) Dublett im Spektrum auf. Auch dies ist ein Hinweis auf den stattfindenden *N-O*-Austausch. Ein zusätzlich stattfindender *left-to-right*- oder ein *syn-anti*-Austausch wie ihn *Green* und *Parker* bei einigen ihrer untersuchten Verbindungen fanden^[157] würde zu einer weiteren Reduzierung der Anzahl der beobachteten Signalgruppen auf nunmehr drei führen (Bildung eines AM_2X_2 -Spinsystems). Dies konnte aber im Falle der Verbindung **30** nicht beobachtet werden, da sich diese bereits vor Erreichen der dazu notwendigen Temperatur zersetzte.

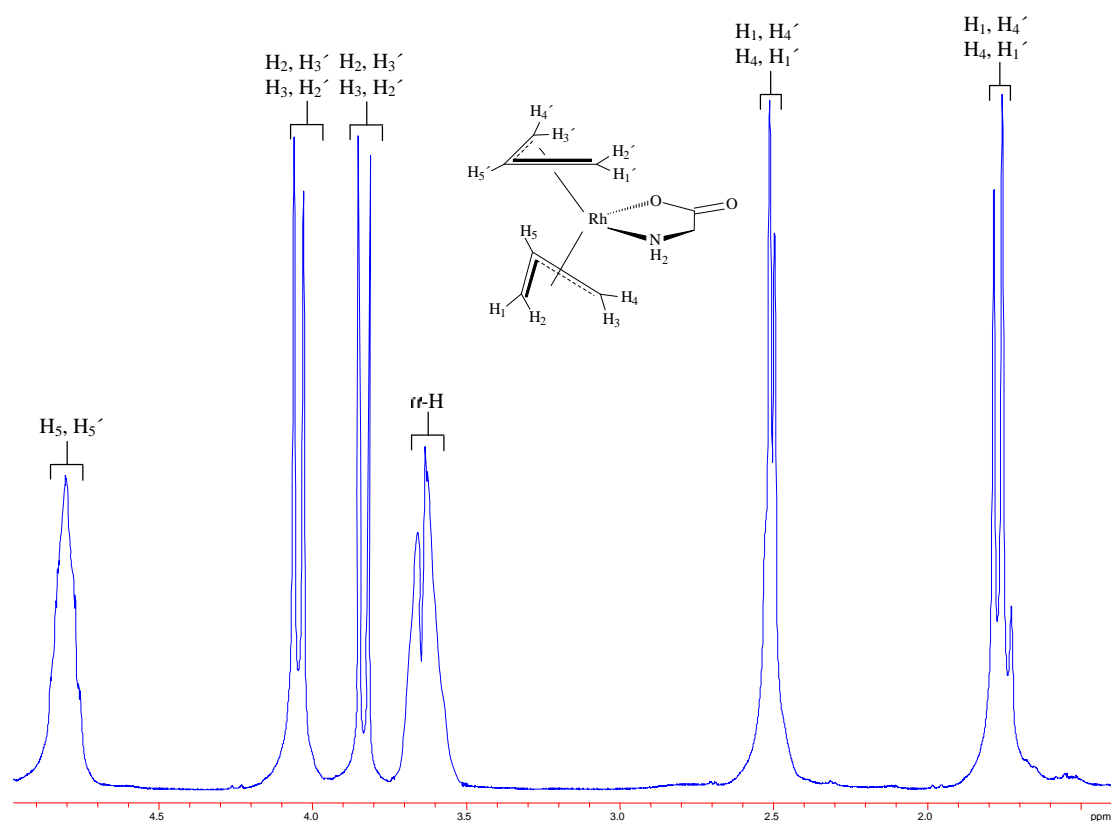


Abb. 51: ^1H -NMR-Spektrum (270MHz) von **30** in d_6 -Benzol bei 65°C

Auch bei Verbindung **31** wurde versucht, ein Hochtemperatur- ^1H -NMR-Spektrum zu erstellen, um das bei RT statische NMR-Spektrum mit einem Spektrum mit dynamischen Austauschprozessen vergleichen zu können. Einen Ausschnitt dieses Spektrums bei 55°C zeigt Abb. 52, äquivalente Signalgruppen wurden dabei mit den gleichen Buchstaben versehen. Wie man erkennt, zeigen fast alle Signale eine Linienverbreiterung. Ein Zusammenfallen von Signalgruppen wie bei Verbindung **30** konnte hier, wohl aufgrund der relativ niedrigen Meßtemperatur von 55°C , nicht beobachtet werden. Bevor eine Überlagerung stattfinden konnte, kam es zur Zersetzung der Substanz. Auffallend ist jedoch, während bei RT die Methylprotonen der beiden Diastereomere aufgrund zufälliger Isochronie nur ein Dublett zeigen, ändert sich dies bei 55°C . Dort treten, wie man es eigentlich schon bei RT erwartet hätte, zwei Dubletts im Spektrum auf, jeweils eines für die Methylprotonen der beiden Diastereomere.

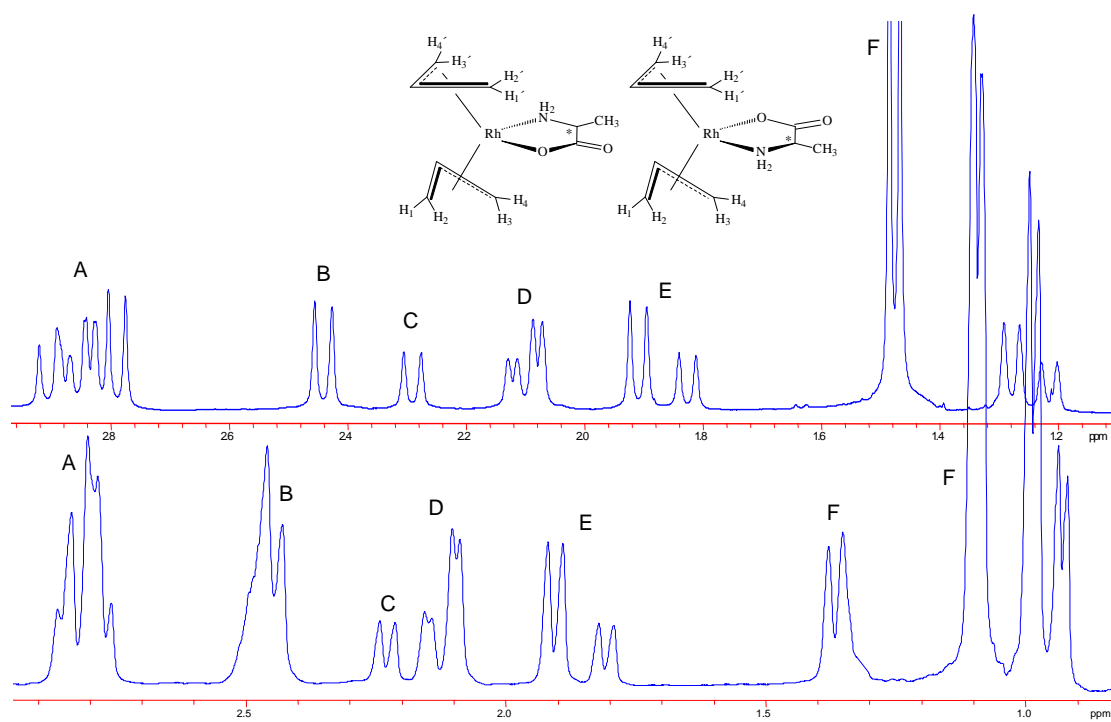


Abb. 52: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (270 MHz) von **31** in d_6 -Benzol; oben: RT unten: $+55^\circ\text{C}$

Es scheint, daß die dynamischen Prozesse die zufällige Isochronie dieser Signale aufheben.

2.5. Metallorganische Halbsandwich-Komplexe der Metalle Ruthenium, Rhodium und Iridium als N,O-Schutzgruppen der basischen Aminosäure L-Lysin

2.5.1. Einführung

Platin(II)- und Palladium(II)-Ionen sind weiche Lewis-Säuren und bilden dementsprechend mit weichen Lewis-Basen wie z.B. N-Ligatoren stabile Bindungen aus. Schon sehr früh (1972) wurden deshalb in unserem Arbeitskreis Pt(II) und Pd(II)-Komplexfragmente als wirksame Aminoschutzgruppen verwendet. So konnten z.B. Veresterungen, Amid-, Peptid- oder Säurechloridbildung an der Carboxylgruppe von N-koordinierten Aminosäuren durchgeführt werden^{[162][163][164][165][166]}. Von besonderem Interesse jedoch ist die Fähigkeit der Übergangsmetalle, mit α -Aminocarboxylaten N,O-Chelate zu bilden und damit sowohl die α -Amino- als auch die α -Carboxylatgruppe vor weiteren Reaktionen zu schützen. *Altman* et al.^[167] konnte zeigen, daß 2,4-Diaminobuttersäure, L-Ornithin und L-Lysin mit K_2PtCl_4 zu N,O-Chelatkomplexen mit unkoordinierter Seitenkettenaminofunktion reagieren, die sich als antitumoraktiv erwiesen^[168]. N,O-Kupfer(II)-Chelate von Lysin^[169] sowie von Glutamin- oder Asparaginsäure^[170] wurden ebenfalls als Schutzgruppen für die α -Amino- bzw. α -Carboxylgruppe zur Funktionalisierung der ϵ -NH₂- bzw. ϵ -COOH-Gruppe genutzt. Die Koordination der ϵ -Aminogruppe von Lysin an Cu(II) in Lysin-haltigen Dipeptiden wurde röntgenographisch nachgewiesen^[171]. An die ϵ -NH₂-Gruppe der Chelate Cu(Ornithinat)₂ und Cu(Lysin)₂ läßt sich auch Pd²⁺ und Pt²⁺ koordinieren. So führt die Umsetzung dieser Chelatkomplexe mit Na₂PdCl₄ bzw. K₂PtCl₄ in wässriger Lösung und in Gegenwart von NEt₃ zu den schwerlöslichen, vermutlich kettenförmigen Koordinationspolymeren der Zusammensetzung [Cu(Ornithinat)₂MCl₂]_n · H₂O bzw. [Cu(Lysin)₂MCl₂]_n · H₂O (M = Pd, Pt)^[172]. *Bailar* et al. konnten nach N,O-Koordination von Lysin an Cu(II) durch Umsetzung mit Terephthaloyl- bzw. Isophthaloyldichlorid polymere Amide mit einem Cu-N,O-Chelat in der Polymerkette erzeugen und aus diesen durch Dekomplexierung das entsprechend verbrückte Bis(lysin)amid freisetzen^[173]. Auch in unserem Arbeitskreis wurden Cu(II)-Ionen als N,O-Schutzgruppen in Bichelatkomplexen von basischen α -Aminocarboxylaten eingesetzt und Reaktionen an deren funktionalem N-Terminus durchgeführt^[174]. Die Dekomplexierung erfolgte mit Hilfe von H₂S.

Halbsandwichverbindungen wurden erst wesentlich später als potentielle Schutzgruppen entdeckt. Ein bedeutendes Beispiel dabei ist die in unserem Arbeitskreis von *Beck* und *Krämer* im Jahre 1991 entwickelte gezielte Peptidsynthese aus α -Aminosäureester an Halbsandwichkomplexen der Metalle Rhodium und Iridium^[175]. In Fortführung dieser

Arbeiten wurden Halbsandwichkomplexe auf ihre Fähigkeit hin untersucht, als potentielle Schutzgruppen für die Carboxylat- und die α -Aminogruppe, im Falle der basischen Aminosäure L-Lysin, zu dienen.

2.5.1.1. Synthese der Verbindungen **38-43**

Wie das Pyridylalanin so besitzt auch das Lysin neben der Carboxylgruppe zwei basische Stickstoffatome und dadurch drei koordinativ aktive Donoratome. L-Lysin könnte damit als dreizähliger Ligand fungieren. Ebenso wie bei der Synthese der Pyridyl-Aminosäure-Komplexe aus 2.2.1.1 sollte dies hier aber ebenfalls möglichst vollständig verhindert werden. Stellt man für das Lysin die gleichen Überlegungen wie für das Pyridylalanin an, so kommt man zum Ergebnis, daß die Synthese entsprechender η^2 -N,O-Chelat-Komplexe im Falle des Lysins rascher und vollständiger erfolgen sollte als dies beim Pyridylalanin beobachtet wurde. Denn einerseits sollte wie im Falle des Pyridylalanins, die Ausbildung des energetisch günstigen fünfgliedrigen Chelatringes die Bildung des η^2 -N,O-Produktes begünstigen (Chelat-Effekt). Aber andererseits liegt das Gleichgewicht zwischen der Form **A** und **B** (Abb. 53), im Gegensatz zum Pyridylalanin (Abb. 18), auf der Seite von **B**, wie der Blick auf die pK_a -Werte^[176] der beiden Aminogruppen eindeutig zeigt.

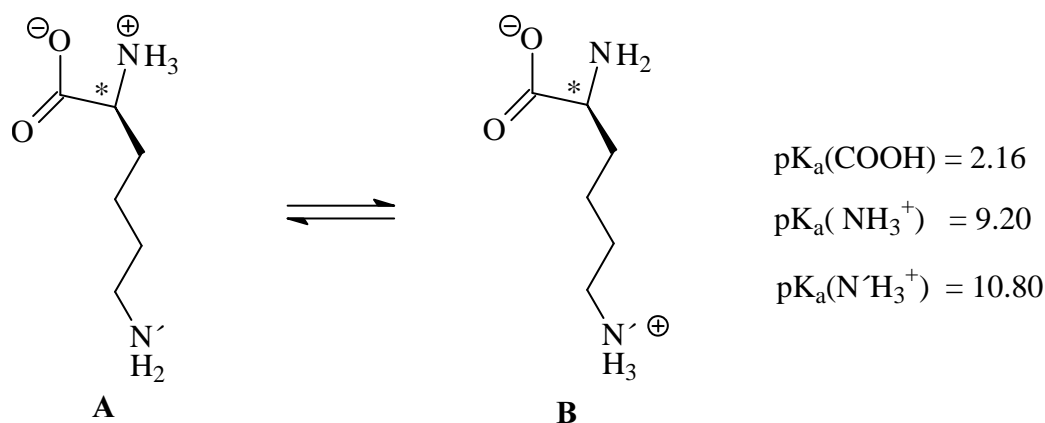


Abb. 53: Mögliche Betaine von L-Lysin

Aufgrund dieser Überlegungen erfolgten die Synthesen der Halbsandwich-Lysin-Komplexe **38-43** analog der Synthesen der Pyridylalaninkomplexe. Die Umsetzungen wurden demnach bei -78°C durchgeführt und die entstandenen Reaktionslösungen innerhalb von ca. 20h auf RT erwärmt. Man erhielt, im Falle der Iridium(III)-Verbindungen gelbe, im Falle der Ruthenium(II)-Komplexe gelb bis orange und bei der Rhodium(III)-Verbindung hellorange

gefärbte, oxidations- und hydrolyse stabile Feststoffe, die gut in polaren Lösungsmitteln wie Methanol, THF, Dichlormethan, Acetonitril und schlecht in unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether, Hexan, Pentan löslich sind. Dieser Umstand wurde zur Reinigung der Verbindungen **38-43** durch Umkristallisation genutzt. Eine weitere Reinigung, insbesondere eine säulenchromatographische Reinigung, war in keinem Fall erforderlich. Wie im Falle der Pyridyl-Aminosäure-Komplexe sind auch hier die Ausbeuten durch den selbst-inhibierenden Effekt der Reaktion nicht besonders hoch (60-70%). Sie liegen jedoch höher als dies bei den Synthesen der Pyridyl-Alanin-Komplexe zu beobachten war. Die Charakterisierung der Verbindungen **38-43** folgt den gleichen Überlegungen, wie sie bereits im Falle der *R*-3-(3-Pyridyl)alanin- und *R*-3-(2-Pyridyl)alanin-Verbindungen **16-22** (S. 44/45) angestellt wurden. So wurden u.a. auch bei den Verbindungen **38-43** Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Sie lagen zwischen 58 und $61 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$, was sehr deutlich den ionischen Charakter der synthetisierten Verbindungen belegt.

Vor der Synthese der Halbsandwich-Lysin-Verbindungen, sollte zunächst überprüft werden, ob das oben angesprochene Syntheseprinzip tatsächlich in der Praxis den erwünschten Erfolg bringt. Dazu wurden die chlorverbrückten Edukte $[(ppy)_2IrCl]_2$ und $[(allyl)_2RhCl]_2$ mit Lysin bei -78°C umgesetzt (Abb. 54, Abb. 55) und die entstandenen Produkte charakterisiert.

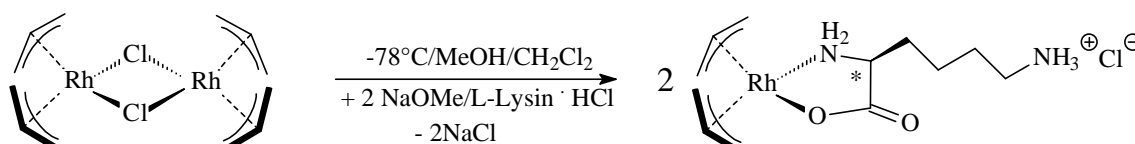


Abb. 54: Darstellung von **38**

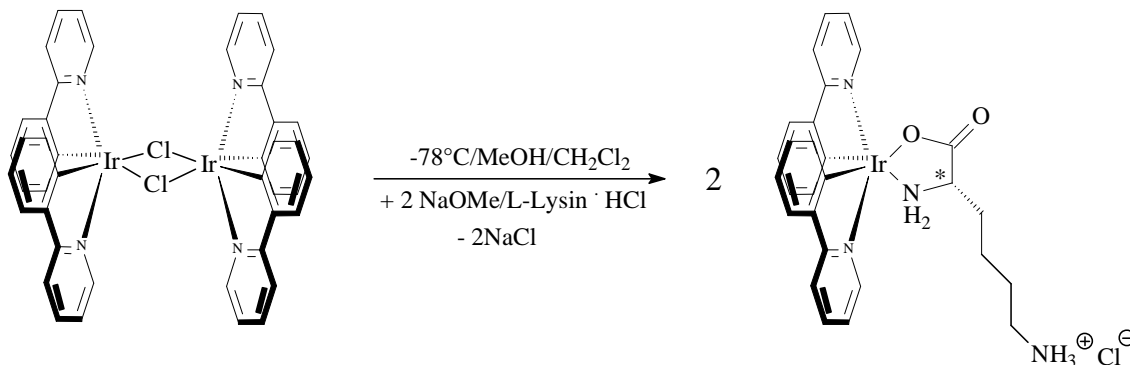


Abb. 55: Darstellung von **39**

2.5.1.2. Spektroskopische Charakterisierung von **38** und **39**

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren von **38** und **39** zeigen die für η^2 -N,O-Chelate typischen Banden (Tab. 34). Dies ist ein wichtiger Hinweis auf die gelungene Koordination des Lysins an die metallorganischen Fragmente. Ebenso geben die IR-Spektren einen eindeutigen Hinweis auf die Protonierung des terminalen Stickstoffatoms. So kann in beiden Spektren eine breite Bande bei 3050 bzw. 3037 cm^{-1} beobachtet werden, die der terminalen NH_3^+ -Gruppe des koordinierten Lysins entspricht. Sie liegt damit in einem Bereich wie er für vergleichbare Verbindungen bereits beschrieben wurde^[146]. Im fernen IR-Spektrum konnte weder bei Verbindung **38** noch bei Verbindung **39** eine M-Cl-Schwingung beobachtet werden. Dies weist ebenfalls auf die erfolgreiche Ausbildung des fünfgliedrigen Chelatringes hin.

So zeigt sich in den IR-Spektren von Verbindung **38** und **39** nicht nur die N,O-Koordination des Lysinliganden, sondern auch die erwartete Protonierung seiner terminalen Aminogruppe und damit deren unkoordinierter Zustand.

Tab. 34: IR-Daten von Verb. **38** und **39**

Verb.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$	$\nu(\text{NH}_3^+)$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
38	3230 m	3137 m	3050 m	1689 w	1610 vs
39	3250 m	3140 m	3037 m	-	1625 vs

NMR-Spektroskopie

 ^1H -NMR-Spektrum

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen für beide Verbindungen **38** und **39** einen doppelten Signalsatz. Somit kann davon ausgegangen werden, daß bei den Synthesen beide Diastereomere gebildet wurden. Im Falle der Verbindung **39** ist dies besonders interessant, da die zu Verbindung **39** strukturell sehr ähnliche Verbindung **18** bei ihrer Darstellung nur eines der beiden Diastereomere ausbildet. Dies läßt sich gut anhand der Signale für die Protonen an C^8 und C^{16} erkennen. Diese zeigen im ^1H -NMR-Spektrum von **18** lediglich zwei Dubletts und damit den einfachen Signalsatz (Abb. 23). Der entsprechende Bereich im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **39** zeigt hier aufgrund der Diastereomerenbildung vier Dubletts und damit den doppelten Signalsatz (Abb. 56).

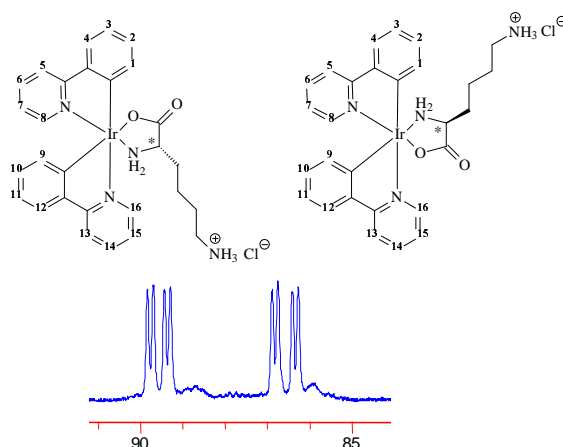


Abb. 56: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **39** in d_4 -Methanol bei RT

Die bei Verbindung **39** gemachte Beobachtung der Diastereomerenbildung ist nun im Einklang mit den bereits von *Urban*^[127] beschriebenen Ergebnissen.

Die erfolgreiche Koordination der Aminosäure an die metallorganischen Fragmente zeigt sich bei beiden Verbindungen in einer Tieffeldverschiebung des α -H-Atoms gegenüber der unkoordinierten Aminosäure (Tab. 35).

Tab. 35: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Verb. **38** und **39** in d_4 -Methanol bei RT und Diastereomerenverhältnis A/B
Diastereomerensignale mit * gekennzeichnet

Verb.	α -H	A/B
Lysin	3.00	-
38	3.55/3.41*	1/1
39	3.60/3.50*	1/1

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum

Aufgrund der Diastereomerenbildung tritt auch in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **38** und **39** ein doppelter Signalsatz auf. So können bei Verbindung **38** 12 Dubletts (durch Kopplung mit dem Rhodiumatom) für die Allyl-C-Atome und bei Verbindung **39** 44 Singulets für die ppy-C-Atome beobachtet werden.

Von besonderem Interesse in den ^{13}C -NMR-Spektren von **38** und **39** sind die chem. Verschiebungen der Signale der α -, β -C-Atome und der Carboxylatkohlenstoffe. Denn sie zeigen nicht nur sehr leicht das Auftreten von Diastereomeren, sondern auch eine erfolgreiche Koordination des Lysins an. Die ^{13}C -NMR-Spektren beider Verbindungen zeigen für diese Signale deutliche Tieffeldverschiebungen gegenüber der unkoordinierten Aminosäure (Tab. 36), wie es für die Ausbildung des η^2 -N,O-Chelatsystems zu erwarten war.

Tab. 36: ^{13}C -NMR-Daten von Verb. **38** und **39**
in d_4 -Methanol bei RT; Diastereomerensignale mit * gekennzeichnet

Verb.	α -C	β -C	γ -C	COO
Lysin	48.0	29.7	33.1	171.8
38	58.7/56.9*	33.7/33.4*	39.2/38.5*	182.8/182.1*
39	55.1/53.0*	34.1/33.9*	39.1/38.1*	185.5/185.0*

Massenspektroskopie

Von den Verbindungen **38** und **39** wurden zusätzlich Massenspektren erstellt. Dabei konnten neben den Molekülpeaks $[\text{M}]^+$ auch Fragmentpeaks detektiert werden, die durch die Abspaltung des Aminosäureliganden entstanden sind (Tab. 37).

Tab. 37: Massenpeaks von Verb. **38** und **39**

Verb.	$[\text{M}]^+$	$[\text{M}-(\text{AS-Ligand})]$
38	331 (80%)	185 (100%)
39	647 (15%)	501 (36%)

Die Ergebnisse der IR- und NMR-Spektren, sowie der Massenspektren und die Elementaranalysen lassen den Schluß zu, daß das oben angesprochene Syntheseprinzip eindeutig zu den gewünschten Produkten (N,O-Chelat-Komplex mit protonierter terminaler NH_2 -Gruppe) geführt hat. Wie bereits vorhergesagt, wurden die Produkte **38** und **39** tatsächlich rascher und vollständiger erhalten, als dies bei den Pyridyl-Aminosäure-Komplexe aus Kapitel 2.2.1.1 der Fall war.

2.5.1.3. Synthese der Halbsandwich-Lysin-Komplexe **40-43**

Nachdem beide erfolgreiche Umsetzungen zu **38** bzw. zu **39** die Eignung des neu entwickelten Synthesepinzips eindeutig unter Beweis stellen konnten, stand der Synthese der Halbsandwich-Lysin-Verbindungen nichts mehr im Wege. *Abb. 57* zeigt die im Rahmen dieser Dissertation dargestellten Halbsandwich-Lysin-Komplexe. Die Synthesen dieser Verbindungen wurde analog der Darstellung von **38** und **39** durchgeführt.

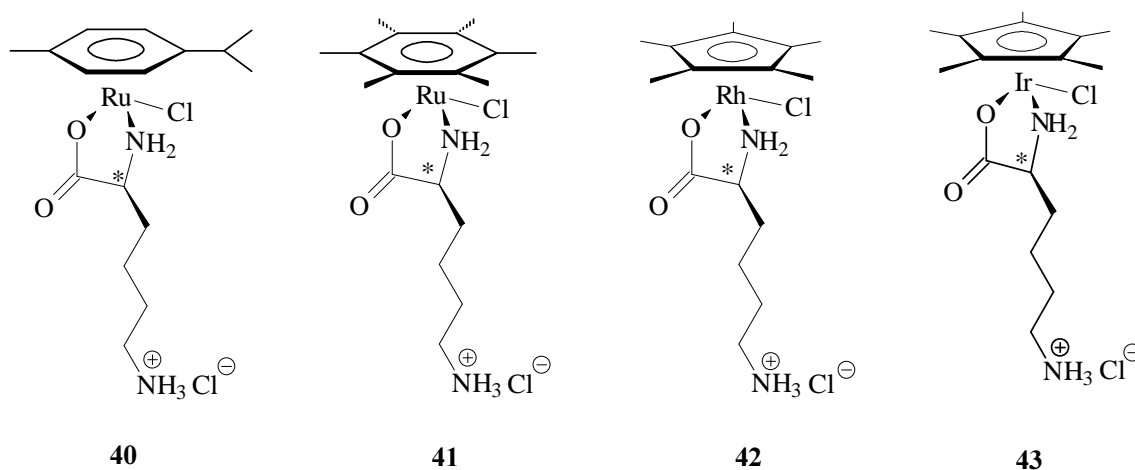


Abb. 57: synthetisierte Halbsandwich-Lysin-Komplexe

2.5.1.4. Spektroskopische Charakterisierung von **40-43**Spektroskopische Charakterisierung von **40** und **41**

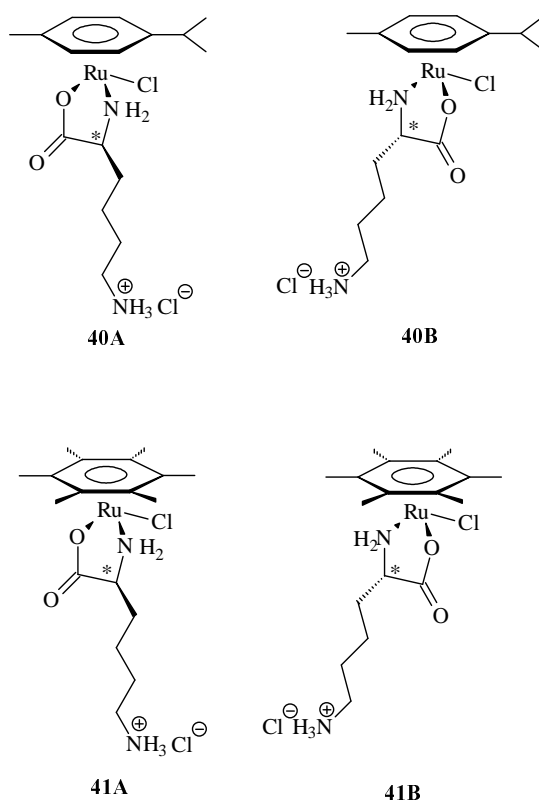
IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren von **40** und **41** gleichen sich sehr stark. So lassen sich in beiden Spektren die für eine η^2 -N,O-Chelat-Bildung typischen Banden beobachten (*Tab. 38*). Von besonderem Interesse sind die bei Verbindung **40** bzw. **41** zu beobachtenden Banden bei 3057 bzw. 3041 cm^{-1} . Diese konnten eindeutig der NH-Valenzschwingung des protonierten N-Terminus der Lysin-Liganden zugeordnet werden. Das Auftreten der NH-Deformationsschwingung dieser NH_3^+ -Gruppe bei 1498 bzw. 1486 cm^{-1} verstärkt noch zusätzlich den Hinweis auf eine erfolgreiche Synthese der gewünschten Produkte. Beide Verbindungen zeigen im fernen IR-Spektrum die Ru-Cl-Schwingungsbande bei 298 bzw. 296 cm^{-1} .

Tab. 38: IR-Daten von Verb. **40** und **41**

Verb.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	$\nu(\text{NH}_3^+)$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\delta(\text{NH}_3^+)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
40	3227 m	3057 m	2941 m	1627 vs	1498 m	1378 s
41	3223 m	3041 m	2938 m	1620 vs	1492 w	1388 s

NMR-Spektroskopie

Abb. 58: Diastereomere von **40** und **41** ^1H -NMR-Spektrum

Den ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **40** und **41** ist anhand des doppelten Signalsatzes der Methylprotonen der π -Liganden zu entnehmen, daß jeweils beide Diastereomere (Abb. 58) gebildet wurden. Die α -H-Atome zeigen jedoch nur breite Multipletts anstatt zweier getrennter Signalgruppen. Diese α -H-Atome zeigen jedoch gegenüber dem unkoordinierten Lysin eine Tieffeldverschiebung, was im Einklang mit den IR-Spektren für die Ausbildung des N,O-Chelatkomplexes spricht (Tab. 38).

Tab. 38: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Verb. **40** und **41**
in d_4 -Methanol bei RT und Diastereomerenverhältnis A/B

Verb.	$\alpha\text{-H}$	A/B
Lysin	3.00	-
40	3.23	1/1
41	3.25	1/1

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum

Wie bereits im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **40** und **41** beobachtet, so zeigt sich auch in deren $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren aufgrund der Diastereomerenbildung ein doppelter Signalsatz. Deutlich wird dies an den $\alpha\text{-C}$ -Atomen und den Carboxylatkohlenstoffatomen der koordinierten Lysinliganden beider Diastereomere. Sie treten in Verbindung **40** bzw. **41** jeweils in Form zweier Singulets im Spektrum auf (Tab. 39). Die $\alpha\text{-C}$ -Atome sind damit um ca. 8 bzw. 6 ppm und die Kohlenstoffatome der Carboxylatgruppen um ca. 14 bzw. 11 ppm im Vergleich zur unkoordinierten Aminosäure zu tiefem Feld verschoben (Tab. 39), ein deutlicher Hinweis auf die erfolgreiche Koordination des Aminosäureanions an das metallorganische Fragment. Die Verschiebung der $\alpha\text{-C}$ -Signale zu tiefem Feld in den Verbindungen **40** und **41** gegenüber der unkoordinierten Aminosäure ist auf die Ausbildung der NH_3^+ -Gruppe in den Chelatkomplexen zurückzuführen.

Tab. 39: $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von Verb. **40** und **41**
in d_4 -Methanol bei RT; Diastereomerensignale mit * gekennzeichnet

Verb.	$\alpha\text{-C}$	$\beta\text{-C}$	$\gamma\text{-C}$	COO
Lysin	48.0	29.7	33.1	171.8
40	57.7/56.1*	34.5/33.5*	40.4/39.8*	185.2/183.4*
41	55.0/53.9*	31.3/30.8*	38.4/37.6*	182.0/180.4*

Massenspektroskopie

Von beiden Verbindungen wurde zusätzlich zum IR- und den NMR-Spektren noch ein Massenspektrum erstellt. Der Molekülpeak $[\text{M}]^+$ von Verbindung **40** konnte bei $m/z = 417$ mit einer relativen Intensität von 84% detektiert werden, der von Verbindung **41** bei $m/z =$

445 (100%). Desweiteren konnten Fragmentpeaks, die durch die Abspaltung des Chloroliganden ($m/z = 383$, 11% bzw. $m/z = 410$, 52%) und des Lysin-Liganden ($m/z = 271$, 12% bzw. $m/z = 299$, 50%) entstanden waren beobachtet werden.

Die Auswertung der gesamten durchgeführten Analytik von Verbindung **40** und **41** zeigt eindeutig, daß die erwünschten Produkte **40** und **41** mit Hilfe des oben beschriebenen Synthesprinzips dargestellt werden konnten. Mit Erfolg konnte damit dieses Synthesprinzip auf die Darstellung von Halbsandwichverbindungen basischer α -Aminosäuren, mit potentiell koordinationsfähiger Seitenkette, ausgeweitet werden.

Spektroskopische Charakterisierung von **42** und **43**

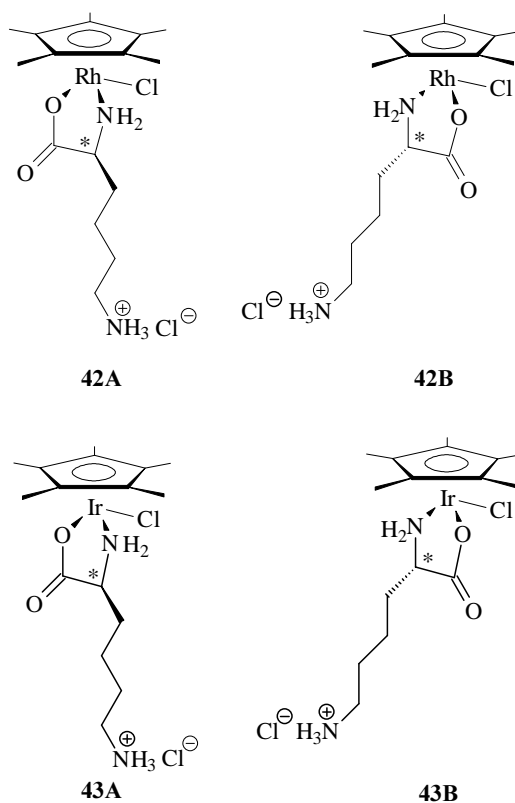
IR-Spektroskopie

Schon die IR-Spektren von **42** und **43** geben anhand des Auftretens der für solche Verbindungen typischen Banden (*Tab. 40*) einen klaren Hinweis auf die Ausbildung des füngliedrigen energetisch begünstigten η^2 -N,O-Chelatringes. Wie bei Verbindung **40** und **41**, so können auch im IR-Spektrum von **42** und **43** die NH-Valenzschwingungsbanden der terminalen NH_3^+ -Gruppen bei 3040 bzw. 3037 cm^{-1} , sowie deren Deformationsschwingungen bei 1495 bzw. 1506 cm^{-1} beobachtet werden. Sie liegen somit in einem Bereich wie er bereits bei vergleichbaren Verbindungen beschrieben wurde^[146]. Es kann damit von einer protonierten ϵ -Aminogruppe und folglich von deren nichtkoordiniertem Zustand ausgegangen werden. Im fernen IR-Spektrum zeigen beide Verbindungen **42** und **43** die zu erwartende Metall-Chlor-Schwingungsbande bei 271 bzw. 285 cm^{-1} .

Tab. 40: IR-Daten von Verb. **42** und **43**

Verb.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	$\nu(\text{NH}_3^+)$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\delta(\text{NH}_3^+)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
42	3216 m	3040 w	2964 m	1617 vs	1495 m	1377 s
43	3210 m	3037 m	2964 w	1629 vs	1506 m	1383 s

NMR-Spektroskopie

Abb. 59: Diastereomere von **42** und **43**¹H-NMR-Spektrum

Während das ¹H-NMR-Spektrum von **42** nur einen einfachen Signalsatz zeigt, kann im Spektrum von **43** ein doppelter Signalsatz beobachtet werden. Bei der Synthese von **42** wurde demnach nur eines der beiden Diastereomere gebildet, wogegen bei der Darstellung von **43** beide entstanden waren (Abb. 59). So zeigen die Methyl-Protonen des Cp* -Liganden in Verbindung **42** nur ein Singulett bei 1.74 ppm im Spektrum, wohingegen im Spektrum von **43** zwei Singulettts bei 1.71 und 1.75 ppm beobachtet werden können. Die α-H-Atome der Verbindungen **42** und **43** können bei sehr ähnlichen chem. Verschiebungen beobachtet werden. So zeigt sich im Spektrum von **42** das α-H-Atom bei 3.43 ppm, und exakt dort findet man ein Multiplett im Spektrum von **43**, welches ebenfalls diesen Protonen (**43A** und **43B**) eindeutig zugeordnet werden konnte. Im Vergleich zur unkoordinierten Aminosäure zeigen diese einen Tieffeld-Shift von ca. 0.4 ppm, so wie man dies für die gelungene Ausbildung des Chelatringes erwartet.

Tab. 41: ^1H -NMR-Daten von Verb. **42** und **43**
in d_4 -Methanol bei RT
und Diastereomerenverhältnis A/B

Verb.	α -H	A/B
Lysin	3.00	-
42	3.43	-
43	3.43	1/1

^{13}C -NMR-Spektrum

Wie schon den ^1H -NMR-Spektren von **42** und **43** zu entnehmen war, zeigen auch die ^{13}C -NMR-Spektren dieser Verbindungen, daß bei der Synthese von **42** nur eines der beiden und bei der Darstellung von **43** beide möglichen Diastereomere gebildet wurden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **42** zeigt nur ein Singulett bei 7.9 ppm die Existenz des Cp^* -Liganden an. Das Spektrum von **43** dagegen zeigt für die Methyl-C-Atome dieses Liganden aufgrund der Diastereomerenbildung zwei Singuletts bei 7.7 und 8.3 ppm. Von besonderem Interesse sind die chem. Verschiebungen der α -C-Atome, da sie eine gute Sonde für die erfolgreiche oder erfolglose Ausbildung des η^2 -N,O-Chelaten sind. Der Vergleich der chem. Verschiebungen dieser C-Atome in **42** und **43** mit dem der unkoordinierten Aminosäure zeigt eine Tieffeldverschiebung in beiden Fällen von ca. 8 ppm (*Tab. 42*). Dies deutet klar auf die Ausbildung des N,O-Chelatringes hin. Auch die C-Atome der Carboxylatgruppen in **42** und **43** zeigen die für die gelungene Koordination des Lysinliganden an die metallorganischen Fragmente zu erwartende Verschiebung zu tiefem Feld. Diese beträgt im Falle der Verbindung **42** ca. 11 ppm und bei **43** ca. 14 ppm. Ebenfalls eine deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber dem unkoordinierten Lysin läßt sich bei den ϵ -C-Atomen der Komplexe **42** und **43** beobachten. Diese starke Verschiebung ist auf die Bildung der terminalen NH_3^+ -Gruppe in den Verbindungen zurückzuführen, da dadurch eine starke Entschirmung der ϵ -C-Atome erfolgt.

Tab. 42: ^{13}C -NMR-Daten von Verb. **42** und **43**
in d_4 -Methanol bei RT; Diastereomerensignale mit * gekennzeichnet

Verb.	α -C	β -C	ε -C	COO
Lysin	48.0	29.7	33.1	171.8
42	56.5	32.8	39.2	182.8
43	56.2/55.4*	33.5/32.3*	39.2/38.7*	185.9/184.8*

Massenspektroskopie

Von Verbindung **42** wurde neben den IR- und NMR-Spektren noch ein Massenspektrum erstellt. Dieses zeigt deutlich den Molekülpeak $[\text{M}]^+$ von **42** bei $m/z = 419$, mit einer relativen Intensität von 60%. Auch Fragmentpeaks, die durch die Abspaltung des Chloroliganden ($m/z = 383$, 36%) oder durch die Abspaltung des Lysinliganden ($m/z = 273$, 31%) entstanden waren, konnten detektiert werden.

Um nun die Fähigkeiten dieser Verbindungen als N,O-Schutzgruppen untersuchen zu können, wurde beispielhaft für solche Komplexe die Verbindung **43** weiter umgesetzt. Zunächst sollte unter Zugabe von Base versucht werden an den N-Terminus des Lysin-liganden ein Cp^*RhCl_2 -Fragment zu koordinieren. Die Notwendigkeit eines Äquivalentes an Base zum Ablauf dieser Reaktion zeigt dabei eindeutig den kationischen Charakter der terminalen Ammoniumgruppe.

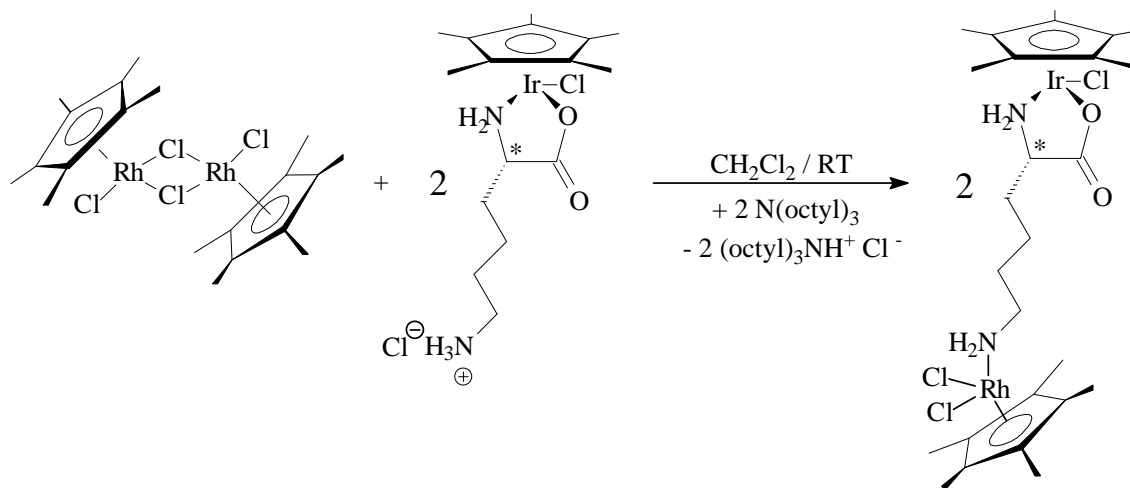
2.5.1.5. Synthese und Spektroskopische Charakterisierung von [(Chloro)(η^2 -N,O-lysinato)Cp*Ir(η^1 - ϵ -N)(dichloro)Cp*Rh] **44**

Abb.

60: Synthese von **44**

IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum von Verbindung **44** lassen sich die typischen Banden eines η^2 -N,O-Chelaten beobachten (Tab. 42). Bei der Umsetzung des Cp*Ir-Lysinato-Komplexes mit der chlorverbrückten RhCp*-Spezies blieb also der N,O-Chelatring vollständig erhalten. Im Vergleich zum IR-Spektrum von Verbindung **43** fällt auf, daß die Bande bei 3037 cm^{-1} nicht mehr im Spektrum auftritt. Dies zeigt die erfolgreiche Deprotonierung der terminalen Ammoniumgruppe in **43** bei der Umsetzung zu **44** an. Desweiteren erscheint im Spektrum bei 3289 cm^{-1} eine neue Bande, die der NH-Valenzschwingung der in Verbindung **44** an das Rhodium koordinierten ϵ -Aminogruppe zugeordnet werden konnte. Im fernen IR zeigen sich die beiden Metall-Chlor-Schwingungen bei 296 (Ir-Cl) bzw. 286 cm^{-1} (Rh-Cl).

Tab. 42: IR-Daten von Verb. **44**

Verb.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
44	3289 w	3216 m	3117 m	2984 s	1629 vs	1379 s

NMR-Spektroskopie

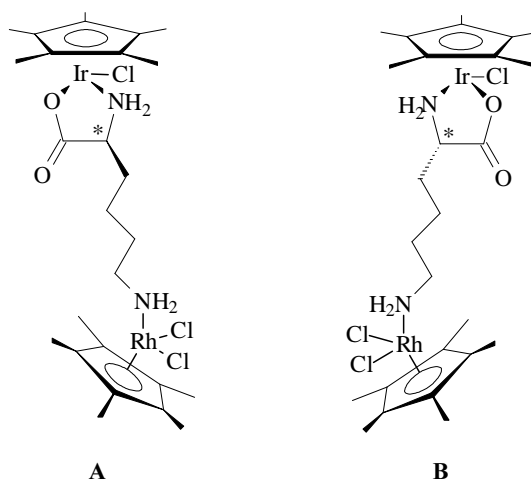


Abb. 61: Diastereomere von 44

¹H-NMR-Spektrum

Das ¹H-NMR-Spektrum von **44** gleicht naturgemäß in weiten Teilen dem ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **43**. So läßt sich auch hier aufgrund der Diastereomerenbildung ein doppelter Signalsatz im Spektrum beobachten (Tab. 43). Die α-H-Atome beider Diastereomere **A** und **B** können bei 3.64 ppm als Multiplett im Spektrum beobachtet werden. Sie zeigen gegenüber der freien Aminosäure einen Tieffeld-Shift von ca. 0.6 ppm (Tab. 43). Damit kann davon ausgegangen werden, daß die Umsetzung von **43** mit dem chlorverbrückten Rhodiumkomplex [Cp^{*}RhCl₂]₂ nicht zu einer Öffnung des N,O-Chelatringes geführt hat. Das η²-N,O-Chelat-System blieb also während der Umsetzung intakt. Von besonderem Interesse im Spektrum von Verbindung **44** ist ein Multiplett bei 4.27 ppm. Dieses tritt im Spektrum von **43** nicht auf und konnte daher eindeutig den NH-Protonen der an das Rhodium-Fragment koordinierten ε-NH₂-Gruppe zugeordnet werden.

Tab. 43: ¹H-NMR-Daten von Verb. **44** in d₂-Dichlormethan bei RT und Diastereomerenverhältnis A/B

Verb.	α-H	A/B
Lysin	3.00	-
44	3.64	1/1

¹³C-NMR-Spektrum

Wie im ¹H-NMR-Spektrum so zeigt sich naturgemäß auch im ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **44** ein doppelter Signalsatz. Besonders gut erkennt man dies an den Signalen der Cp*-Liganden. Diese Liganden am Iridium- und am Rhodiumzentralmetall besitzen unterschiedliche chem. Verschiebungen. Man beobachtet damit im Bereich der aromatischen C-Atome dieser Cp*-Liganden zwei Signalgruppen. Wobei den beiden Signalen bei 93.6 bzw. 93.0 ppm die C-Atome des an das Rhodium π -gebundenen Cp*-Liganden, aufgrund der zu beobachtenden C-Rh-Kopplungen, zugewiesen werden konnten. Der Vergleich mit ähnlichen Cp*Rh-Verbindungen zeigt die für solche C-Atome typische chem. Verschiebung^{[107][158]}. Die entsprechenden C-Atome des Cp*-Liganden am Iridium konnten der anderen Signalgruppe bei 84.9 bzw. 84.2 ppm zugeordnet werden. Auch hier zeigt der Vergleich mit bekannten strukturell sehr ähnlichen Cp*Ir-Verbindungen absolut vergleichbare chem. Verschiebungen für diese C-Atome^{[151][158]}. Betrachtet man die Lage der α -C- und der Carboxylat-C-Atome, so läßt sich in beiden Fällen eine Verschiebung zu tiefem Feld gegenüber der unkoordinierten Aminosäure feststellen (Tab. 44), wie er für den N,O-Chelatkomplex zu erwarten ist. Interessant im ¹³C-NMR-Spektrum von **44** ist weiterhin die Lage der ϵ -C-Atome beider Diastereomere. Sie finden sich gegenüber dem Cp*Ir-Lysin-Edukt **43** zu hohem Feld verschoben, so wie man es beim Übergang von einer unkoordinierten NH₃⁺-Gruppe zu einer koordinierten NH₂-Gruppe erwartet.

Tab. 44: ¹³C-NMR-Daten von Verb. **44** in d₂-Dichlormethan bei RT; Diastereomeren signale mit * gekennzeichnet

Verb.	α -C	β -C	ϵ -C	COO
Lysin	48.0	29.7	33.1	171.8
43	56.2/55.4*	33.5/32.3*	39.2/38.7*	185.9/184.8*
44	52.3/51.1*	29.6/29.1*	31.8/31.0*	184.2/183.2*

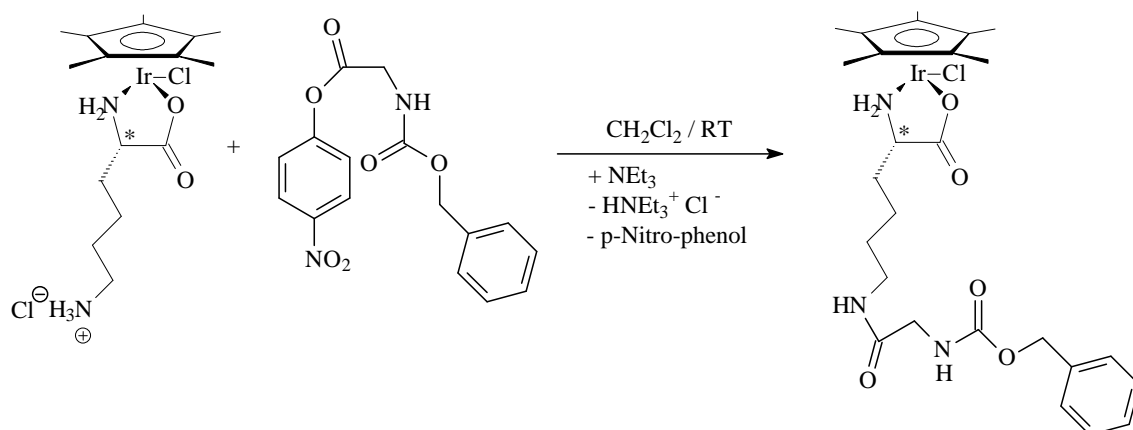
Massenspektroskopie

Da die Verbindung **44** nicht analysenrein dargestellt werden konnte, wurde neben den IR- und NMR-Spektren auch ein Massenspektrum erstellt. Darin läßt sich der Molekülpeak [M+H]⁺ der Verbindung **44** bei m/z = 818 mit einer relativen Intensität von 15% detektieren. Daneben ließen sich mehrere Fragmentpeaks detektieren, die die Bildung der Verbindung **44** eindeutig belegen. Die detektierten Fragmentierungspeaks können der Tab. 45 entnommen werden.

Tab. 45: Fragmentierungspeaks von Verb. 44

Peak	m/z	relat. Intens. (%)
[M-Cl]	782	11
[M- 3xCl]	712	25
[M-Cp*RhCl ₂]	510	20
[M-Cp*RhCl ₂ -Ligand]	365	30
[M-Cp*RhCl ₂ -Ligand-Cl]	327	25

Nach Auswertung der IR-, NMR- und Massenspektren kann davon ausgegangen werden, daß während der Umsetzung von Verbindung **43** mit der chlorverbrückten Rhodium-Spezies zu **44** das η^2 -N,O-Chelat-System am Cp*-Ir-Fragment fixiert blieb. Ligandenaustauschreaktionen wie sie *Severin* bei ähnlichen Umsetzungen fand^[177], konnten in diesem Fall nicht beobachtet werden. Der Grund liegt wohl in der hohen Stabilität dieses η^2 -N,O-Chelat-Systems. Es konnte demnach gezeigt werden, daß sich die untersuchten metallorganischen Fragmente gut als Schutzgruppen für α -Aminocarboxylate in Komplexierungsreaktionen eignen. Um zu untersuchen inwieweit diese Fähigkeit auch auf z.B. Kondensationsreaktionen an funktionalisierten Aminosäuren ausgeweitet werden könnte, wurde Verbindung **43** mit einem aktivierten Z-geschützten Glycin-Ester umgesetzt und das Reaktionsprodukt charakterisiert.

2.5.1.6. Synthese und Spektroskopische Charakterisierung von [(Chloro)(η^2 -N,O-lysinato)Cp*Ir(ϵ -N-(Z-glycin))] **45**Abb. 62: Synthese von **45**

IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum der Verbindung **45** lassen sich die für η^2 -N,O-Chelat-Verbindungen typischen Banden beobachten (Tab. 46). Wie bei der Synthese von Verbindung **44** zeigt dies, daß bei der Umsetzung des Iridium-Lysin-Komplexes **43** mit Z-Glycin-ONp der Chelatring am Iridium-Zentralmetall erhalten bleibt und die Reaktion am N-Terminus des Lysinliganden stattfindet. Die NH-Valenzschwingung der primären Amid- und der Urethangruppe tritt bei 3416 cm^{-1} im Spektrum auf. Bei 3070 cm^{-1} kann sogar die sonst überlagerte schwache Extrabande dieser Gruppen beobachtet werden. Die Esterbande der Z-Schutzgruppe läßt sich bei 1720 cm^{-1} beobachten. Sie blieb im Vergleich zum Edukt (1726 cm^{-1}) im gewohnten Bereich. Die Amid I-Schwingungsbande des gebildeten Carbonsäureamids läßt sich lediglich als Schulter der breiten Carbonylbande der koordinierten α -Carboxylatgruppe bei ca. 1680 cm^{-1} beobachten. Das Fehlen der im Z-Glycin-ONp-Edukt vorhandenen p-Nitro-Phenyl-Esterbande bei 1763 cm^{-1} im IR-Spektrum von **45** und die Abwesenheit der zur NO₂-Gruppe gehörenden Banden bei 1526 und 1355 cm^{-1} zeigt die erfolgreiche Spaltung der Estergruppe und die darauf folgende Ausbildung der ϵ -Carbonsäureamidgruppe. Den Banden bei 1614 und 1518 cm^{-1} konnten die NH-Deformationsschwingungen (Amid II) der Urethangruppierung und des primären Amids zugeordnet werden. Im fernen IR-Spektrum zeigt sich die erwartete Bande der Ir-Cl-Schwingung bei 284 cm^{-1} .

Tab. 46: IR-Daten von Verb. 45

Verb.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_{\text{k oord}})$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_{\text{k oord}})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
45	3416 s	3223 m	3123 w	2984 s	1632 s	1386 m

NMR-Spektroskopie

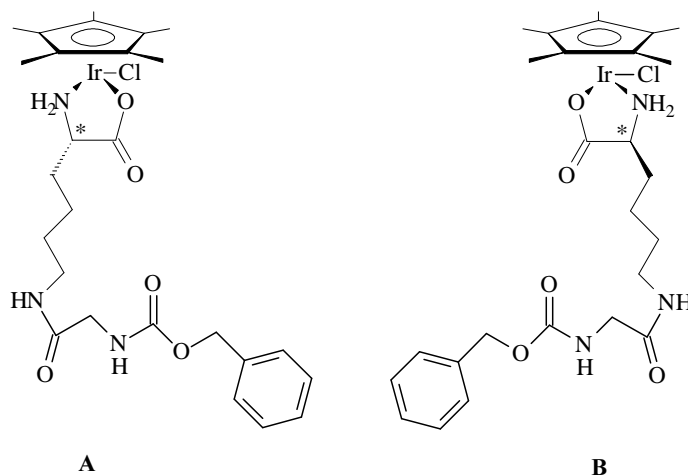


Abb. 63: Diastereomere von 45

 ^1H -NMR-Spektrum

Bei der Synthese von **45** entstanden beide Diastereomere **A** und **B** (Abb. 63). Dies läßt sich sehr leicht anhand eines doppelten Signalsatzes im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **45** zeigen. Der Grund dafür ist in der Verwendung des Cp^*Ir -Lysin-Eduktes **43** zu sehen, denn schon bei der Darstellung dieses Eduktes wurden beide möglichen Diastereomere gebildet (Abb. 59). Ebenfalls einen doppelten Signalsatz zeigen die α -H-Atome beider Diastereomere von **45**. Im Vergleich zur unkoordinierten Aminosäure sind diese in Verbindung **45** zu tiefem Feld verschoben sind. Es läßt sich somit eindeutig sagen, daß die Umsetzung von **43** mit Z-Glycin-ONp zu **45** nicht zum Verlust des η^2 -N,O-Chelat-Systems geführt hat.

Tab. 47: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Verb. **45** in d_2 -Dichlormethan bei RT und Diastereomerenverhältnis A/B; Diastereomerensignale mit * gekennzeichnet

Verb.	$\alpha\text{-H}$	A/B
Lysin	3.00	-
45	3.87/3.80*	1/1

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum

Wie bereits erwähnt, zeigt naturgemäß auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **45** einen doppelten Signalsatz und damit die Bildung beider Diastereomere **A** und **B** (Abb. 63). Dies wird besonders deutlich am Auftreten zweier Singulets bei 8.9 bzw. 9.4 ppm im Spektrum, welche den Methyl-C-Atomen der Cp^* -Liganden beider Diastereomere zugeordnet werden können. Durch die hohe Intensität der Signale dieser Cp^* -Liganden (auch bei Proben mit geringer Konzentration) sind sie eine gute Sonde für das Auftreten von solchen Diastereomeren. Die $\alpha\text{-C}$ -Atome der beiden Diastereomere **A** und **B** sind im Vergleich zur nichtkoordinierten Aminosäure um ca. 8 ppm zu tiefem Feld verschoben (Tab. 48). Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und zeigt hier ebenfalls die Stabilität des $\eta^2\text{-N,O}$ -Chelat-Systems im Rahmen der Umsetzung von **43** mit Z-Glycin-ONp zu **45**. Von besonderem Interesse im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **45** ist der Bereich von ca. 135 bis 155 ppm. Denn in diesem Bereich liegen normalerweise die aromatischen C-Atome des ONp-Restes des Glycin-Eduktes. Im Spektrum von **45** treten in diesem Bereich keine Signale auf. Dies läßt darauf schließen, daß die p-Nitro-phenyl-Estergruppe des Glycin-Eduktes mit dem N-Terminus des Lysinato-Liganden wie geplant unter Bildung der Verbindung **45** reagiert hat und daß das dabei entstandene p-Nitro-Phenol vollständig entfernt wurde. Die Bildung des bei der Reaktion des N-Terminus mit der Estergruppe des Glycins entstehenden Carbonsäureamids läßt sich gut im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum beobachten. Der Carbonylkohlenstoff der Estergruppe des Glycineduktes tritt in dessen Spektrum als Signal bei 168.2 ppm auf. Durch die Bildung des Carbonsäureamids kommt es zu einer Tieffeldverschiebung dieses C-Atoms von ca. 2.5 ppm, so daß dieses C-Atom im Spektrum von Verbindung **45** nun bei 170.6 ppm beobachtet werden kann, auch hier also der Hinweis auf die gelungene Umsetzung von **43** mit Z-Glycin-ONp zu **45**. Die Signale der Carbonyl-C-Atome der koordinierten Carboxylatgruppen beider Diastereomere treten bei 184.6 und 185.3 ppm im Spektrum von **45** auf. Sie liegen damit tieffeldverschoben im Bereich wie er bereits bei Verbindung **43** beobachtet werden konnte. Für die Signale der $\pi\text{-C}$ -Atome kann im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von

Verbindung **45** nicht wie bei **44** eine Hochfeldverschiebung beobachtet werden. Dies ist auf die Ausbildung der Carbonsäureamidgruppierung in **45** zurückzuführen, die wie eine NH_3^+ -Gruppe entschirmend auf die ϵ -C-Atome wirkt.

Tab. 48: ^{13}C -NMR-Daten von Verb. **45** in d_2 -Dichlormethan bei RT; Diastereomerensignale mit * gekennzeichnet

Verb.	α -C	β -C	ϵ -C	COO
Lysin	48.0	29.7	33.1	171.8
45	55.8/55.1*	33.8/32.1*	38.3/38.0*	185.3/184.6*

Massenspektroskopie

Da die Verbindung **45** nicht analysenrein dargestellt werden konnte, wurde zusätzlich zu den IR- und NMR-Spektren ein Massenspektrum erstellt. Dabei konnte der Molekülpeak $[\text{M}+\text{H}]^+$ bei $m/z = 700$ mit einer relativen Intensität von 45% detektiert werden. Weitere Peaks bei $m/z = 664$ (35%) und $m/z = 363$ (42%) konnten den Fragmenten zugeordnet werden, die durch Abspaltung des Chloro-Liganden und durch Abspaltung sowohl des Chloro- als auch des α -Aminocarboxylat-Liganden entstanden waren.

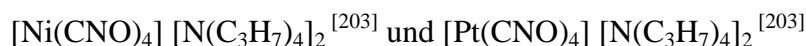
Anhand der Ergebnisse der Analytik von Verbindung **45** (IR, ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektrum, Massenspektrum) kann davon ausgegangen werden, daß es gelungen war die α -Carboxylat- und die α -Aminofunktion des Lysinliganden während der Umsetzung mit Z-Glycin-ONp dauerhaft an das Iridiumfragment zu fixieren. Somit konnte gezeigt werden, daß solche metallorganischen Fragmente als Schutzgruppen für funktionalisierte α -Aminocarboxylate auch in Kondensationsreaktionen eingesetzt werden können.

2.6. Exkurs

Während der Durchführung der vorliegenden Dissertation wurden von mir Einkristallröntgenstrukturanalysen erstellt, u.a. auch von einigen Übergangsmetallfulminaten. An dieser Stelle soll nun ein kurzer Exkurs in die Fulminat-Chemie stehen mit anschließender Diskussion einiger Röntgenstrukturanalysen dieser Verbindungen.

Die lange und faszinierende Geschichte der Knallsäure und der Metallfulminate wurde vor kurzem in einem schönen Übersichtsartikel erneut herausgestellt^{[178][179]}. In der Geschichte der Chemie kommt dem Fulmination CNO^- , in dem Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in der gleichen Reihenfolge miteinander verknüpft sind wie diese Elemente im Periodensystem nebeneinander stehen, besondere Bedeutung zu. 1823 fand *Liebig*^[180] und *Gay-Lussac*, daß Knallsilber, AgCNO , die gleiche Zusammensetzung wie das von *Friedrich Wöhler* entdeckte Silberisocyanat, AgNCO besitzt; sie fanden damit den ersten Fall von Isomerie. Viele Jahre später beschrieben *Nef*^[181] und *Lothar Wöhler*^[182] eine Reihe von komplexen Fulminaten der Übergangsmetalle. Das chemische Verhalten der zugrundeliegenden Säure, der Knallsäure, ist von *H. Wieland*^[183] eingehend untersucht worden. Bis in die frühen 60er Jahre haben diese Verbindungen nur wenig Beachtung gefunden. Dann aber begann *W. Beck*^[184] und später seine Mitarbeiter die chemischen und strukturellen Eigenschaften dieser komplexen Metallfulminate aufzuklären. 35-40 Jahre später wurden von mir durch erneutes Umkristallisieren Kristalle erhalten, die eine Röntgenstrukturanalyse mehrerer dieser Metallfulminate zuließen. Erst kürzlich wurden die Bindungsverhältnisse in solchen Metallfulminaten auch mit Hilfe quantenmechanischer Ab Initio Rechnungen untersucht. *Klapötke* und *Beck* fanden dabei eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den durch Röntgenstrukturanalyse erhaltenen und den berechneten Strukturparameter (inkl. IR-Banden)^[185]. Die Ergebnisse dieser Röntgenstrukturanalysen sollen nun diskutiert werden.

2.6.1. Quadratisch planar koordinierte Tetrafulminato-Metallate



Schon im Jahre 1929 konnte $[\text{Ni}(\text{CNO})_4]^{2-}$ in Form seiner hochexplosiven Alkalisalze von *Wöhler et al.*^[182] synthetisiert und isoliert werden. *Beck et al.* fanden, daß sich die thermische Stabilität der Fulminate deutlich erhöhen läßt (die Verbindungen blieben über 30 Jahre unverändert erhalten!), wenn die explosiven Metallfulminat-Anionen im Kristallgitter durch sterisch sehr anspruchsvolle Kationen (NR_4^+ , AsPh_4^+) voneinander getrennt werden. Die energiereichen Metallfulminat-Anionen werden im Kristall durch die großen Kationen „verdünnt“. Besonders gut läßt sich dies in *Abb. 65*, welche einen Ausschnitt des Kristalls von $[\text{Ni}(\text{CNO})_4] [\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2$ zeigt, erkennen. Dieses „Verdünnungs“-Prinzip, hat sich auch bei zahlreichen Azido-Komplexen^{[186][187]} als sehr nützlich erwiesen.

Die Darstellung von $[\text{Ni}(\text{CNO})_4] [\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2$ bzw. $[\text{Pt}(\text{CNO})_4] [\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2$ erfolgt aus einer wässrigen Lösung von NiSO_4 bzw. K_2PtCl_4 , in die bei tiefen Temperaturen eine wässrige Natriumfulminatlösung getropft wird. Die Produkte wurden mit einer gesättigten wässrigen $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{I}$ -Lösung gefällt^[188].

Die IR- und Raman-Spektren des Nickel- und Platinf Fulminats, die von *Beck et al.* bereits im Jahre 1973 durchgeführt wurden^[189], wiesen auf eine hohe Symmetrie der komplexen Anionen hin. In der Tat zeigen die Röntgenstrukturanalysen für die Ni(II)- und die Pt(II)-Tetrafulminato-Anionen eine ideale quadratisch planare Anordnung mit $\text{D}_{4\text{h}}$ -Symmetrie am Nickel- bzw. Platin-Atom (*Abb. 64* und *Abb. 66*), eine Symmetrie die bisher noch nicht bei Fulminatometallat-Anionen röntgenographisch nachgewiesen werden konnte. Die C=N- und N-O-Abstände (*Tab. 56*) der hier beschriebenen Tetrafulminatometallat-Anionen liegen mit 114-116 pm und 125-126 pm im gleichen Bereich wie die anderer Fulminato-Komplexe^{[190][191]}. Die M-C-N-O-Gruppen sind bei den hier beschriebenen Fulminato-Komplexen praktisch linear (174-179°). In den Metallfulminaten $[\text{Ni}(\text{CNO})_4]^{2-}$ und $[\text{Pt}(\text{CNO})_4]^{2-}$ werden für die Metall-Kohlenstoff-Bindung nahezu gleiche Bindungslängen wie in Cyano-Komplexen gefunden (*Tab. 57*). Dies läßt auf sehr ähnliche Bindungsverhältnisse der Metall-C-Bindung in beiden Homologen schließen. Die Bindungsverhältnisse in diesen Metall-Fulminato-Komplexen werden demnach gut durch die Formel $\text{M}-\text{C}=\text{N}-\overline{\text{O}}$ beschrieben. Den bis dahin kürzesten Metall-Kohlenstoff-Atomabstand bei Metallfulminaten findet man mit 187 pm bei $[\text{Ni}(\text{CNO})_4]^{2-}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur-Untersuchung können den *Tabellen 49-51* entnommen werden.

Durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung der Verbindung in Acetonitril wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.

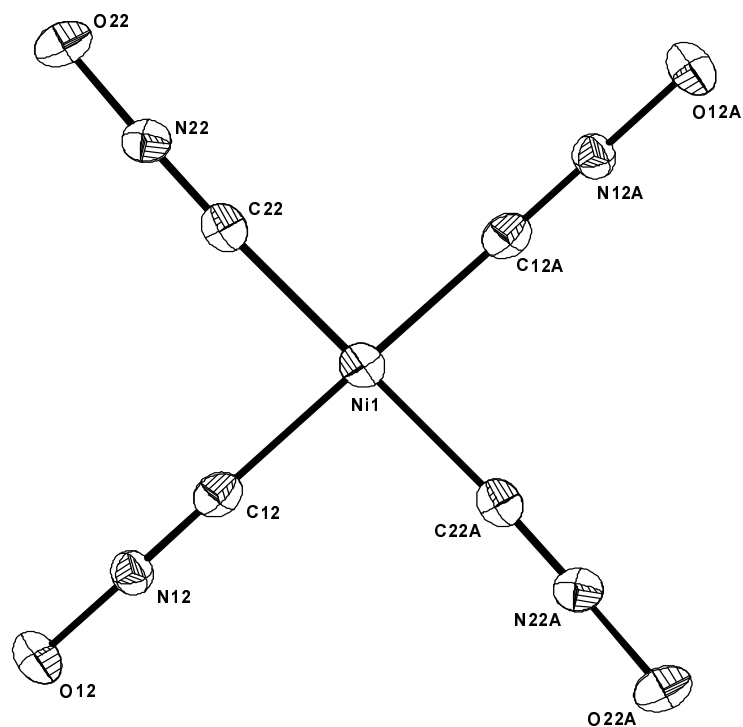


Abb. 64: ORTEP von $[Ni(CNO)_4]^{2-}$, Schwingungsellipsoide der Schweratome entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit

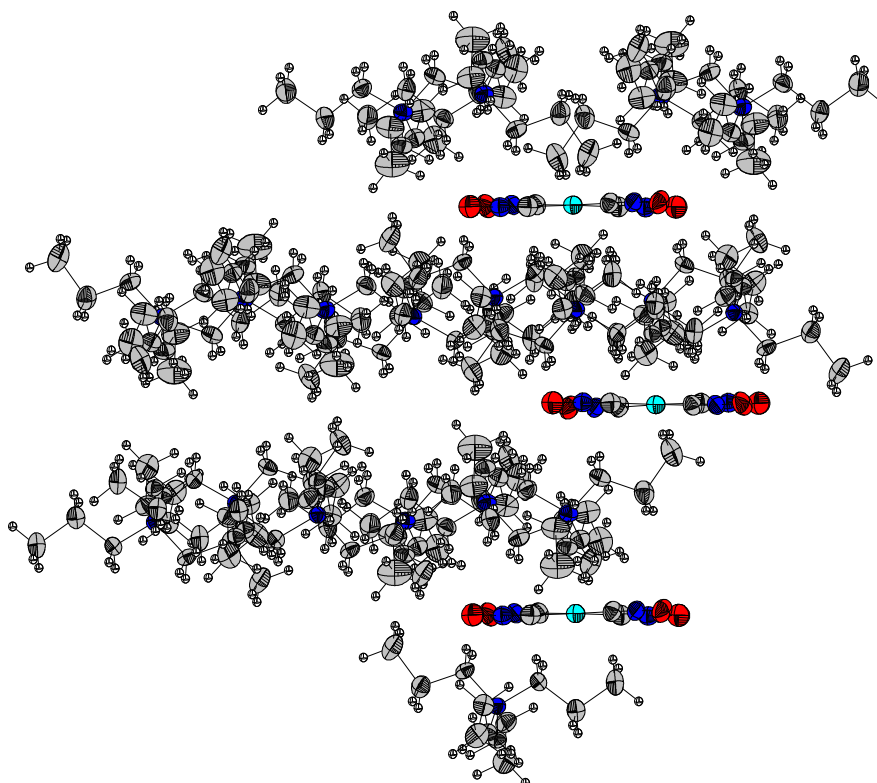


Abb. 65: ORTEP von $[\text{Ni}(\text{CNO})_4] [\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2$, Schwingungsellipsoide der Schweratome entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit

Tab. 49: Ausgewählte Bindungslängen [pm] sowie Bindungswinkel [°] von $[\text{Ni}(\text{CNO})_4]^{2-}$

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Ni(1)-C(12)	186.9(5)	C(12)-N(12)-O(12)	179.1(4)
Ni(1)-C(22)	187.9(5)	C(22)-N(22)-O(22)	178.0(4)
C(12)-N(12)	114.0(5)	N(12)-C(12)-Ni(1)	173.9(3)
C(22)-N(22)	113.6(5)	N(22)-C(22)-Ni(1)	174.4(3)
N(12)-O(12)	126.2(4)	C(12)-Ni(1)-C(22)	90.51(19)
N(22)-O(22)	126.0(4)	C(12)-Ni(1)-C(22A)	89.49(19)

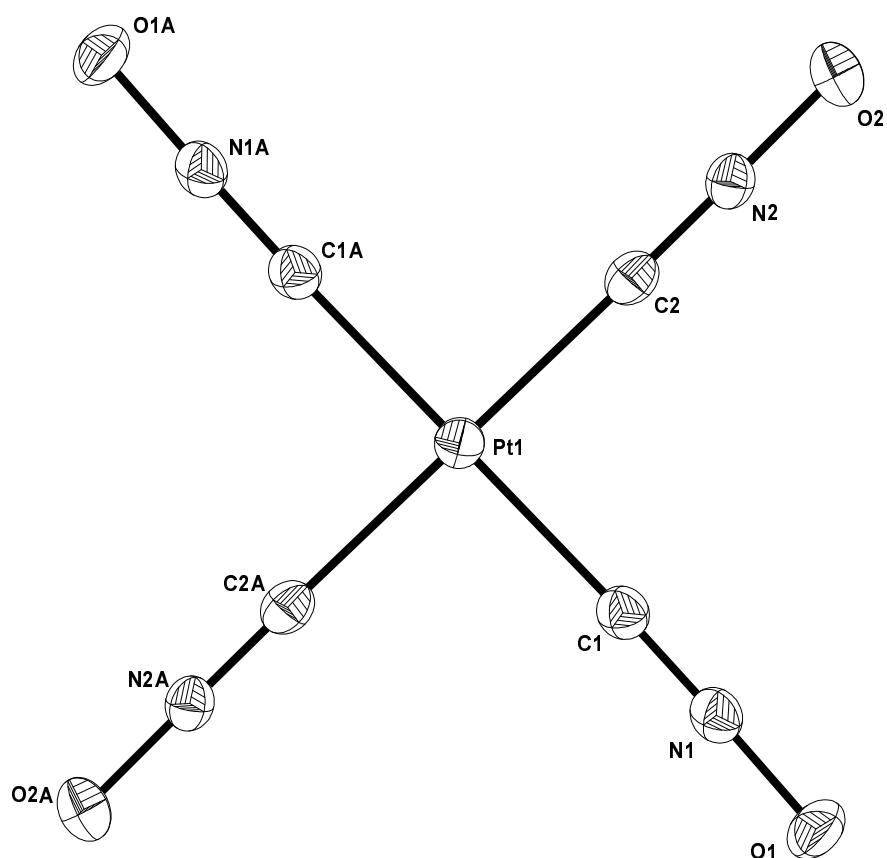


Abb. 66: ORTEP von $[Pt(CNO)_4]^{2-}$, Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit

Tab. 50: Ausgewählte Bindungslängen [pm] sowie Bindungswinkel [°] von $[Pt(CNO)_4]^{2-}$

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Pt(1)-C(1)	197.9(4)	C(1)-N(1)-O(1)	178.9(3)
Pt(1)-C(2)	199.1(4)	C(2)-N(2)-O(2)	179.4(4)
C(1)-N(1)	115.9(4)	N(1)-C(1)-Pt(1)	173.9(3)
C(2)-N(2)	115.0(4)	N(2)-C(2)-Pt(1)	179.2(3)
N(1)-O(1)	126.5(4)	C(1)-Pt(1)-C(2)	90.10(13)
N(2)-O(2)	125.5(3)	C(2)-Pt(1)-C(2A)	89.90(13)

Tab. 51: Röntgenographische Daten von $[\text{Ni}(\text{CNO})_4] [\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2$ und $[\text{Pt}(\text{CNO})_4] [\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2$

	$[\text{Ni}(\text{CNO})_4] [\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2$	$[\text{Pt}(\text{CNO})_4] [\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2$
Empirical formula	$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{O}_4\text{Ni}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{O}_4\text{Pt}$
Formular weight	599.50	735.86
Temperature [K]	200(2)	200(2)
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$ [Å]	0.71073	0.7173
Crystal System	Monoclin	Monoclin
Space group	C2/c	P2(1)/c
a [Å]	37.396(3)	8.30690(10)
b [Å]	12.3677(6)	18.4377(2)
c [Å]	16.6331(10)	11.7458(2)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	115.341(7)	109.3331(4)
γ [°]	90.00	90.00
Volume [Å ³]	6952.6(7)	1697.54(4)
Z	8	2
$\rho_{\text{calcd.}}$ [Mg/m ³]	1.14543(12)	1.43966(3)
μ [mm ⁻¹]	0.595	4.171
F(000)	2608	752
Crystal size [mm]	0.50 x 0.31 x 0.03	0.21 x 0.19 x 0.14
2 θ range [°]	3.50 to 48.18	3.41 to 54.92
Index ranges	-42 \leq h \leq 42	-10 \leq h \leq 10
	-14 \leq k \leq 14	-23 \leq k \leq 23
	-18 \leq l \leq 19	-15 \leq l \leq 15
Reflections collected	19852	29815
Independent reflections	5475 [$R_{\text{int}} = 0.1124$]	3870 [$R_{\text{int}} = 0.0684$]
Observed reflections	2486 [$F > 2\sigma(F)$]	2522 [$F > 2\sigma(F)$]
Max. and min. transmission	-	-
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5475 / 0 / 362	3870 / 0 / 178
Goodness-of-fit on F^2	0.744	0.967
R1, wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0361, 0.0697	0.0272, 0.0505
R1, wR2 [all data]	0.0810, 0.1013	0.0586, 0.0594
Largest diff. peak and hole [e/Å ³]	0.172 and -0.271	0.496 and -1.053

2.6.2. Tetraedrisch koordinierte Tetrafulminato-Metallate



Neben den bereits beschriebenen quadratisch planaren Fulminaten konnten auch von zwei tetraedrisch koordinierten Metallfulminaten Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden. Das Tetrafulminatomercurat, $[\text{Hg}(\text{CNO})_4]^{2-}$ ist als Zwischenstufe bei der Reaktion von Knallquecksilber mit Natriumamalgam zu Natriumfulminat anzunehmen^{[192][193]}. *Wieland*^[194] hat bereits auf die Existenz von sehr brisantem $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{CNO})_4]$ hingewiesen. Sehr explosive „Doppelsalze“ von $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ mit Kalium-, Rubidium- und Caesiumfulminat wurden beschrieben^[195]. $[\text{Hg}(\text{CNO})_4] [\text{AsPh}_4]$ konnte durch Auflösen von Quecksilberfulminat in einer wässrigen NaCNO -Lösung und Fällen mit AsPh_4Cl isoliert werden^[193]. Die Synthese von $[\text{Zn}(\text{CNO})_4] [\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2$ gelang durch Zugabe einer wässrigen NaCNO -Lösung zu einer Lösung von ZnSO_4 in wenig Wasser. Anschließend wurde mit einer wässrigen $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{NO}_3$ -Lösung das Produkt als ölige Phase gebildet. Diese wurde abgetrennt, mit Dichlormethan versetzt und anschließend das Produkt durch die Zugabe von Diethylether zur Kristallisation gebracht^[188].

Während das Quecksilber im $[\text{Hg}(\text{CNO})_4]^{2-}$ leicht verzerrt tetraedrisch von den vier Fulminato-Liganden umgeben ist (*Abb. 68, Tab. 52*), zeigt die Koordinationssphäre des $[\text{Zn}(\text{CNO})_4]^{2-}$ eine ideale T_d -Symmetrie (*Abb. 69, Tab. 53*). Die Abweichung zweier Winkel (101.8 und 118.4°) vom idealen Tetraederwinkel (109,5°) im Falle des Tetrafulminatomercurats ist auf die räumliche Nähe von zwei Phenylringen der AsPh_4^+ -Kationen zum $[\text{Hg}(\text{CNO})_4]^{2-}$ -Anion im Kristall zurückzuführen (*Abb. 67*).

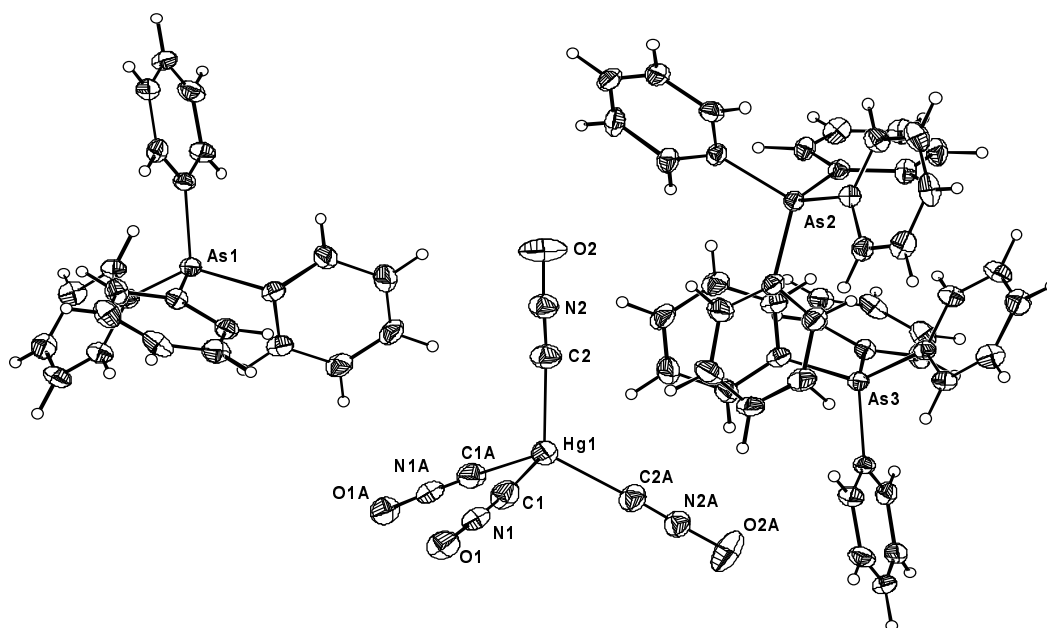


Abb. 67: Hier ist das symmetriegenerierte $As_3Ph_4^+$ -Kation (identisch mit $As_1Ph_4^+$) mit abgebildet, um dessen Einfluß auf den gegenüber dem idealen Tetraederwinkel aufgeweiteten $C2-Hg1-C2A$ -Winkel zu demonstrieren

Die Bindungslängen der Fulminato-Liganden in den Hg(II)- und Zn(II)-Komplexen sind denen der Ni(II)- und Pt(II)-Komplexe sehr ähnlich (Tab. 56). Wie bei den Komplexen $[Ni(CNO)_4]^{2-}$ und $[Pt(CNO)_4]^{2-}$ werden auch bei $[Hg(CNO)_4]^{2-}$ und $[Zn(CNO)_4]^{2-}$ für die Metall-C-Bindung nahezu gleiche Bindungslängen in Cyano- und Fulminato-Komplexen gefunden (Tab. 57). Die M-C-N-O-Gruppen beider Fulminato-Komplexe sind wie die der bereits beschriebenen Ni(II)- und Pt(II)-Komplexe streng linear. Demnach werden auch in diesen Fällen die Bindungsverhältnisse am besten durch die Formel $M-C=N-\overline{O}$ beschrieben.

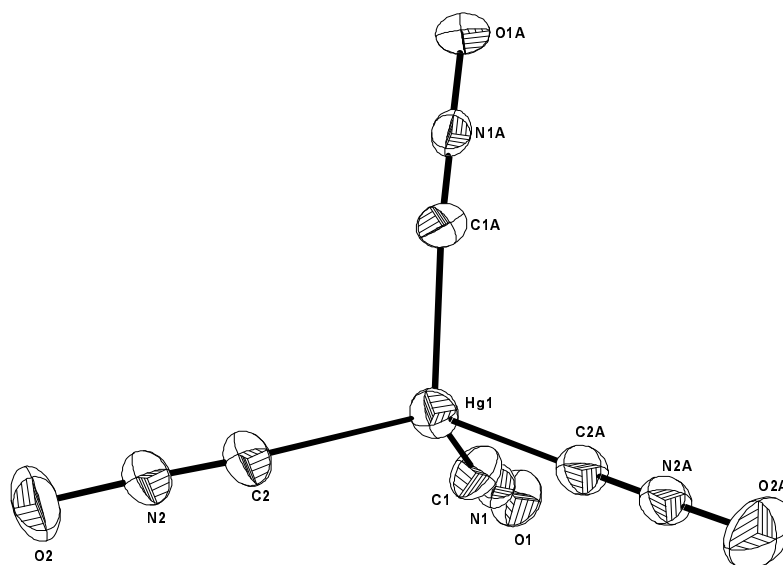


Abb. 68: ORTEP von $[\text{Hg}(\text{CNO})_4]^{2-}$, Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit

Tab. 52: Ausgewählte Bindungslängen [pm] sowie Bindungswinkel $[\circ]$ von $[\text{Hg}(\text{CNO})_4]^{2-}$

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel $[\circ]$	
Hg(1)-C(1)	221.8(8)	C(1)-N(1)-O(1)	179.0(7)
Hg(1)-C(2)	215.6(8)	C(2)-N(2)-O(2)	177.7(9)
C(1)-N(1)	115.0(9)	N(1)-C(1)-Hg(1)	169.9(7)
C(2)-N(2)	112.7(9)	N(2)-C(2)-Hg(1)	176.7(8)
N(1)-O(1)	125.6(8)	C(1)-Hg(1)-C(2)	110.0(3)
N(2)-O(2)	125.0(8)	C(1A)-Hg(1)-C(2)	107.7(3)
		C(1)-Hg(1)-C(1A)	101.8(5)
		C(2)-Hg(1)-C(2A)	118.4(4)

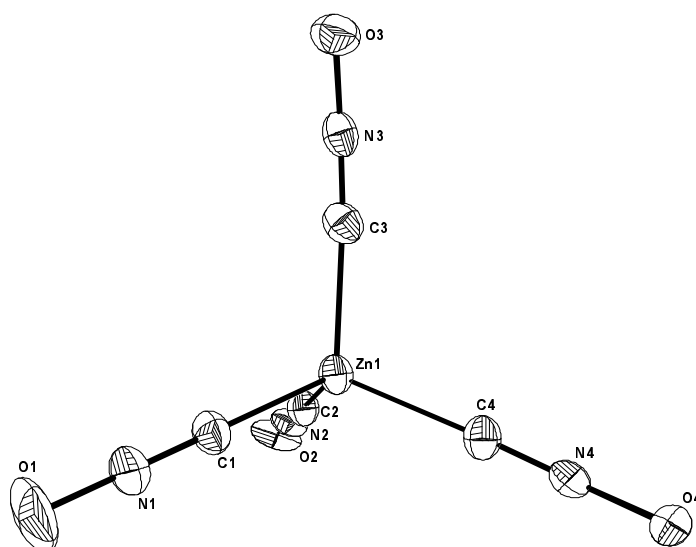


Abb. 69: ORTEP von $[\text{Zn}(\text{CNO})_4]^{2-}$, Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit

Tab. 53: Ausgewählte Bindungslängen [pm] sowie Bindungswinkel [$^\circ$] von $[\text{Zn}(\text{CNO})_4]^{2-}$

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
Zn(1)-C(1)	200.7(3)	C(1)-N(1)-O(1)	179.5(4)
Zn(1)-C(2)	200.4(4)	C(2)-N(2)-O(2)	179.5(4)
Zn(1)-C(3)	201.0(4)	C(3)-N(3)-O(3)	178.7(3)
Zn(1)-C(4)	201.6(3)	C(4)-N(4)-O(4)	179.3(3)
C(1)-N(1)	112.8(3)	N(1)-C(1)-Zn(1)	175.2(3)
C(2)-N(2)	114.1(4)	N(2)-C(2)-Zn(1)	179.4(3)
C(3)-N(3)	115.2(4)	N(3)-C(3)-Zn(1)	174.4(3)
C(4)-N(4)	114.4(4)	N(4)-C(4)-Zn(1)	178.0(3)
N(1)-O(1)	123.4(3)	C(1)-Zn(1)-C(2)	107.5(1)
N(2)-O(2)	125.4(4)	C(2)-Zn(1)-C(4)	110.6(1)
N(3)-O(3)	125.5(3)	C(4)-Zn(1)-C(3)	109.6(1)
N(4)-O(4)	126.0(3)	C(3)-Zn(1)-C(1)	109.6(1)

Tab. 54: Röntgenographische Daten von [Hg(CNO)₄] [AsPh₄]₂ und [Zn(CNO)₄] [N(C₃H₇)₄]₂

	[Hg(CNO) ₄] [AsPh ₄] ₂	[Zn(CNO) ₄] [N(C ₃ H ₇) ₄] ₂
Empirical formula	C ₅₂ H ₄₀ N ₄ O ₄ As ₂ Hg	C ₂₈ H ₅₆ N ₆ O ₄ Zn
Formular weight	1135.31	1212.34
Temperature [K]	293(5)	200(2)
λ (MoKα) [Å]	0.71073	0.7173
Crystal System	Monoclin	Monoclin
Space group	C2/c	P2(1)/c
a [Å]	22.679(4)	20.0798(13)
b [Å]	15.154(2)	17.0981(8)
c [Å]	13.819(7)	21.6859(17)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	104.40(2)	107.679(8)
γ [°]	90.00	90.00
Volume [Å ³]	4600(3)	7093.7(8)
Z	4	4
ρ _{calcd.} [Mg/m ³]	1.639	1.13519(13)
μ [mm ⁻¹]	4.823	0.729
F(000)	2232	2624
Crystal size [mm]	0.38 x 0.28 x 0.25	0.30 x 0.25 x 0.11
2θ range [°]	3.70 to 50.00	3.12 to 48.02
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 1	-24 ≤ h ≤ 18
	-18 ≤ k ≤ 1	-19 ≤ k ≤ 19
	-16 ≤ l ≤ 16	-22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	4710	28563
Independent reflections	4032 [R _{int} = 0.0355]	10909 [R _{int} = 0.0489]
Observed reflections	2952 [F > 4σ(F)]	5984 [F > 2σ(F)]
Max. and min. transmission	0.868 and 0.627	0.9197 and 0.8209
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4032 / 0 / 285	10909 / 0 / 703
Goodness-of-fit on F ²	1.023	0.766
R1, wR2 [I > 2σ(I)]	0.0439, 0.0889	0.0356, 0.0666
R1, wR2 [all data]	0.0715, 0.1003	0.0747, 0.0815
Largest diff. peak and hole [e/Å ³]	0.790 and -0.911	0.504 and -0.302

2.6.3. Oktaedrisch koordiniertes Hexafulminato-Metallat^[190]

Hexafulminatocobaltat $[\text{Co}(\text{CNO})_6]^{3-}$ entsteht durch Umsetzung von CoSO_4 und NaCNO , anschließender Oxidation von $\text{Co}(\text{II})$ zu $\text{Co}(\text{III})$ durch Luft und läßt sich mit $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ oder AsPh_4Cl als $[\text{Cr}(\text{en})_3] [\text{Co}(\text{CNO})_6]^{[184]}$ bzw. als $[\text{AsPh}_4]_3 [\text{Co}(\text{CNO})_6]^{[188]}$ aus der wässrigen Lösung ausfällen. Eine Probe von $[\text{Co}(\text{CNO})_6] [\text{AsPh}_4]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, die vor 30 Jahren hergestellt wurde^{[188][196]}, erwies sich nach dem IR-Spektrum als unverändert. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung von $[\text{Co}(\text{CNO})_6] [\text{AsPh}_4]_3$ in Acetonitril wurden gelbe Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Im Kristall werden die energiereichen $[\text{Co}(\text{CNO})_6]^{3-}$ -Anionen, wie bei den bereits beschriebenen Metallfulminato-Komplexen, durch die großvolumigen AsPh_4^+ -Kationen getrennt und damit „entschärft“. Solche Verbindungen lassen sich daher relativ gefahrlos handhaben und sind auch in organischen Lösemitteln löslich^[197]. Das Hexafulminatocobaltat-Anion hat ideale oktaedrische Struktur (*Abb. 70*), auf die schon das Auftreten nur jeweils einer $\nu_{\text{as}}\text{CNO}$ - und $\nu_{\text{s}}\text{CNO}$ -Bande hinwies^[184]. Die $\text{C}=\text{N}-\text{O}$ -Liganden und die $\text{Co}-\text{C}=\text{N}$ -Bindungen sind praktisch linear. Die $\text{C}-\text{N}-\text{O}$ -Bindungen liegen mit 113 pm ($\text{C}=\text{N}$) und 127 pm ($\text{N}-\text{O}$) im exakt gleichen Bereich wie die der bereits genannten Fulminat-Verbindungen. Die $\text{Co}-\text{C}$ -Bindungen liegen mit 191 pm dagegen im Bereich der kürzesten bisher bei Metallfulminaten gefundenen Metall-Kohlenstoff-Bindungen, was wir vor allem auf die höhere Ladung des Co^{III} -Ions zurückführen. Wichtig erscheint auch hier der Vergleich von Bindungslängen entsprechender Cyano- und Fulminato-Komplexe. Bereits Liebig hat die Analogie der Knallsäure und der Metallfulminate mit der Blausäure und den Cyaniden betont: „.....wenn wir gleich in der Knallsäure und den knallsauren Salzen alle Elemente der Blausäure finden, sie dennoch keine blausauren Verbindungen sind“^[198]. In *Tabelle 57* sind die Metall-Kohlenstoff- und $\text{C}=\text{N}$ -Bindungslängen analoger Cyano- und Fulminato-Komplexe aufgeführt. Sie sind für beide Homologe nahezu gleich, was für sehr ähnliche Bindungsverhältnisse für die Metall-C-Bindung spricht.

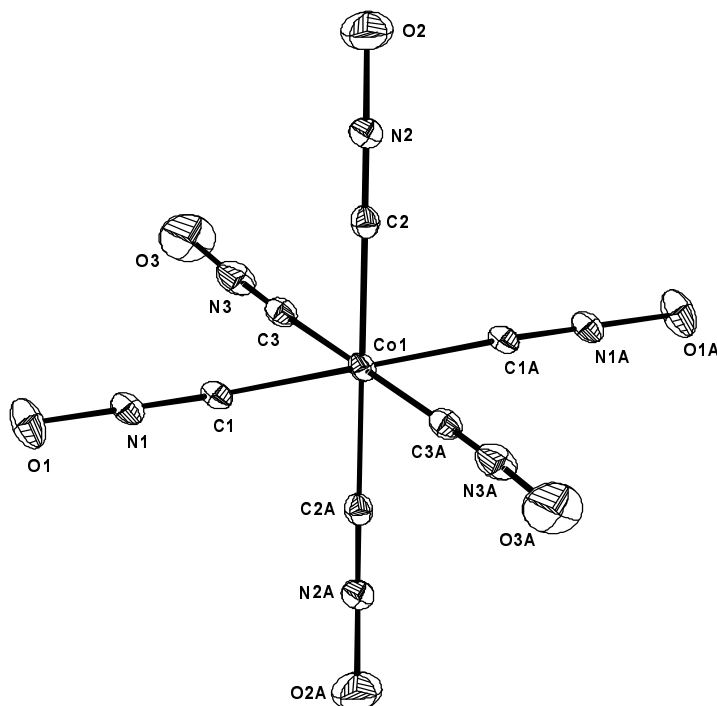


Abb. 70: ORTEP von $[\text{Co}(\text{CNO})_6]^{3-}$, Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit

Tab. 54: Ausgewählte Bindungslängen [pm] sowie Bindungswinkel $[\circ]$ von $[\text{Co}(\text{CNO})_6]^{3-}$

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel $[\circ]$	
Co(1)-C(1)	190.9(5)	C(1)-N(1)-O(1)	178.5(5)
Co(1)-C(2)	191.4(6)	C(2)-N(2)-O(2)	177.3(6)
Co(1)-C(3)	192.3(6)	C(3)-N(3)-O(3)	178.2(6)
C(1)-N(1)	113.7(6)	N(1)-C(1)-Co(1)	177.6(4)
C(2)-N(2)	112.7(6)	N(2)-C(2)-Co(1)	175.5(5)
C(3)-N(3)	112.7(7)	N(3)-C(3)-Co(1)	177.9(5)
N(1)-O(1)	126.9(5)	C(1)-Co(1)-C(2)	90.3(2)
N(2)-O(2)	126.7(6)	C(1)-Co(1)-C(3)	90.1(2)
N(3)-O(3)	127.3(7)	C(2)-Co(1)-C(3)	89.1(2)

Tab. 55: Röntgenographische Daten von [Co(CNO)₆] [AsPh₄]₃

	[Co(CNO) ₆] [AsPh ₄] ₃
Empirical formula	C ₈₀ H ₆₃ N ₇ O ₆ As ₃ Co
Formular weight	1502.098
Temperature [K]	200(3)
λ (MoKα) [Å]	0.71073
Crystal System	Triclin
Space group	P-1
a [Å]	12.9560(12)
b [Å]	14.1896(16)
c [Å]	19.971(2)
α [°]	92.707(14)
β [°]	97.670(13)
γ [°]	108.277(12)
Volume [Å ³]	3439.6(6)
Z	2
ρ _{calcd.} [Mg/m ³]	1.4504
μ [mm ⁻¹]	1.742
F(000)	1532
Crystal size [mm]	0.41 x 0.11 x 0.04
2θ range [°]	3.04 to 48.14
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 13
	-16 ≤ k ≤ 16
	-22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	22290
Independent reflections	10214 [R _{int} = 0.0942]
Observed reflections	6215 [F > 2σ(F)]
Max. and min. transmission	0.9305 and 0.7792
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10214 / 0 / 863
Goodness-of-fit on F ²	0.851
R1, wR2 [I > 2σ(I)]	0.0475, 0.0972
R1, wR2 [all data]	0.0857, 0.1070
Largest diff. peak and hole [e/Å ³]	0.631 and -0.836

Tab. 56: Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in Metallfulminaten

	M-C	C=N	N-O	M-C=N	C=N-O
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ ^[199]	198	113	127	179	178
$[\text{Au}(\text{CNO})_2]^-$ ^[200]	201	110	125	179	178
Ph_3PAuCNO ^[201]	194	115	127	163	179
AgCNO ^[202]	218	116	125	/	180
$[\text{Hg}(\text{CNO})_4]^{2-}$ ^[191]	219	114	125	173	179
$[\text{Co}(\text{CNO})_6]^{3-}$ ^[190]	191	113	127	178	179
$[\text{Ni}(\text{CNO})_4]^{2-}$ ^[203]	187	114	126	174	179
$[\text{Pt}(\text{CNO})_4]^{2-}$ ^[203]	199	115	126	179	179
$[\text{Zn}(\text{CNO})_4]^{2-}$ ^[203]	200	114	125	178	179

Tab. 57: Bindungslängen (pm) von Cyano- und Fulminato-Komplexen

	M-C	C=N
$[\text{Hg}(\text{CNO})_4]^{2-}$ ^[191]	219	114
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ ^[204]	218	114
$[\text{Co}(\text{CNO})_6]^{3-}$ ^[190]	191	113
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ²⁰⁵	189	115
$[\text{Ni}(\text{CNO})_4]^{2-}$ ^[203]	187	114
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ^[206]	186	113
$[\text{Pt}(\text{CNO})_4]^{2-}$ ^[203]	199	115
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ ^[207]	ca. 200	ca.115
$[\text{Zn}(\text{CNO})_4]^{2-}$ ^[203]	200	114
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ^[208]	202	116

3. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Synthese, Charakterisierung, Reaktivität und katalytische Aktivität von metallorganischen Verbindungen mit natürlichen und nichtnatürlichen α -Amino-Carboxylatliganden vorgestellt.

Diese Arbeit gliedert sich in fünf Themenbereiche

- A) Der erste Schwerpunkt (Kapitel 2.) dieser Arbeit lag in der Synthese von metallorganischen Ni(II)- und Pd(II)- η^2 -N,O-Chelat-Verbindungen mit natürlichen α -Amino-Carboxylatliganden und der Untersuchung deren katalytischer Aktivität bei der Olefinpolymerisation bzw. der *Heck*-Reaktion. Ferner wurde anhand von experimentellen Daten und theoretischen Studien die Bildung von *cis/trans*-Isomeren solcher metallorganischer Verbindungen diskutiert.
- B) In Kapitel 2.2. wird die Koordinationschemie der nichtnatürlichen Aminosäuren *R*-3-(3-Pyridyl)alanin, *R*-3-(2-Pyridyl)alanin und *R,S*-Propargylglycin insbesondere im Hinblick auf eine Vermeidung der Koordination der Seitenkette beschrieben.
- C) Kapitel 2.3. behandelt die Synthese von neuen ungesättigten 16- e^- -Halbsandwich-Verbindungen von Ir(III).
- D) Die Synthese von neuen η^3 -Allylkomplexen von Rh(III) mit α -Aminocarboxylaten als η^2 -N,O-Chelatliganden und deren interessante NMR-spektroskopischen Eigenschaften werden in Kapitel 2.4. behandelt.
- E) Das letzte Kapitel dieser Arbeit (Kapitel 2.5.) befaßt sich mit der Synthese und dem Einsatz von metallorganischen Halbsandwich-Verbindungen von Ru(II), Rh(III) und Ir(III) als N,O-Schutzgruppen der basischen Aminosäure L-Lysin.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser fünf Themenbereiche sind im folgenden zusammengefaßt:

Zu A):

Der Einsatz von späten Übergangsmetallverbindungen in der Katalyse war in den letzten Jahren Gegenstand vieler Untersuchungen. Ihr großer Vorteil liegt in der Toleranz von Heteroatomen im Polymerisationsmedium oder in Form funktioneller Gruppen. Durch Umsetzung einer monomeren Ni(II)-Spezies bzw. einer bromverbrückten Pd(II)-Verbindung gelang die Synthese von mehreren η^2 -N,O-Chelat-Verbindungen von Ni(II) und Pd(II), deren katalytische Eigenschaften in Bezug auf die Olefinpolymerisation bzw. die Heck-Reaktion getestet wurden.

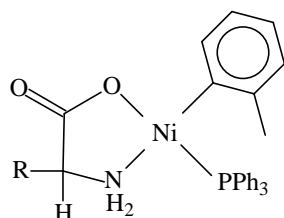


Abb. 71: Nickel-Komplexe

Tab. 58: Ni(II)-N,O-Chelate

Verb.	Aminosäure
4	Glycin
5	L- ^t Leucin
6	L-Phenylalanin
7	L-Tryptophan
8	L-Prolin

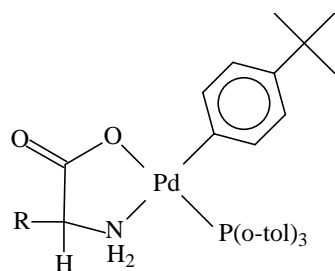


Abb. 72: Palladium-Komplexe

Tab. 59: Pd(II)-N,O-Chelate

Verb.	Aminosäure
9	Glycin
10	L-Alanin
11	L-Valin
12	L-Leucin
13	L-Prolin
14	L-Phenylalanin
15	L-Tryptophan

Die Ni(II)-Verbindung **4** zeigte für die Olefinpolymerisation im Vergleich zu anderen jüngst vorgestellten Ni(II)-Komplexen (Abb. 73) eine außerordentlich hohe Aktivität (Tab. 60), hervorragende Produkteigenschaften der gebildeten Polymere und dank exzellenter Heteroatom-Toleranz ein sehr breit gefächertes Einsatzspektrum, sowohl im Hinblick auf die Wahl geeigneter Polymerisationsmedien (Aceton, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether, Dimethylformamid und sogar Wasser), als auch im Bezug auf die Verwendung unterschiedlicher Comonomere (Acrylsäurederivate, Carbonsäurederivate oder Imide), die bis zu einem Gehalt von 50 mol% zugeführt werden können.

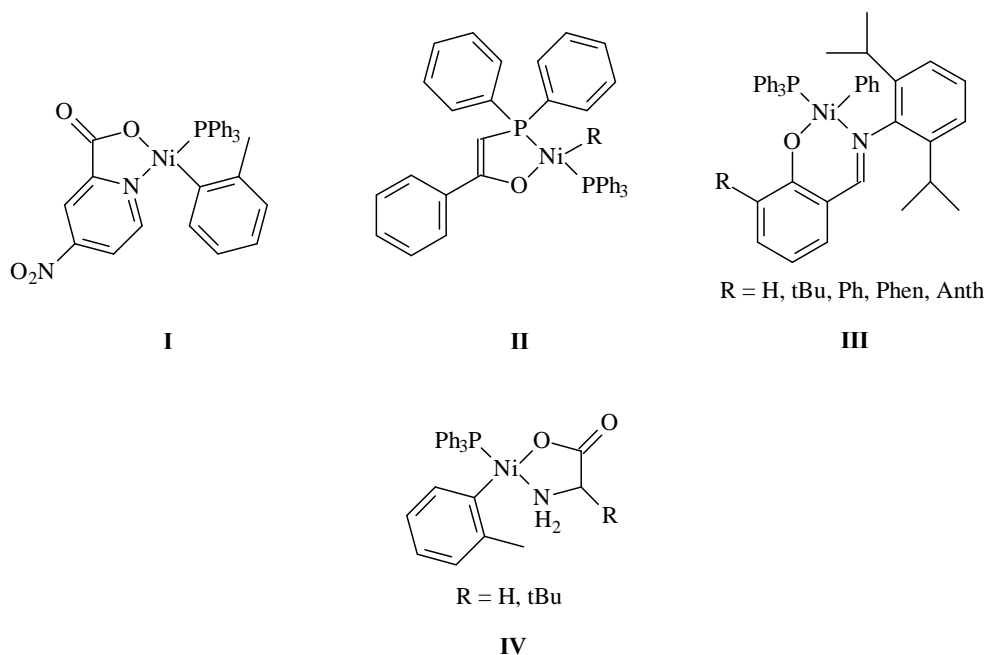


Abb. 73: Polymerisationskatalysatoren im Vergleich

Tab. 60: Polymerisationsergebnisse

Verb.	TON	M _w	Branch content
I	13	Oligomere	≈ 20
II	168	> 100 000	≈ 20
III	940	236 000	≈ 40
IV	1818	900 000	≤ 50

TON : Turn Over Number in kgPE / molNi · h; M_w : Molekulargewicht des gebildeten Polymers in g / mol; Branch content : Anzahl der Verzweigungen pro 1000 Atome der Kette

Die Pd(II)-N,O-Chelate zeigten für die Aryl-Olefinierung (*Heck*-Reaktion) keinerlei Aktivität. Gründe dafür liegen bei Verbindung **9-11** wohl in der geringen thermischen Stabilität in Lösung. Obwohl die Verbindungen **12-15** ausreichende thermische Stabilität in Lösung zeigen, konnte dennoch keine Aktivität beobachtet werden. Die Gründe dafür sind nicht bekannt.

Zu B):

Aminosäuren mit nichtproteinogenen Seitenketten beanspruchen großes Interesse. Sperrige Seitenketten haben z.B. einen Einfluß auf die Tertiärstruktur von Peptiden und damit auf deren biologische Aktivität. Aminosäuren mit metallkoordinierenden Seitenketten sind in zweierlei Hinsicht von Interesse. Zum einen können durch die Metallkoordination starre Brücken eingeführt werden, wodurch die beim Design von Peptidomimetica erforderliche Flexibilitätseinschränkung der Peptidkette bewerkstelligt wird. Auf der anderen Seite werden Aminosäuren mit solchen Seitenketten eingesetzt, um eine spezifische Peptid-Konformation durch ein Metalltemplat zu induzieren. Schon *Haas* war es gelungen, je einen Vertreter solcher Komplexe mit *R*-3-(3-Pyridyl)alanin von Ru(II) und Ir(III) zu synthetisieren, die sehr leicht dimerisieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, welches eine Dimerisierung solcher Komplexe möglichst vollständig verhindert. Durch Umsetzung halogenverbrückter Pd(II)-, Rh(III)- Ir(III)- und Ru(II)-Spezies bei -78°C mit den unnatürlichen Aminosäuren *R*-3-(3-Pyridyl)alanin und *R*-3-(2-Pyridyl)alanin konnten eine Reihe von monomeren η^2 -N,O-Chelaten synthetisiert und eindeutig charakterisiert werden (*Abb. 74*):

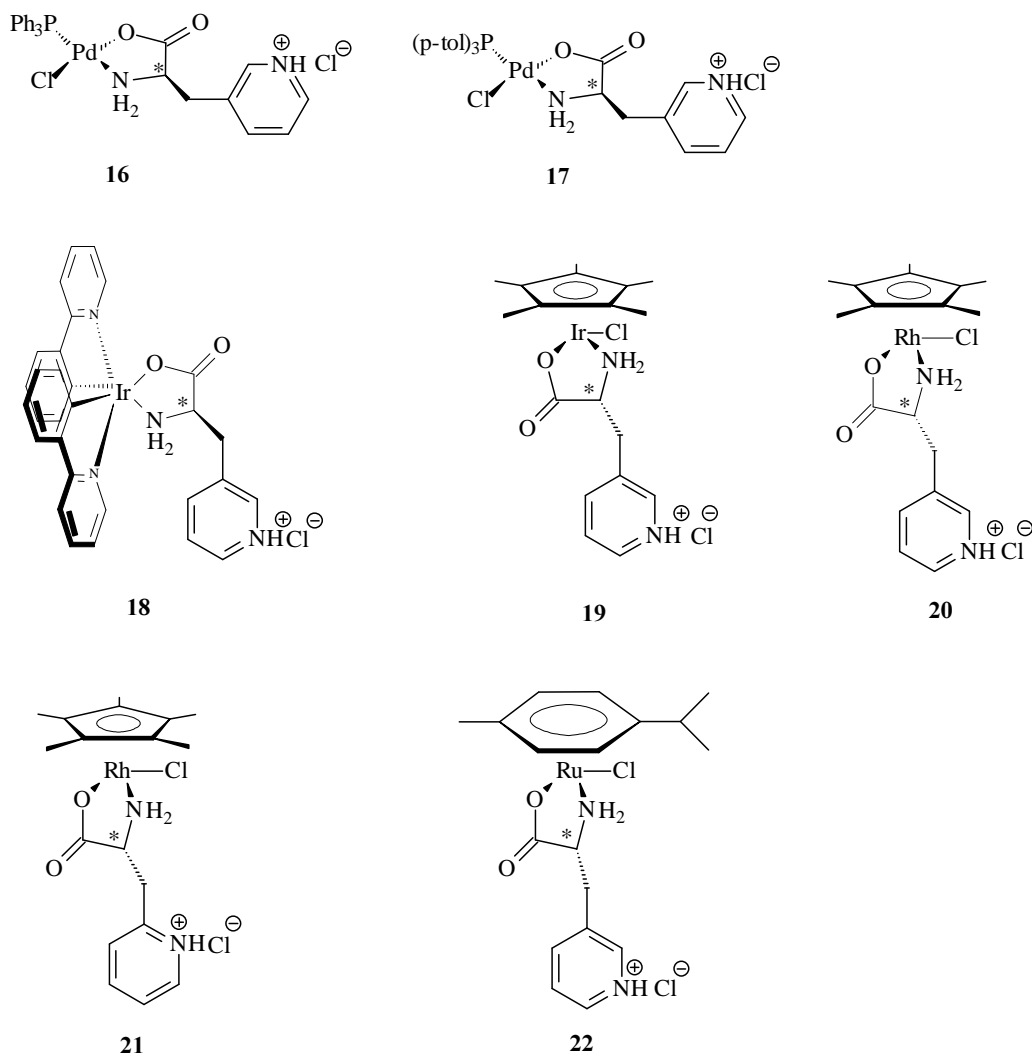


Abb. 74: R-3-(3-Pyridyl)alanin und R-3-(2-Pyridyl)alanin Komplexe

In den Pyridylalanin-Komplexen **16-22**, ist der Pyridylstickstoff durch Protonierung geschützt, sodaß eine Koordination an weitere metallorganische Fragmente ausgeschlossen werden kann. Erst durch Zusatz von Base entstehen mehrkernige Komplexe (Abb. 75-79).

Zusammenfassung

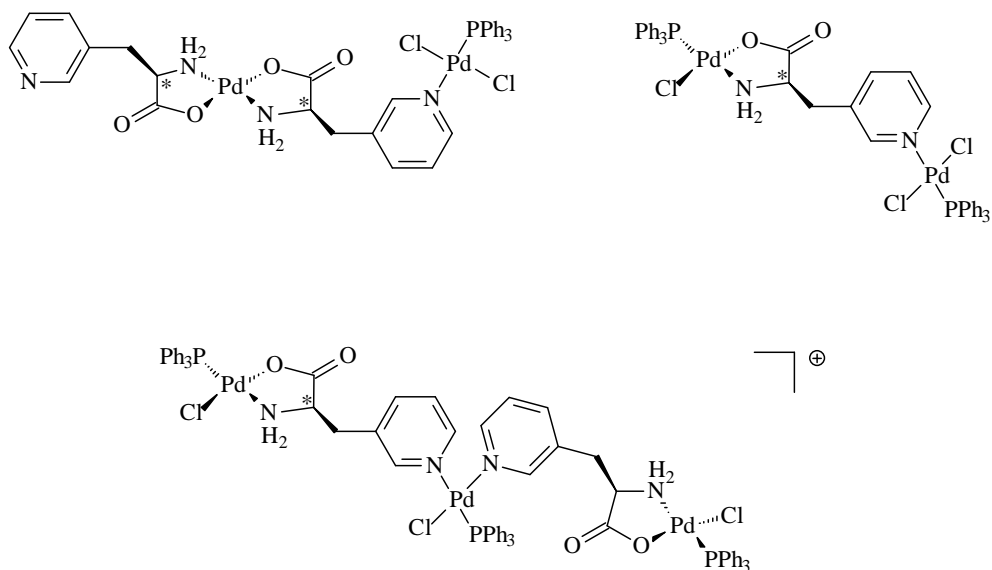


Abb 75: Nach Basenzusatz beobachtete mehrkernige Verbindungen von 16

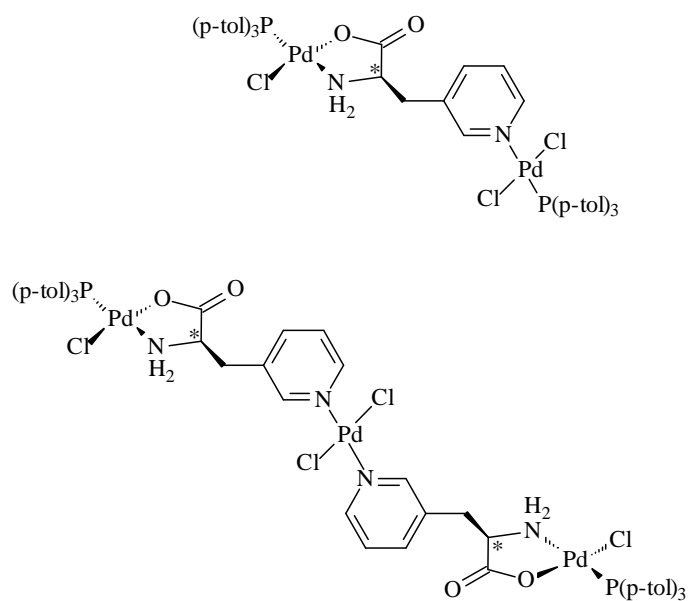


Abb. 76: Nach Basenzusatz beobachtete mehrkernige Verbindungen von 17

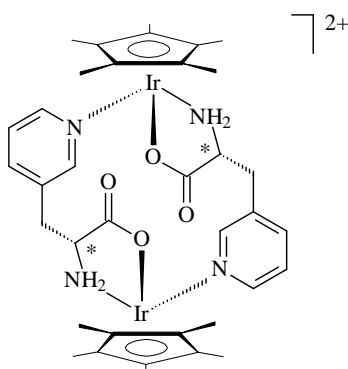


Abb. 77: Dimeres von 19 nach Basenzusatz

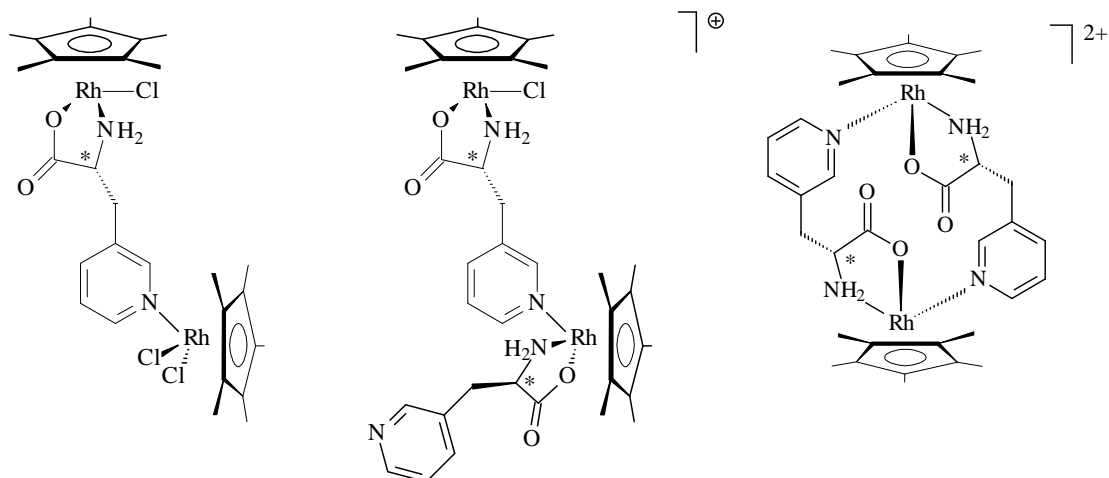


Abb. 78: Dimere von 20 nach Basenzusatz

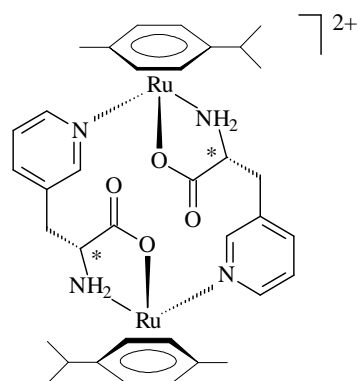


Abb. 79: Dimeres von 22 nach Basenzusatz

Aufgrund der hohen Reduktionsfähigkeit des *R,S*-Propargylglycin-Liganden gegenüber Übergangsmetallionen in metallorganischen Verbindungen konnten nur zwei η^2 -N,O-Chelat-Komplexe synthetisiert und charakterisiert werden (Abb. 80).

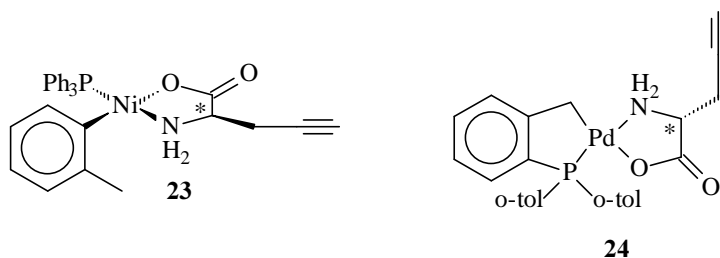


Abb. 80: Propargylglycin-N,O-Chelate

Zu C):

In den letzten Jahren gab es ein wachsendes Interesse an koordinativ ungesättigten „two-legged Pianostuhlhalbsandwich-Komplexen“ als mögliche Kandidaten für eine katalytische Anwendung in der Organischen Chemie, bieten doch solche koordinativ ungesättigten Verbindungen von Anfang an eine freie Koordinationsstelle für das Substrat. Durch Umsetzung der chlorverbrückten Spezies $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ mit dem Biuret- und Malonsäurediamid-Dianion gelang es zunächst, achirale 16-e^- -Halbsandwich-Verbindungen von Ir(III) zu synthetisieren (Abb. 81). Eine Röntgenstrukturanalyse des Biureto-Komplexes **27** bestätigt die ungesättigte Natur am Iridium-Atom. Das Ziel war jedoch die Darstellung von chiralen ungesättigten Ir(III)-Halbsandwichverbindungen. Dies wurde durch die erfolgreiche Synthese eines 16-e^- - $\text{Cp}^*\text{Ir(III)}$ -Komplexes mit einem Dipeptid als N,N-Chelatliganden erreicht (Abb. 81). Komplex **29** ist der erste Vertreter einer vollkommen neuen Gruppe von 16-e^- -Halbsandwich-Verbindungen. Auch hier konnte der koordinativ ungesättigte Charakter der Verbindung mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse eindeutig belegt werden.

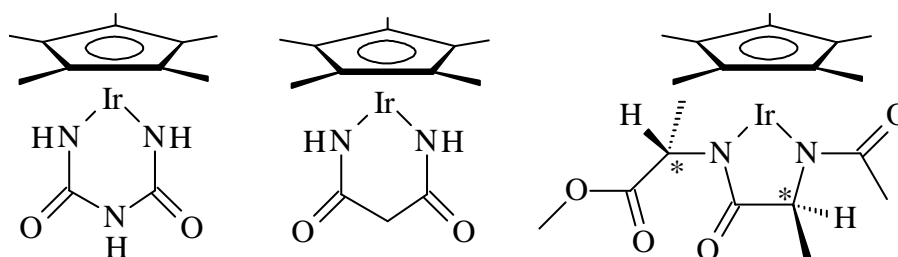


Abb. 81: synthetisierte 16-e^- -Spezies

Zu D):

Der erste chlorverbrückte π -Allylkomplex mit Rhodium als Zentralmetall wurde von *J. Powell* und *B. L. Shaw* im Jahre 1966 beschrieben. *M. Green* und *G. J. Parker* stellten im Jahre 1974 genauere NMR-spektroskopische Untersuchungen an einer Reihe von $[\text{Rh}(\text{allyl})_2\text{L}_2]^+$ -Kationen und Neutralkomplexen des Typs $[(\text{allyl})_2\text{Rh}(\text{L-L})]$ (mit L-L = Tropolonat und 2-, 3-, 4-Picolinat) an, um die bis dahin bei isoelektronischen und isostrukturellen Ru-bis(allyl)-Komplexen vermutete Existenz dynamischer Prozesse (*syn-anti*- und *left-to-right*-exchange) der Allylliganden beweisen zu können. Für uns war es von besonderem Interesse, ob einfache α -Aminocarboxylat-N,O-Chelate dieser Verbindungen dieselben Eigenschaften aufweisen. Dazu wurden eine Reihe von $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Rh}(\text{AS})]$ -

Komplexen (AS = Glycin, Alanin, Valin, Isoleucin, Prolin, Phenylalanin, Phenylglycin und Tyrosin) synthetisiert (Abb. 82) und auf ihr dynamisches Verhalten in Bezug auf auftretenden *N,O*-, *left-to-right*- und *syn-anti-exchange* in Lösung hin untersucht.

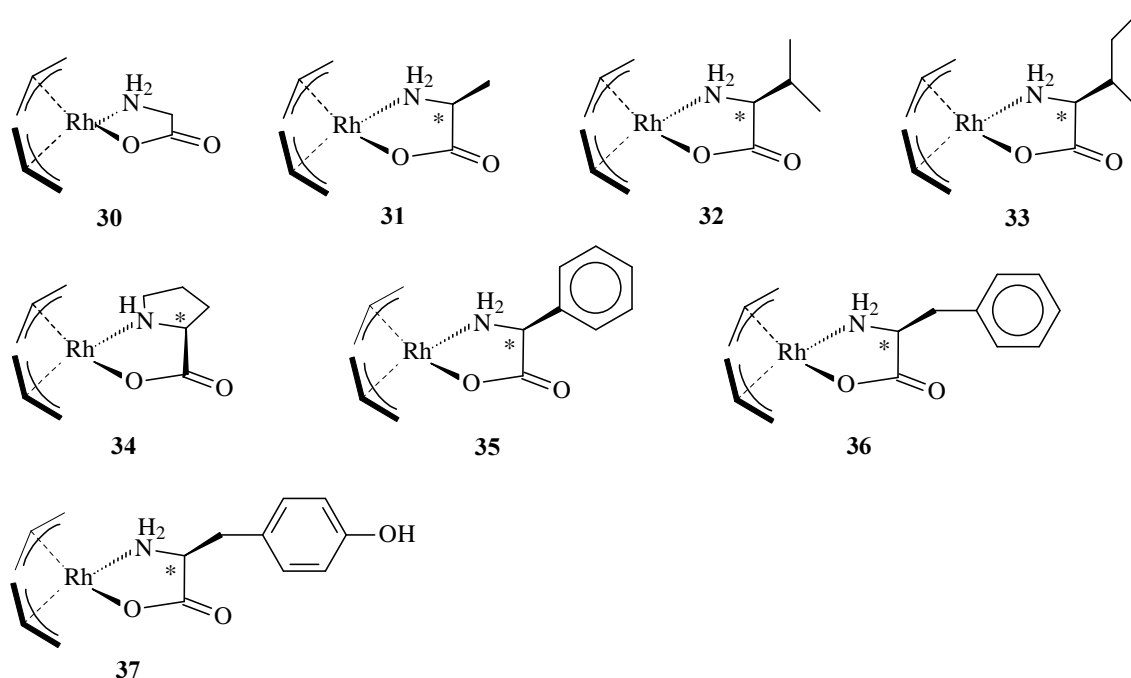


Abb. 82: Synthetisierte $(allyl)_2Rh$ -*N,O*-Komplexe

Die durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten lediglich bei Verbindung **30** das Auftreten eines *N,O*-Austausches. Grund hierfür ist die geringe Stabilität der dargestellten Verbindungen **30-37** in Lösung. Bereits bevor eine Meßtemperatur erreicht wird, die durch zusätzlichen *left-to-right*- oder *syn-anti*-Austausch zu einem AX_2M_2 - oder gar einem AX_4 -Spinsystem für die Allylprotonen führt, beginnt die Zersetzung der synthetisierten Verbindungen.

Zu E):

Schon sehr früh (1972) wurden in unserem Arbeitskreis Pt(II) und Pd(II)-Komplexfragmente als wirksame Aminoschutzgruppen verwendet. So konnten z.B. Veresterungen oder die Bildung von Amidn, Peptiden oder Säurechloriden an der Carboxylgruppe von N-koordinierten Aminosäuren durchgeführt werden. Von besonderem Interesse ist die Fähigkeit der Übergangsmetalle, mit α -Aminocarboxylaten *N,O*-Chelate zu bilden und damit sowohl die α -Amino- als auch die α -Carboxylatgruppe vor weiteren Reaktionen zu schützen. In Fortführung früherer Arbeiten im Arbeitskreis, wurden Halbsandwich-Komplexe auf ihre

Fähigkeit hin untersucht, als potentielle Schutzgruppen für die Carboxylat- und die α -Aminogruppe, im Falle der basischen Aminosäure L-Lysin, zu dienen. Zu diesem Zweck wurden mit Hilfe des gleichen Verfahrens, das bereits die Synthese der Pyridylalanin-Komplexe ermöglichte, eine Reihe von Lysin-Komplexen mit protonierter Seitenkette dargestellt (*Abb. 83* und *Abb. 84*).

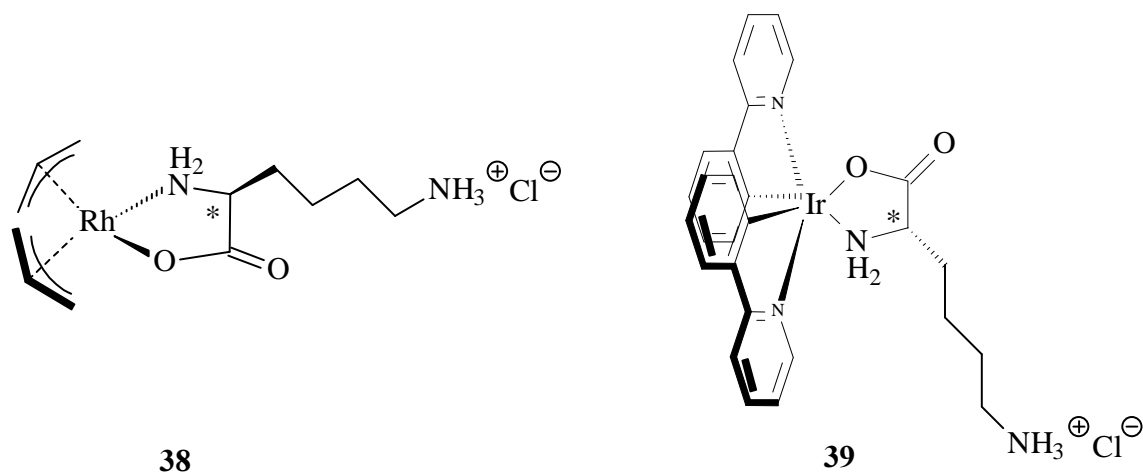


Abb. 83: synthetisierte Lysin-Komplexe

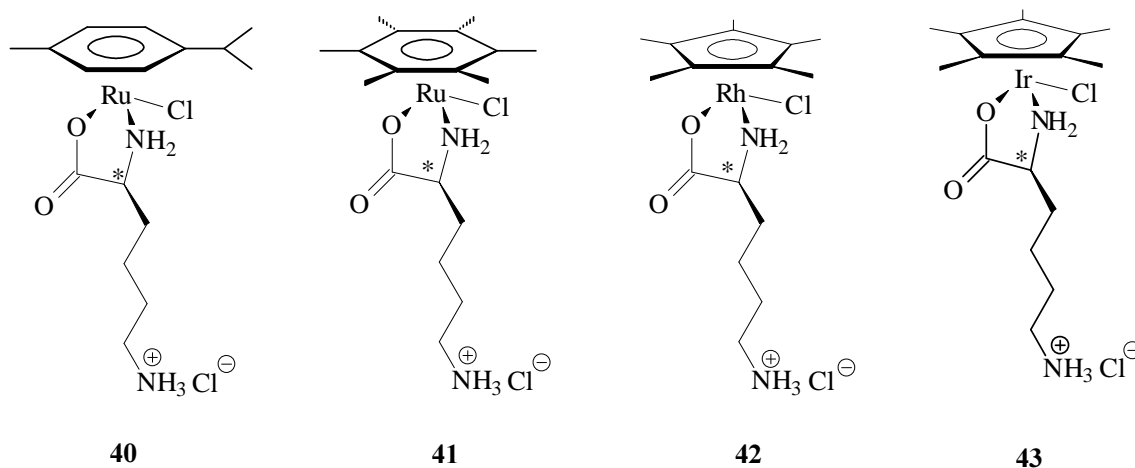


Abb. 84: synthetisierte Halbsandwich-Lysin-Komplexe

Um nun die Eigenschaften dieser Verbindungen als N,O-Schutzgruppen untersuchen zu können, wurde beispielhaft für solche Komplexe die Verbindung **43** weiter umgesetzt. Zunächst wurde unter Zugabe von Base an den N-Terminus des Lysin-Liganden ein Cp^*RhCl_2 -Fragment koordiniert. Dabei wurde die Verbindung **44** erhalten (*Abb. 85*).

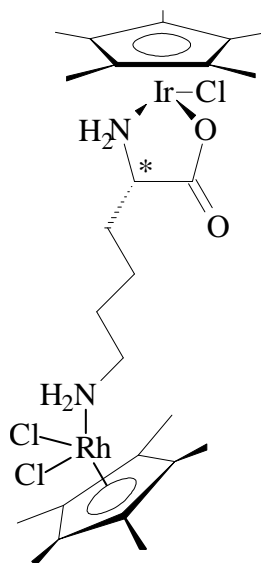


Abb. 85: Verbindung 44

Es konnte so gezeigt werden, daß sich die untersuchten metallorganischen Fragmente gut als Schutzgruppen für α -Aminocarboxylate in Komplexierungsreaktionen eignen. Desweiteren wurde untersucht, ob dies auch auf z.B. Kondensationsreaktionen an funktionalisierten Aminosäuren ausgeweitet werden könnte. Dazu wurde Verbindung 43 mit einem aktivierten Z-geschützten Glycin-Ester umgesetzt und das Reaktionsprodukt 45 charakterisiert (Abb. 86).

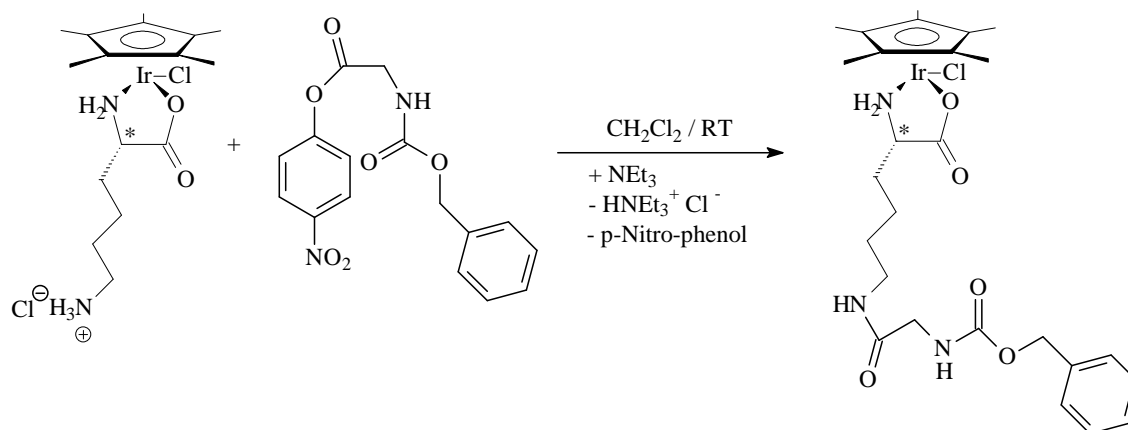


Abb. 86: Synthese von 45

Die erfolgreiche Umsetzung zu Verbindung 45 zeigte, daß es gelungen war, die α -Carboxylat- und die α -Aminofunktion des Lysinato-Liganden während der Umsetzung mit Z-Glycin-ONp dauerhaft an das Iridium-Fragment zu fixieren. Somit konnte gezeigt werden, daß solche metallorganischen Fragmente gut als Schutzgruppen für funktionalisierte α -Aminocarboxylate auch in Kondensationsreaktionen eingesetzt werden können.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeines

4.1.1. Arbeitsmethodik

Die verwendeten Lösungsmittel wurden in einer Umlaufapparatur nach Standardmethoden absolutiert (Pentan, THF, Ether, DME: Lithiumaluminiumhydrid; Benzol, Toluol, Hexan: Natrium/Benzophenon; Dichlormethan: CaH; Methanol: Magnesium-Späne). Die Aufbewahrung erfolgte teilweise in Steigrohrgefäßen mit fettfreien Young-Hähnen. Als deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden CD_2Cl_2 , CDCl_3 , CD_3OD , D_2O , d_6 -DMSO, CD_3CN , d_6 -Aceton und d_8 -THF verwendet. Alle Umsetzungen, sofern nicht anders angegeben, wurden in ausgeheizten Schlenkrohren oder -kolben unter Argon durchgeführt (Fa. Messer/Griesheim, Reinheit 5.0). Die Trennung von fest-flüssig Gemischen erfolgte mit einer Laborzentrifuge (Cryofuge 6000, Fa. Heraeus) mit Polyethylen-Einsätzen für die Schlenkrohre. Reste von ionischen Verbindungen wurden durch Filtration über Celite (Hyflo Super Cel[®], Fa. Merck) entfernt. Die Produkte wurden im allgemeinen mindestens 3h im Ölpumpenvakuum (ca. 60°C) getrocknet. Ausbeuteangaben beziehen sich auf die im molaren Unterschuß eingesetzte Komponente. Die Ausbeuten sind nicht optimiert. Die bei den Synthesen häufig entstehenden N,P-*cis/trans*-Isomere wurden nicht getrennt.

Abweichungen von den allgemeinen Arbeitsvorschriften sind gegebenenfalls in den einzelnen Versuchsvorschriften ausdrücklich vermerkt.

4.1.2. Physikalische Messungen

Zur Aufnahme von NMR-Spektren standen folgende Geräte zur Verfügung :

- Jeol EX 400 ^{13}C und ^1H .
- Jeol Eclipse 400 ^{13}C und ^1H .
- Jeol GSX 270 ^{13}C , ^1H und ^{31}P .

Interne Standards für die NMR-Messungen waren TMS (^1H , ^{13}C) oder die Lösungsmittel, als sekundäre Standards. Für die Messung von ^{31}P -NMR-Spektren wurde als externer Standard 85% H_3PO_4 verwendet. Integrale wurden von den NMR-Spektrometern durch automatische

Integration berechnet. Chemische Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben, Kopplungskonstanten als Absolutwerte in Hz. Das Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurde in keinem Fall bestimmt. Die NMR-Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur aufgenommen.

Die IR-Spektren wurden mit einem Nicolet 520 FT-IR-Spektrometer in KBr (4000-600 cm^{-1}) oder Polyethylen (600-200 cm^{-1}) aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Departments Chemie der LMU München durchgeführt.

Schmelzpunkte wurden in Kapillaren mit dem Schmelzpunktmeßgerät *Mel-Temp (Laboratory-Devices)* bestimmt und sind in allen Fällen unkorrigiert wiedergegeben.

Massenspektroskopische Aufnahmen wurden auf einem Finnigan MAT 90 (m-Nitrobenzylalkohol als Matrix) erstellt.

Die Molekülorbital-Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian98^[209] am Vektorrechner des Leibnitz-Rechenzentrums in München durchgeführt.

Die Reflexintensitäten der Verbindungen wurden auf einem Siemens(Bruker)-P4-Diffraktometer (Siemens P4-Vierkreis, graphitmonochromatisierte Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bzw. einem Stoe IPDS (Image Plate) gesammelt. Die Kristalle wurden der Mutterlösung entnommen, mit Perfluorpolyetheröl überzogen und in ein Markröhrchen montiert. Lorentz- und Polarisations-Absorptionskorrekturen wurden durchgeführt (XSCANS, Siemens Energy & Automation, Inc. Ver. 2.20). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst, für die Verfeinerung die Funktion $\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]$ mittels Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren nach Gauß (SHELXS-97/93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997) minimiert.

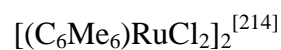
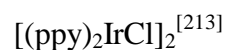
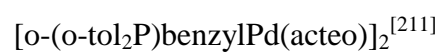
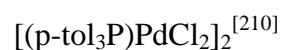
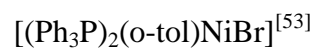
4.1.3. Ausgangsverbindungen

Neben den in der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute erhältlichen Chemikalien wurden Aminosäuren und anderer organische Ausgangsverbindungen von den Firmen *Aldrich, Merck, Fluka, Sigma, Lancaster* und *Strem* bezogen.

Als Basen wurden Natriummethanolat-, Natriumhydroxid-Lösung (Methanol), NEt_3 oder $\text{N}(\text{n-Octyl})_3$ verwendet. Die Darstellung erfolgte durch Lösen einer entsprechenden Menge Natrium in Methanol. Die Konzentration wurde jeweils durch Titration mit 0.1 molarer HCl

und pH-Elektrode bestimmt. Diese Lösungen wurden unter anderem zur Darstellung der Natrium-Salze von α -Aminosäuren verwendet.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach z.T. leicht modifizierten Literaturvorschriften hergestellt:



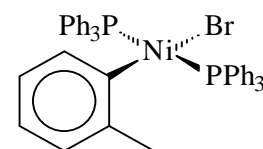
Die dazu verwendeten Edelmetallsalze waren größtenteils Spenden der Firma *Degussa* (Hanau).

4.2. Arbeitsvorschriften und spektroskopische Daten

4.2.1. Umsetzung trans-[Ni(o-tol)Br(PPh₃)₂] mit Aminocarboxylaten

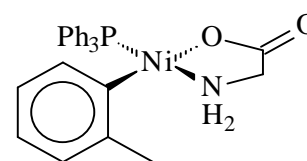
Synthese der Ausgangsverbindung trans-[Ni(o-tol)Br(PPh₃)₂] **2**

Die Verbindung trans-[Ni(o-tol)Br(PPh₃)₂] wurde nach einer leicht modifizierten Methode von K. J. Cavell [1] dargestellt. Dazu gibt man in einen 100ml Schlenkkolben 1.88 g (2.87 mmol) Ni(PPh₃)₂Cl₂ oder 2.13 g (2.87 mmol) Ni(PPh₃)₂Br₂ und 1.12 g (17.22 mmol) aktiviertes Zn-Pulver (aktiviert indem man das Zn-Pulver mit einer gesättigten NH₄Cl-Lösung wäscht und im Trockenschrank bei 110°C trocknet). Nun gibt man ca. 25 ml THF und 0.69 ml (5.74 mmol) 2-Bromtoluol hinzu. Die Reaktionsmischung wird 15 Min. bei 35°C im Ultraschallbad mit einem KPG-Rührer gerührt. Die anfangs grünschwarze Suspension färbt sich nun rotbraun. Anschließend wird der unlösliche Rückstand über eine kurze Celite-Säule von der rotbraunen Lösung abgetrennt. Das Filtrat wird mit ca. 40 ml Methanol versetzt und über Nacht bei -32°C gelagert um das Produkt zur Kristallisation zu bringen. Das auskristallisierte Produkt wird abgetrennt und mit kaltem Methanol gewaschen. Eine weitere Reinigung ist nicht mehr erforderlich



Synthese von [(PPh₃)(o-tolyl)(η²-N,O-glycinato)Ni] **4**

In einem Schlenkrohr wird eine dunkelorange Lösung von 226.2 mg (0.3 mmol) trans-[Ni(o-tol)Br(PPh₃)₂] in ca. 20ml THF bei RT vorgelegt. In ca. 10 ml Methanol werden 22.5 mg (0.3 mmol) Glycin mit der äquimolaren Menge methanolischer Natriummethan-olat-Lösung versetzt.



Diese Suspension fügt man langsam unter Rühren zur Vorlage hinzu. Schon nach 50%iger Zugabe ändert sich die Farbe der Vorlagelösung von dunkelorange nach hellgelb. Nun läßt man noch 2h bei RT rühren. Währenddessen kommt es zu einer deutlichen Eintrübung der Reaktionslösung (NaBr). Die entstandene nun trübe, hellgelbe Lösung wird vom unlöslichen Rest mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt und das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt. Anschließend wird der orange zähe Rückstand mit ca. 15 ml Ether versetzt (um das bei der Reaktion abgespaltene PPh₃ zu entfernen) und die Suspension ca. 40 Min. lang gerührt. Danach wird das nun hellgelbe in Ether weitgehend unlösliche Produkt abzentrifugiert und anschließend mit Pentan gewaschen.

Experimenteller Teil

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3332 \text{ cm}^{-1}$ m, 3282 m (NH), 1634 s (COO), 1609 s (NH)

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 2.59$ (s, 3H, CH_3Ph), 3.19 (m, 2H, NH_2), 3.36 (m, 2H, $\alpha\text{-H}$), 6.25-6.67 (m, 4H, CH_3Ph), 7.17-7.71 (m, 15H, Ph_3P)

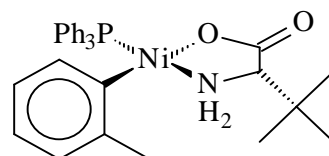
$^{31}\text{P-NMR}$ (109.4 MHz, CD_3OD): $\delta = 28.36$ (s, PPh_3).

Summenformel: $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{PNi} \times 0.25 \text{ NaBr}$ (511.90 g/mol)

Elementaranalyse:	ber.	C 63.92	H 2.76	N 5.18
	gef.	C 63.72	H 3.05	N 5.37

Synthese von $[(\text{PPh}_3)(o\text{-tolyl})(\eta^2\text{-N,O-tert.-leucinato})\text{Ni}] \mathbf{5}$

In einem Schlenkrohr wird eine dunkelorange Lösung von 350.0 mg (0.46 mmol) $\text{trans-}[\text{Ni}(o\text{-tol})\text{Br}(\text{PPh}_3)_2]$ in ca. 20 ml THF bei RT vorgelegt. In ca. 20 ml Methanol werden 60.3 mg (0.46 mmol) L-tert.-Leucin mit der äquimolaren Menge methanolischer Natriummethanolat-Lösung versetzt. Diese Suspension fügt man langsam unter Rühren zur Vorlage hinzu. Nach ca. 80%iger Zugabe ändert sich die Farbe der Vorlagelösung von dunkelorange nach hellgelb. Währenddessen kommt es zu einer deutlichen Eintrübung der Reaktionslösung die mit weiterer Zugabe wieder verschwindet. Nun läßt man die klare gelbe Lösung noch 4 h bei RT rühren. Anschließend wird das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt und der gelborange, zähe Rückstand mit ca. 15 ml Ether versetzt um das bei der Reaktion entstehende NaBr entfernen zu können (Produkt gut in Ether löslich). Die Suspension wird ca. 40 Min. lang gerührt und das in Ether unlösliche NaBr abgetrennt. Der Ether wird im Vakuum entfernt und das nun hellgelbe Produkt anschließend mit Hexan gewaschen. Obwohl sich das Produkt merklich in Hexan löst wird die Waschlösung (enthält freies PPh_3) verworfen.



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3225 \text{ cm}^{-1}$ m (NH), 3146 m (NH), 1637 s (COO), 1601 s (NH), 1436 s (CH), 1369 s (COO).

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.27$ (s, 9H, ^tBu), 1.29 (s, 9H, ^tBu), 2.47 (s, 3H, CH_3Ph), 2.59 (s, 3H, CH_3Ph), 2.98 (m, 4H, NH_2), 3.56

Experimenteller Teil

(m, 2H, α -H), 6.35-6.62 (m, 8H, CH_3Ph), 7.22-7.73 (m, 30H, Ph_3P)

^{31}P -NMR (109.4 MHz, CD_3OD): $\delta = 28.09$ (s, PPh_3), 28.86 (s, PPh_3)

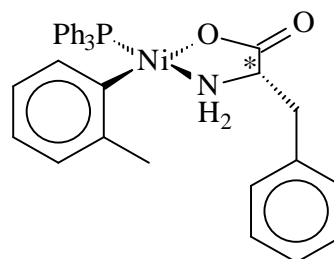
Summenformel: $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{NO}_2\text{PNi} \times 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (551.30 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.	C 67.54	H 6.40	N 2.54
gef.	C 67.40	H 6.75	N 2.31

Synthese von $[(\text{PPh}_3)(o\text{-tolyl})(\eta^2\text{-N,O-phenylalanato})\text{Ni}] \mathbf{6}$

226.2 mg (0.3 mmol) $\text{trans-(PPh}_3)_2\text{Ni}(o\text{-tol})\text{Br}$ werden in 10 ml THF gelöst und bei RT langsam unter Rühren mit einer Lösung von 49.6 mg (0.3 mmol) L-Phenylalanin mit einer äquimolaren Menge (0.3 mmol) NaOMe in 15 ml Methanol versetzt. Nach ca. 70%iger Zugabe beobachtet man eine deutliche Farbaufhellung von dunkelorange nach hellgelb. Nun läßt man die klare hellgelbe Lösung noch weitere 8h rühren, bevor die Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt werden. Der gelbe, zähe Rückstand wird mit ca. 30 ml Pentan versetzt und die entstehende Suspension 30 min lang bei RT gerührt. Der nun feinkristalline gelbe Feststoff wird mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt und am ÖV 3h getrocknet. Anschließend wird der Rückstand in ca. 5 ml THF gelöst und über Kieselgel chromatographisch getrennt (Laufmittel: THF:Hexan=2:1). Das klare gelbe Filtrat wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Man erhält einen feinkristallinen gelben Feststoff.



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3310 \text{ cm}^{-1}$ m (NH), 3148 m (NH), 1641 s (COO), 1600 m (C=C,NH), 1570 m (C=C,NH), 1377 s (COO).

^1H -NMR (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 2.25$ (s, 3H, CH_3Ph), 2.47 (s, 3H, CH_3Ph), 3.58 (m, 10H, $\beta\text{-H}$, $\alpha\text{-H}$, NH_2), 6.23-6.55 (m, 8H, CH_3Ph), 7.20-7.79 (m, 30H, Ph_3P).

^{31}P -NMR (109.4 MHz, CD_3OD): $\delta = 28.50$ (s, PPh_3), 28.82 (s, PPh_3).

Summenformel: $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{NO}_2\text{PNi} \times 0.25\text{THF}$ (594.33 g/mol)

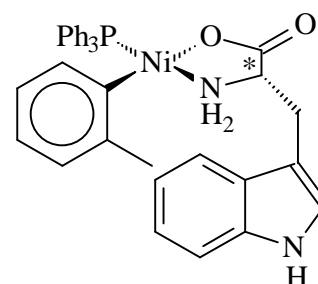
Experimenteller Teil

Elementaranalyse:	ber.	C 68.71	H 5.43	N 2.36
	gef.	C 69.18	H 5.31	N 2.31

FAB+-MS (m-NBA): $m/z = 577$ (85%) [M+H], 485 (8%) [M-(o-tol)], 412 (18%) [M-Ligand], 320 (13%) [M-Ligand-(o-tol)].

Synthese von $[(PPh_3)(o\text{-tolyl})(\eta^2\text{-N,O-tryptophanato})Ni]$ 7

In 15 ml Tetrahydrofuran werden 164.0 mg (0.22 mmol) $trans\text{-}(PPh_3)_2Ni(o\text{-tol})Br$ gelöst. Dazu gibt man bei RT langsam unter Rühren eine Suspension von 44.9 mg (0.22 mmol) L-Tryptophan versetzt mit einer äquimolaren Menge (0.22 mmol) von NaOMe in 15 ml Methanol. Nach ca. 50%iger Zugabe kommt es zu einer deutlichen Farbaufhellung von dunkelorange nach hellgelb. Die nun klare hellgelb gefärbte Reaktionslösung läßt man noch 18h lang bei RT rühren, bevor man die Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt. Der zähe, ölige, gelbgefärbte Rückstand wird nun in ca. 20 ml Pentan suspendiert und 2h lang gerührt. Anschließend wird der hellgelbe feinkristalline Feststoff mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt und am ÖV getrocknet. Der hellgelbe Rückstand wird vollständig in THF aufgenommen und die trübe Suspension über Celite filtriert. Das klare, hellgelbe Filtrat wird nun bis zur Trockne eingengt. Man erhält einen hellgelben, feinkristallinen Feststoff.



IR(KBr): $\tilde{\nu} = 3336\text{ cm}^{-1}$ (NH-Indol), 3262 (NH), 3110 (NH), 3057 (C_{Ar}H), 1628 vs (COO), 1572 (C=C, NH), 1383 (COO).

¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD): $\delta = 1.99$ (s, 3H, CH₃Ph), 2.42 (s, 3H, CH₃Ph), 2.85 (m, 4H, β -H), 3.55 (m, 8H, NH₂, α -H, Indol-H), 6.70 (m, 8H, CH₃Ph), 7.70 (m, 40H, tryptophan).

³¹P-NMR (109.4 MHz, CD₃OD): $\delta = 28.44$ (s, PPh₃), 28.80 (s, PPh₃).

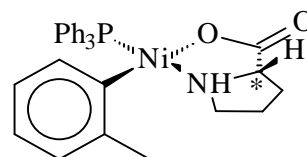
Summenformel: C₃₆H₃₃N₂O₂PNi (615.34 g/mol)

Elementaranalyse:	ber.	C 70.27	H 5.41	N 4.55
	gef.	C 69.78	H 5.34	N 4.85

FAB+-MS (m-NBA): m/z = 616 (95%) [M+H], 524 (15%) [M-(o-tol)], 412 (12%) [M-Ligand], 353 (100%) [M-PPh₃], 320 (10%) [M-Ligand-(o-tol)].

Synthese von [(PPh₃)(o-tolyl)(η²-N,O-prolinato)Ni] **8**

In einem Schlenkrohr wird eine gelbe Suspension von 150.8 mg (0.2 mmol) trans-[Ni(o-tol)Br(PPh₃)₂] in ca. 15 ml Methanol bei RT vorgelegt. In ebensoviel Methanol werden 23.0 mg (0.2 mmol) L-Prolin mit der äquimolaren Menge methanolischer Natriummethan-olat-Lösung versetzt. Diese Suspension fügt man langsam unter Rühren zur Vorlage hinzu. 20 Min nach vollständiger Zugabe kommt es zu einer Aufhellung und Aufklärung der Suspension. 60 Min nach Zugabe erhält man eine klare, hellgelbe Reaktionslösung. Nun läßt man die klare gelbe Lösung noch 4h bei RT rühren. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelborange zähe Rückstand in 10 ml THF aufgenommen und mit 70 ml n-Hexan versetzt um das Produkt zur Kristallisation zu bringen. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird mit Hilfe einer Zentrifuge von der Lösung abgetrennt und 2d bei 60°C am ÖV getrocknet.



IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3321 cm⁻¹ m (NH), 3108 m (NH), 1637 s (COO), 1601 s (C=C,NH), 1572 s (C=C,NH), 1371 m (COO).

¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD): δ = 1.21 (m, 2H, γ -H), 1.50 (m, 2H, γ -H), 1.95 (m, 2H, β -H), 2.17 (m, 2H, β -H), 2.38 (s, 3H, CH₃Ph), 2.46 (s, 3H, CH₃Ph), 2.72 (m, 4H, α -H), 3.47 (m, 2H, α -H), 3.98 (m, 2H, NH), 6.70 (m, 8H, CH₃Ph), 7.68 (m, 30H, PPh₃).

³¹P-NMR (109.4 MHz, CD₃OD): δ = 29.04 (s, PPh₃), 29.75 (s, PPh₃)

Summenformel: C₃₀H₃₀NO₂PNi (526.25 g/mol)

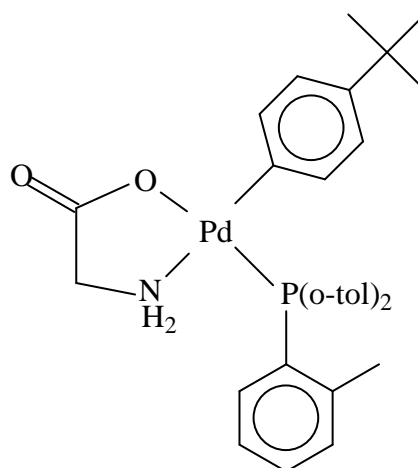
Elementaranalyse:	ber.	C 68.47	H 5.75	N 2.66
	gef.	C 68.49	H 5.80	N 2.77

4.2.2. Umsetzung der Palladium-Spezies [(o-tol₃P)(p-^tBu-C₆H₄)Pd(μ-Br)]₂ mit Aminocarboxylaten als Liganden

Die hier beschriebenen Verbindungen wurden bereits im Rahmen der Diplomarbeit^[76] dargestellt und spektroskopisch charakterisiert.

Synthese von [(o-tol₃P)(p-^tBu-C₆H₄)(η²-N,O-glycinato)Pd] **9**

In einem Schlenkrohr wird eine gelbe Lösung von 249.6 mg (0.2 mmol) [(o-tol₃P)(p-^tBu-C₆H₄)Pd(μ-Br)]₂ in 15 ml Dichlormethan bei RT vorgelegt. In 3 ml Methanol werden 30.03 mg (0.4 mmol) Glycin mit der äquimolaren Menge methanolischer Natriummethanolat-Lösung versetzt und durch leichtes Erwärmen weitgehend in Lösung gebracht. Diese Lösung fügt man langsam unter Rühren der Vorlage zu. Es erfolgt augenblickliche Entfärbung. Nun läßt man über Nacht (14-18 h) bei RT rühren. Die



entstandene nun leicht trübe, hellgelbe Lösung wird vom Lösungsmittelgemisch befreit. Anschließend wird der hellgelbe Rückstand mit 15 ml Dichlormethan versetzt und das ausgefallene NaBr durch Ausschütteln der organischen Phase mit Wasser abgetrennt. Nach Zugabe von trockenem NaSO₄ zur organischen Phase und einstündigem Rühren wird das unlösliche NaSO₄ abzentrifugiert. Die klare, leicht orangefarbene, überstehende Lösung wird abpipettiert und bis auf ca. 1/3 ihres ursprünglichen Volumens im Vak. eingengt. Das Produkt wird durch Zugabe von ca. 30 ml Ether zur Kristallisation gebracht. Der entstandene farblose Feststoff wird abzentrifugiert, mehrmals mit Ether und Pentan gewaschen und anschließend bei ca. 75°C 9h lang am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.210 g (85% d. Th.)

Fp: 181 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3228 cm⁻¹ m, 3122 m (NH), 1628 s (COO), 1612 s (NH), 1590 s (C=C arom.)

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.11 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.27 (s, 9H, CH₃Ph), 2.71 (m, 2H, NH₂), 3.57 (td, ³J(H,H) = 6.7 Hz, ⁴J(H,P) = 2.0 Hz, 2H, CH₂NH₂), 6.56 (dd, ³J(H,H) = 8.2 Hz, ⁴J(H,P) = 1.9 Hz, 2H, o-Ph-^tBu), 6.66 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2H, m-Ph-^tBu), 7.18-7.08 (m, 6H, CH₃Ph), 7.33 (tt, ³J(H,H) = 7.6

Experimenteller Teil

Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.5$ Hz, $^4J(\text{H,P}) = 1.5$ Hz, 3H, CH_3Ph ,
7.61 (m, 3H, CH_3Ph).

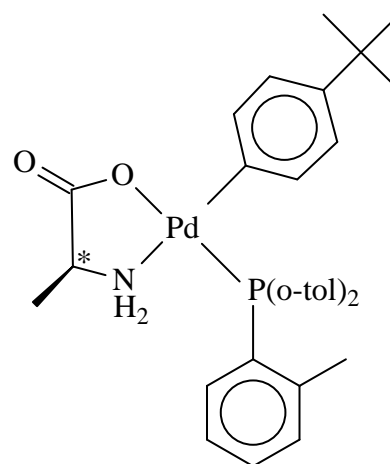
^{31}P -NMR (109.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.38$ (s, (o-tol) $_3\text{P}$).

Summenformel: $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{NO}_2\text{PPd} \times \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$ (622.55 g/mol)

Elementaranalyse: ber. C 63.66 H 6.23 N 2.25
gef. C 63.65 H 6.27 N 2.18

Synthese von [(o-tol $_3\text{P}$)(p- ^tBu -C $_6\text{H}_4$)(η^2 -N,O-alanato)Pd] **10**

35.6 mg (0.4 mmol) L-Alanin werden in 5 ml Methanol mit einer äquimolaren Menge methanolischer Natrium-methanolat-Lösung versetzt und leicht erwärmt, um die Aminosäure möglichst vollständig in Lösung zu bringen. Diese Lösung wird zu einer gelben Lösung von 0.250 g (0.2 mmol) [(o-tol $_3\text{P}$)(p- ^tBu -C $_6\text{H}_4$)Pd(μ -Br)] $_2$ in 15 ml Dichlormethan langsam unter Rühren bei RT gegeben. Es tritt eine deutliche Aufhellung der gelben Farbe der Vorlage ein. Nun läßt man über Nacht (14-18 h) bei RT rühren. Anschließend wird das Lösungsmittelgemisch vollständig im Vak. entfernt und der schwach gelbe Rückstand mit 15 ml Dichlormethan versetzt. Dazu gibt man trockenes NaSO $_4$ und läßt diese Suspension ca. 1h rühren, um den feinverteilten NaBr Niederschlag besser abzentrifugieren zu können. Die überstehende Lösung wird vom Rückstand getrennt, auf ca. 1/3 ihres ursprünglichen Volumens eingengt und mit 30 ml Ether versetzt. Das ausgefallene, farblose Produkt wird abzentrifugiert, dreimal mit Pentan gewaschen und ca. 9h am Ölpumpenvakuum bei ca. 75°C getrocknet.



Ausbeute: 0.224 g (88% d. Th.)

Fp: 168 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3227$ cm $^{-1}$ m, 3129 m (NH), 1613 s (COO), 1592 s (NH), 1580 s (C=C arom.)

^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.11$ (s, 9H, C(CH $_3$) $_3$), 1.56 (d, $^3J(\text{H,H})=6.9$ Hz, 3H, CHCH $_3$), 2.27 (s, 9H, CH_3Ph), 3.11 (m, 1H, CHNH $_2$),

3.73 (m, 2H, NH₂), 6.56 (dd, ³J(H,H)=8.2 Hz, ⁴J(H,P)=1.9 Hz, 2H, o-Ph-¹Bu), 6.66 (d, ³J(H,H)=8.2 Hz, 2H, m-Ph-¹Bu), 7.18-7.08 (m, 6H, CH₃Ph), 7.33 (tt, ³J(H,H)=7.6 Hz, ⁴J(H,H)=1.5 Hz, ⁴J(H,P)=1.5 Hz, 3H, CH₃Ph), 7.61 (m, 3H, CH₃Ph).

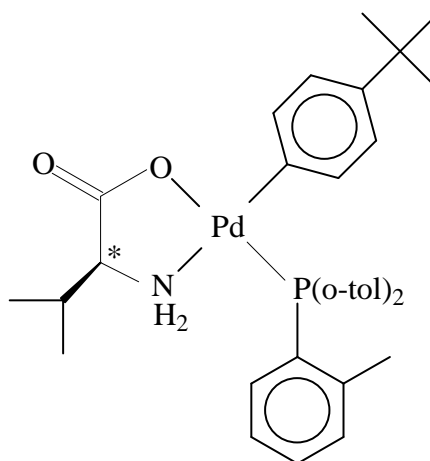
³¹P-NMR (109.4 MHz, CDCl₃): δ = 26.32 (s, o-tol₃P).

Summenformel: C₃₄H₄₀NO₂PPd x CH₂Cl₂ (717.00 g/mol)

Elementaranalyse:	ber.	C 58.63	H 5.90	N 1.95
	gef.	C 58.76	H 5.90	N 2.06

Synthese von [(o-tol₃P)(p-¹Bu-C₆H₄)(η²-N,O-valinato)Pd] **11**

Zu einer tief gelben Lösung von 0.250 g (0.2 mmol) [(o-tol₃P)(p-¹Bu-C₆H₄)Pd(μ-Br)]₂ in 15 ml Dichlormethan gibt man unter Rühren langsam bei RT eine Suspension von 46.9 mg (0.2 mmol) L-Valin in Methanol, welche mit einer äquimolaren Menge methanolischer Natriummethanolat-Lösung versetzt wurde. Man beobachtet eine deutliche Aufhellung der Vorlage. Die Reaktionsmischung läßt man über Nacht (14-18h) bei RT rühren. Nachdem die Mischung bis zur Trockne eingengt wurde, gibt man 15 ml



Dichlormethan zu. Der entstandene NaBr Niederschlag wird abzentrifugiert und von der überstehenden leicht gelben Lösung abgetrennt. Die Lösung wird anschließend auf ca. ¼ ihres ursprünglichen Volumens eingengt, mit ca. 30 ml Ether versetzt und 1h lang rühren gelassen. Der entstandene schwach graue Feststoff wird abzentrifugiert und mehrmals mit Ether und Pentan gewaschen. Am Ende erhält man das farblose feinkristalline Produkt, welches 12h am Ölpumpenvakuum bei ca. 75°C getrocknet wurde.

Ausbeute: 0.145 g (55% d. Th.)

Fp: 183 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3214 cm⁻¹ m, 3136 m (NH), 1618 s (COO), 1592 s (NH), 1580 s (C=C arom.).

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.04$ (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.7$ Hz, 3H, CHCH_3), 1.11 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=7.1$ Hz, 3H, CHCH_3), 1.12 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.27 (s, 10H, CH_3Ph , NH_2), 2.54 (m, 2H, NH_2), 2.73 (m, 1H, $\text{NH}_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.74 (m, 1H, $\text{NH}_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.60 (dd, $^3\text{J}(\text{H,H})=8.2$ Hz, $^4\text{J}(\text{H,P})=1.9$ Hz, 2H, o- $\text{Ph-}^t\text{Bu}$), 6.68 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=8.2$ Hz, 2H, m- $\text{Ph-}^t\text{Bu}$), 7.18-7.08 (m, 6H, CH_3Ph), 7.33 (tt, $^3\text{J}(\text{H,H})=7.6$ Hz, $^4\text{J}(\text{H,H})=1.5$ Hz, $^4\text{J}(\text{H,P})=1.5$ Hz, 3H, CH_3Ph), 7.62 (m, 3H, CH_3Ph).

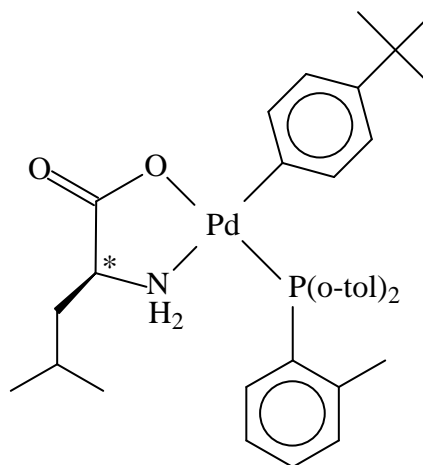
$^{31}\text{P-NMR}$ (109.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.54$ (s, o- tol_3P).

Summenformel: $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{NO}_2\text{PPd} \times \text{H}_2\text{O}$ (678.14 g/mol)

Elementaranalyse:	ber.	C 63.76	H 6.84	N 2.06
	gef.	C 63.86	H 7.16	N 1.96

Synthese von [(o- tol_3P)(p- $^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4$)(η^2 -N,O-leucinato)Pd] **12**

52.5 mg (0.4 mmol) L-Leucin werden in 5 ml Methanol mit einer äquimolaren Menge einer methanolischen Natriummethanolat-Lösung versetzt und durch leichtes Erwärmen weitgehend in Lösung gebracht. Die deprotonierte Aminosäure wird nun unter Rühren langsam zu einer gelben Lösung von 0.250 g (0.2 mmol) [(o- tol_3P)(p- $^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4$)Pd(μ -Br)]₂ in 10 ml Dichlormethan bei RT gegeben. Die Reaktionsmischung entfärbt sich augenblicklich. Nachdem über Nacht (14-18h) bei RT gerührt wurde, werden die Lösungsmittel im Vak. vollständig entfernt und der farblose Rückstand mit 15 ml Dichlormethan versetzt. Die nun stark trübe Lösung wird mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und mit trockenem NaSO_4 ca. 1h lang gerührt. Das unlösliche NaBr und NaSO_4 werden durch Zentrifugieren abgetrennt, die überstehende klare, farblose Lösung auf ca. $\frac{1}{4}$ ihres ursprünglichen Volumens eingengt und mit 30 ml Ether versetzt. Nach 1h Rühren, fällt das farblose Produkt aus. Dieses wird abzentrifugiert, zweimal mit Pentan gewaschen und bei ca. 75°C für 15h am Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält ein farbloses feinkristallines Pulver.

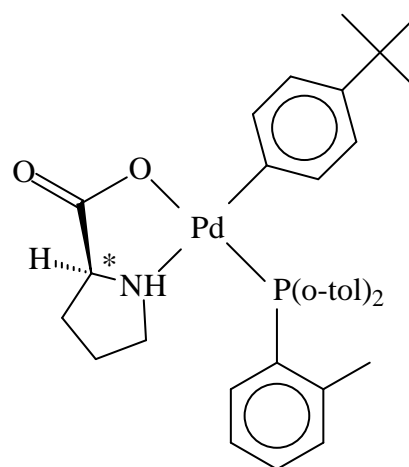


Experimenteller Teil

Ausbeute:	0.210 g (78% d. Th.)
Fp:	185 °C
IR (KBr):	$\tilde{\nu} = 3228 \text{ cm}^{-1}$ m, 3130 m (NH), 1620 s (COO), 1592 s (NH), 1579 s (C=C arom.).
$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3):	$\delta = 0.91$ (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.5 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.00 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=6.5 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.69 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 1.82 (m, 1H, CH_2), 2.04 (m, 1H, CH_2), 2.27 (s, 9H, CH_3Ph), 2.99 (m, 2H, NH_2), 3.64 (m, 1H, NH_2CH), 6.61 (dd, $^3\text{J}(\text{H,H})=8.2 \text{ Hz}$, $^4\text{J}(\text{H,P})=1.9 \text{ Hz}$, 2H, o- $\text{Ph-}^t\text{Bu}$), 6.68 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=8.2 \text{ Hz}$, 2H, m- $\text{Ph-}^t\text{Bu}$), 7.16-7.07 (m, 6H, CH_3Ph), 7.33 (tt, $^3\text{J}(\text{H,H})=7.6 \text{ Hz}$, $^4\text{J}(\text{H,H})=1.5 \text{ Hz}$, $^4\text{J}(\text{H,P})=1.5 \text{ Hz}$, 3H, CH_3Ph), 7.63 (m, 3H, CH_3Ph).
$^{31}\text{P-NMR}$ (109.4 MHz, CDCl_3):	$\delta = 26.28$ (s, o- tol_3P).
Summenformel:	$\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{NO}_2\text{PPd}$ (674.15 g/mol)
Elementaranalyse:	ber. C 65.92 H 6.88 N 2.08 gef. C 65.50 H 7.00 N 2.08

Synthese von $[(\text{o-tol}_3\text{P})(\text{p-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)(\eta^2\text{-N,O-prolinato})\text{Pd}]$ **13**

Zu einer gelben Lösung von 0.250 g (0.2 mmol) $[(\text{o-tol}_3\text{P})(\text{p-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)\text{Pd}(\mu\text{-Br})_2]$ in 10 ml Dichlormethan wird unter Rühren bei RT langsam eine Lösung von 46.5 mg (0.4 mmol) L-Prolin in Methanol, welche mit einer äquimolaren Menge an methanolischer Natriummethanolat-Lösung versetzt wird, zugegeben. Die Reaktionsmischung entfärbt sich sofort. Anschließend läßt man über Nacht (14-18h) bei RT weiter rühren. Das klare farblose Reaktionsgemisch wird nun vollständig von den Lösungsmitteln befreit



und mit 15 ml Dichlormethan versetzt. Nun läßt man ca 30 Min. rühren und wäscht die organische Phase mit Wasser. Nachdem die organische Phase abgetrennt wurde, gibt man

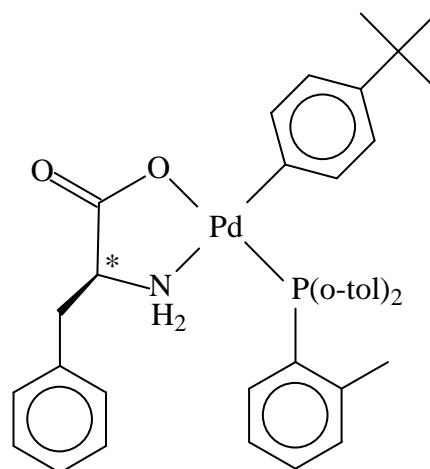
Experimenteller Teil

etwas trockenes NaSO₄ zu und läßt ca. 1h rühren. Das unlösliche NaSO₄ wird durch Zentrifugieren abgetrennt, die klare, farblose überstehende Lösung vollständig eingengt und der farblose Rückstand jeweils zweimal mit Ether und Pentan gewaschen. Man erhält ein farbloses feinkristallines Pulver.

Ausbeute:	0.232 g (88% d. Th.)
Fp:	198 °C
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 3424 cm ⁻¹ m, 3193 m (NH), 1613 s (COO), 1592 s (NH), 1580 s (C=C arom.)
¹ H-NMR (270 MHz, CDCl ₃):	δ = 1.11 (s, 9H, C(CH ₃) ₃), 1.23 (m, 1H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 1.49 (m, 1H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 1.89 (m, 1H, CHCH ₂ CH ₂), 2.22 (m, 1H, CHCH ₂ CH ₂), 2.27 (s, 9H, CH ₃ Ph), 2.73 (m, 1H, NHCH ₂ CH ₂), 3.12 (m, 1H, NHCH ₂ CH ₂), 3.39 (m, 1H, NH), 4.02 (m, 1H, COOCHCH ₂), 6.64 (s, 4H, ^t Bu-Ph-Pd), 7.23-7.00 (m, 2H, CH ₃ Ph), 7.32 (t, ³ J(H,H)=7.4 Hz, ⁴ J(H,H)=1.6 Hz, ⁴ J(H,P)=1.6 Hz 1H, CH ₃ Ph), 7.60 (m, 1H, CH ₃ Ph).
³¹ P-NMR (109.4 MHz, CDCl ₃):	δ = 26.05 (s, o-tol ₃ P)
Summenformel:	C ₃₆ H ₄₂ NO ₂ PPd x H ₂ O (676.12 g/mol)
Elementaranalyse:	ber. C 63.95 H 6.56 N 2.07 gef. C 63.75 H 6.62 N 2.14

Synthese von [(o-tol₃P)(p-^tBu-C₆H₄)(η²-N,O-phenylalanato)Pd] **14**

0.250 g (0.2 mmol) [(o-tol₃P)(p-^tBu-C₆H₄)Pd(μ-Br)]₂ werden in 10 ml Dichlormethan gelöst. Dazu gibt man langsam unter Rühren bei RT eine fast klare Lösung von 66.1 mg (0.4 mmol) L-Phenylalanin in 5 ml Methanol, welche mit einer äquimolaren Menge einer methanolischen Natriummethanolat-Lösung versetzt wurde. Man beobachtet eine augenblickliche und vollständige Entfärbung der Vorlage. Die klare, farblose Reaktionsmischung läßt man noch über Nacht (14-18h) rühren. Anschließend werden die



Lösungsmittel vollständig entfernt, der farblose Rückstand mit 20 ml Wasser versetzt und ca. 2h bei RT gerührt. Das in Wasser schwerlösliche farblose Produkt wird durch Zentrifugieren abgetrennt, zweimal mit Pentan gewaschen und 4d bei ca. 75°C am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.266 g (94% d. Th.)

Fp: 174 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3216 \text{ cm}^{-1}$ m, 3125 m (NH), 1623 s (COO), 1592 s (NH), 1580 s (C=C arom.)

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.10$ (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.30 (s, 9H, CH₃Ph), 2.75 (m, 1H, CHCH₂Ph), 3.15 (m, 1H, CHCH₂Ph), 3.46 (m, 2H, NH₂), 3.82 (m, 1H, NH₂CHCH₂), 6.49 (dd, ³J(H,H)=8.2 Hz, ⁴J(H,P)=1.9 Hz, 2H, o-Ph-^tBu), 6.62 (d, ³J(H,H)=8.2 Hz, 2H, m-Ph-^tBu), 7.30-7.07 (m, 11H, CH₃Ph und CH₂Ph), 7.34 (tt, ³J(H,H)=7.6 Hz, ⁴J(H,H)=1.5 Hz, ⁴J(H,P)=1.5 Hz, 3H, CH₃Ph), 7.62 (m, 3H, CH₃Ph).

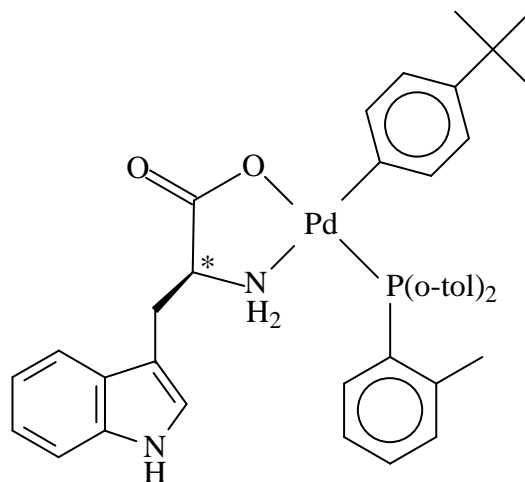
³¹P-NMR (109.4 MHz, CDCl₃): $\delta = 26.50$ (s, o-tol₃P)

Summenformel: C₄₀H₄₄NO₂PPd x H₂O (726.19 g/mol)

Elementaranalyse:	ber.	C 66.16	H 6.11	N 1.93
	gef.	C 66.22	H 6.12	N 1.96

Synthese von [(o-tol₃P)(p-^tBu-C₆H₄)(η²-N,O-tryptophanato)Pd] **15**

81.7 mg (0.4 mmol) L-Tryptophan werden in 5 ml Methanol mit einer äquimolaren Menge einer methanolischen Natriummethanolat-Lösung versetzt und leicht erwärmt bis die Aminosäure weitgehend in Lösung gegangen ist. Diese Suspension wird nun zu einer Lösung von 0.250 g (0.2 mmol) [(o-tol₃P)(p-^tBu-C₆H₄)Pd(μ-Br)]₂ in 10 ml Dichlormethan langsam unter Rühren bei RT zugetropft. Es kommt zu einer deutlichen Aufhellung der Vorlage. Die leicht gelbe, klare Reaktionsmischung läßt man über Nacht (14-18h) bei RT rühren. Anschließend werden die Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt, der schwach gelbe Rückstand mit 15 ml Wasser versetzt und diese Suspension ca 2h lang rühren gelassen. Das in Wasser schwerlösliche Produkt wird abzentrifugiert, zweimal mit Pentan gewaschen und 4d lang bei ca. 75°C am Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält einen farblosen feinkristallinen Feststoff.



- Ausbeute: 0.272 g (92% d. Th.)
- Fp: 196 °C
- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3421 cm⁻¹ s (NH-Indol), 3260 s (NH), 1622 s (COO), 1593 s (NH)
- ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.08 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.28 (s, 9H, CH₃Ph), 2.52 (m, 1H, CHCH₂), 2.80 (m, 1H, NH₂), 3.31 (dd, ²J(H,H)=15.0 Hz, ³J(H,H)=10.4 Hz, 1H, CHCH₂), 3.50 (dd, ³J(H,H)=15.4 Hz, ³J(H,H)=3.8 Hz, 1H, CHCH₂), 3.88 (m, 1H, NH₂) 6.45 (dd, ³J(H,H)=8.2 Hz, ⁴J(H,P)=1.9 Hz, 2H, o-Ph-^tBu), 6.57 (d, ³J(H,H)=8.2 Hz, 2H, m-Ph-^tBu), 7.20-6.95 (m, 11H, CH₃Ph und CH₂Ph), 7.30 (m, 3H, CH₃Ph), 7.35 (s, 1H, NHCH_{Indol}), 7.59 (m, 3H, CH₃Ph), 8.49 (s, 1H, NH_{Indol}).
- ³¹P-NMR (109.4 MHz, CDCl₃): δ = 26.42 (s, o-tol₃P)

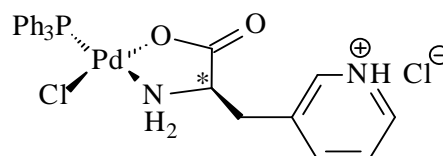
Summenformel: $C_{42}H_{45}N_2O_2PPd \times 2H_2O$ (783.23 g/mol)

Elementaranalyse:	ber.	C 64.41	H 6.30	N 3.58
	gef.	C 64.94	H 6.27	N 3.58

4.2.3. Komplexe der Metalle Pd(II), Ni(II), Rh(III), Ir(III) und Ru(II) mit den unnatürlichen Aminosäuren *R*-3-(3-Pyridyl)alanin, *R*-3-(2-Pyridyl)alanin und *R,S*-Propargylglycin

Synthese von [(Chloro)(Ph₃P)(η²-N,O-3-pyridylalanato)Pd]⁺ Cl⁻ 16

132.9 mg (0.8 mmol) *R*-3-(3-Pyridyl)alanin werden in 10 ml Methanol suspendiert, und auf -78°C gekühlt. Die farblose Suspension wird nun langsam unter Rühren zu einer ebenfalls auf -78°C



abgekühlten Suspension von 263.8 mg (0.3 mmol) [Ph₃PPdCl₂]₂ in 10 ml Dichlormethan gegeben. Die Reaktionsmischung wird nun im Verlauf von 3.5d auf RT erwärmt, dabei klart sich die Suspension auf und verfärbt sich von orange nach hellgelb. Nun werden die Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt und der hellgelbe Rückstand mit 20 ml Dichlormethan versetzt und ca. 30 Min rühren gelassen. Ein farbloser Feststoff wird durch Zentrifugation abgetrennt, und die klare gelbe überstehende Lösung abpipettiert und mit 20 ml Pentan versetzt, wodurch das Produkt ausfällt. Der ausgefallene hellgelbe Feststoff wird abgetrennt und bei RT am ÖV getrocknet.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3298 \text{ cm}^{-1}$ vs (NH), 3113 m (NH), 3057 s (CH), 2292 w (NH⁺), 1636 vs (COO), 1586 m (NH, C=C), 1394 w (COO), 747 m (CH), 693 s (CH).

IR (PE): $\tilde{\nu} = 358 \text{ cm}^{-1}$ m (PdCl).

¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD): $\delta = 2.99$ (m, 4H, β-H), 3.24 (m, 4H, NH₂), 4.14 (m, 2H, α-H), 7.73 (m, 30H, Ph₃P), 8.44 (m, 8H, Pyridyl).

³¹P-NMR (109.4 MHz, CD₃OD): $\delta = 26.75$ (s, Ph₃P), 28.84 (s, Ph₃P)

Summenformel: $C_{26}H_{25}N_2O_2Cl_2PPd \times 0.25CH_2Cl_2$ (627.03 g/mol)

Elementaranalyse:	ber.	C 50.28	H 4.09	N 4.47
	gef.	C 50.37	H 4.15	N 4.55

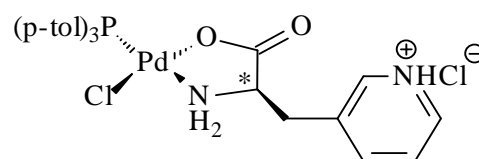
Experimenteller Teil

Leitfähigkeit (CH₃OH/CH₂Cl₂): $\Lambda_m = 55 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

FAB+-MS (m-NBA): $m/z = 571$ (52%) [M], 535 (53%) [M-Cl], 368 (45%) [M-Ligand], 333 (8%) [M-Ligand-Cl], 308 (17%) [M-PPh₃].

Synthese von [(Chloro)(p-tol₃P)(η²-N,O-3-pyridylalanato)Pd]⁺ Cl⁻ **17**

192.7 mg (0.2 mmol) [(p-tol)₃PPdCl₂]₂ werden in 15 ml Dichlormethan gelöst und auf -78°C abgekühlt. Dazu gibt man langsam unter Rühren eine ebenfalls auf -78°C gekühlte



Suspension von 76.6 mg (0.5 mmol) *R*-3-(3-Pyridyl)alanin in 10 ml Methanol. Nach 50%iger Zugabe kommt es zu einer deutlichen Farbaufhellung von dunkelrot nach orange. Nun läßt man die Reaktionsmischung innerhalb von 48h auf RT kommen. Man erhält eine klare gelb gefärbte Lösung. Die Lösungsmittel werden vollständig im Vakuum entfernt, der gelborange Rückstand mit 15 ml Dichlormethan versetzt und ca. 50 Min rühren gelassen. Ein farbloser Feststoff wird durch Zentrifugation abgetrennt, und die klare gelborange überstehende Lösung abpipettiert und mit 15 ml Pentan versetzt, wodurch das Produkt ausfällt. Der ausgefallene gelborange Feststoff wird abgetrennt und 2d bei 50°C am ÖV getrocknet.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3302 \text{ cm}^{-1}$ vs (NH), 3110 m (NH), 3057 s (CH), 2289 w (NH⁺), 1641 vs (COO), 1598 s (NH, C=C), 1397 w (COO), 805 s (CH), 709 m (CH).

IR (PE): $\tilde{\nu} = 354 \text{ cm}^{-1} \text{ m}$ (PdCl).

¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD): $\delta = 2.36$ (s, 18H (p-tol)₃P), 3.01 (m, 4H, β-H), 3.28 (m, 4H, NH₂), 4.25 (m, 2H, α-H), 7.65 (m, 24H, (p-tol)₃P), 8.80 (m, 8H, Pyridyl).

³¹P-NMR (109.4 MHz, CD₃OD): $\delta = 26.89$ (s, (p-tol)₃P), 28.18 (s, (p-tol)₃P).

Summenformel: C₂₉H₃₁N₂O₂Cl₂PPd x0.5CH₂Cl₂ (690.35 g/mol)

Elementaranalyse:

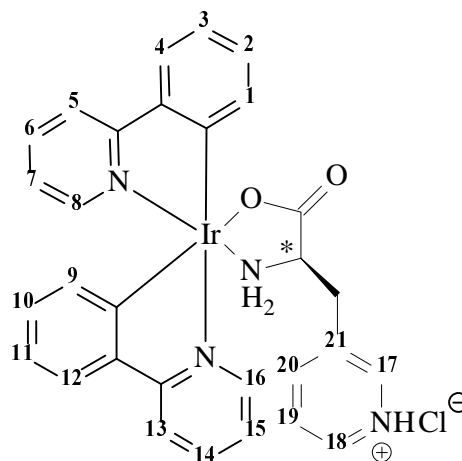
ber.	C 51.32	H 4.68	N 4.05
gef.	C 51.03	H 5.01	N 3.92

Leitfähigkeit (CH₃OH/CH₂Cl₂): $\Lambda_m = 58 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

FAB+-MS (m-NBA): $m/z = 613$ (88%) [M], 576 (62%) [M-Cl], 448 (84%) [M-Ligand], 413 (30%) [M-Ligand-Cl], 308 (11%) [M-P(p-tol)₃].

Synthese von [Bis(2-Phenylpyridyl)(η^2 -N,O-3-pyridylalanato)Ir]⁺HCl⁻ **18**

103.9 mg (0.1 mmol) [(ppy)₂IrCl]₂ werden in 15 ml Dichlormethan gelöst und auf -78°C abgekühlt. Dazu gibt man langsam unter Rühren eine ebenfalls auf -78°C gekühlte Lösung von 49.8 mg (0.3 mmol) R-3-(3-Pyridyl)alanin in 10 ml Methanol. Die Reaktionsmischung läßt man innerhalb von 18h auf RT kommen. Man erhält eine klare zitronengelbe Lösung. Anschließend werden die Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt und der zitronengelbe Rückstand mit 20 ml Dichlormethan versetzt und ca 30 Min rühren gelassen. Ein farbloser Feststoff wird durch Zentrifugation abgetrennt, und die klare gelbe überstehende Lösung abpipettiert und mit 20 ml Pentan versetzt, wodurch das Produkt ausfällt. Der ausgefallene zitronengelbe Feststoff wird abgetrennt und 2d bei RT am ÖV getrocknet.



IR(KBr): $\tilde{\nu} = 3250$ cm⁻¹ s, 3103 m (NH), 3043 s (C_{Ar}H), 2285 w (NH⁺), 1633 vs (COO), 1604 s (C=N), 1582 s (C=C), 1478 s (C=C), 1391 m (COO).

¹H-NMR (399.8 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 3.61$ (m, 4H, NH₂, 2x β -H), 4.10 (m, 1H, α -H), 5.64 (d, ³J(H,H)=7.6 Hz, 1H, ppy-H¹), 6.23 (d, ³J(H,H)=7.2 Hz, 1H, ppy-H⁹), 6.68 (t, ³J(H,H)=8.0 Hz, 1H, ppy-H²), 6.75 (t, ³J(H,H)=7.6 Hz, 1H, ppy-H¹⁰), 6.83 (t, ³J(H,H)=7.2 Hz, 1H, ppy-H³), 6.89 (t, ³J(H,H)=7.2 Hz, 1H, ppy-H¹¹), 7.30 (m, 1H, pyridyl-H¹⁹), 7.44 (t, ³J(H,H)=6.0 Hz, 1H, ppy-H⁷), 7.56 (t, ³J(H,H)=6.0 Hz, 1H, ppy-H¹⁵), 7.68 (m, 1H, pyridyl-H²⁰), 7.72 (d, ³J(H,H)=7.2 Hz, 1H, ppy-H⁴), 7.78 (d, ³J(H,H)=7.6 Hz, 1H, ppy-H¹²), 7.92 (m, 1H, pyridyl-H¹⁷), 7.99 (t,

$^3J(\text{H,H})=7.2$ Hz, 1H, ppy-H⁶), 8.08 (t, $^3J(\text{H,H})=8.2$ Hz, 1H, ppy-H¹⁴), 8.17 (d, $^3J(\text{H,H})=7.6$ Hz, 1H, ppy-H⁵), 8.25 (d, $^3J(\text{H,H})=8.0$ Hz, 1H, ppy-H¹³), 8.44 (m, 1H, pyridyl-H¹⁸), 9.52 (d, $^3J(\text{H,H})=6.0$ Hz, 1H, ppy-H⁸), 9.81 (d, $^3J(\text{H,H})=5.2$ Hz, 1H, ppy-H¹⁶).

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 34.5$ (s, $\beta\text{-C}$), 55.1 (s, $\alpha\text{-C}$), 119.9 (s, ppy), 120.6 (s, ppy), 122.5 (s, ppy), 122.8 (s, ppy), 123.3 (s, ppy), 123.9 (s, pyridyl- C¹⁹), 124.3 (s, ppy), 125.3 (s, ppy), 129.5 (s, ppy), 130.2 (s, ppy), 130.5 (s, ppy), 131.8 (s, ppy), 133.2 (s, pyridyl-C²¹), 137.5 (s, pyridyl-C²⁰), 138.7 (s, ppy), 139.7 (s, ppy), 143.7 (s, ppy), 144.3 (s, ppy), 145.9 (s, ppy), 148.3 (s, pyridyl-C¹⁷), 151.0 (s, pyridyl-C¹⁸), 151.2 (s, ppy), 152.5 (s, ppy), 152.7 (s, ppy), 167.5 (s, ppy), 167.9 (s, ppy), 181.1 (s, COO).

Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{ClIr} \cdot 0.25\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (723.44 g/mol)

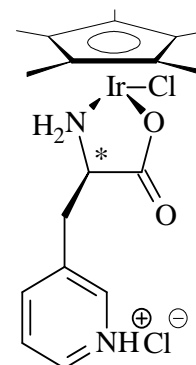
Elementaranalyse:	ber.	C 50.22	H 3.69	N 7.74
	gef.	C 49.87	H 3.16	N 7.83

Leitfähigkeit ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\Lambda_m = 61 \text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$

FAB-MS (m-NBA): $m/z = 685$ (8%) [$\text{M}+\text{H}_2\text{O}$], 667 (22%) [$\text{M}+\text{H}$], 536 (8%) [$\text{M-Ligand}+\text{Cl}$], 501 (30%) [M-Ligand].

Synthese von $[(\text{Chloro})(\eta^2\text{-N,O-3-pyridylalanato})\text{Cp}^*\text{Ir}]\text{HCl}$ **19**

Zu einer bei -78°C gekühlten Suspension von 159.3 mg (0.2 mmol) $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ in 15 ml THF gibt man langsam unter Rühren eine ebenfalls auf -78°C abgekühlte Lösung von 99.7 mg (0.6 mmol) *R*-3-(3-Pyridyl)alanin in 20 ml Methanol. Die dunkelorange Suspension wird innerhalb von 18h auf RT erwärmt. Man erhält eine klare gelb gefärbte Lösung. Anschließend werden die Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt, der erhaltene gelbe Rückstand mit ca. 20 ml Dichlormethan versetzt und ein unlöslicher farbloser Feststoff mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt. Die klare überstehende Lösung wird



abpipettiert und das Produkt durch Zugabe von 20 ml Pentan zur Kristallisation gebracht. Der ausgefallene, gelbe Feststoff wird abgetrennt und 2d am ÖV bei RT getrocknet.

IR(KBr): $\tilde{\nu} = 3269 \text{ cm}^{-1}$ s (NH₂), 3101 w (NH), 2287 w (NH⁺), 1639 vs (COO), 1605 s (C=C,NH₂), 1381 m (COO).

IR(PE): $\tilde{\nu} = 289 \text{ cm}^{-1}$ m (IrCl).

¹H-NMR (270.17 MHz, CD₃OD): $\delta = 1.53$ (s, 15H, Cp^{*}), 1.61 (s, 15H, Cp^{*}), 2.25 (m, 1H, β -H), 2.49 (m, 1H, β -H), 3.06 (m, 1H, β -H), 3.20 (m, 1H, β -H), 3.39 (m, 2H, NH₂), 3.65 (m, 2H, NH₂), 4.06 (m, 1H, α -H), 4.27 (m, 1H, α -H), 7.27-7.98 (m, 4H, 2x pyridyl), 8.85 (m, 4H, 2x pyridyl).

¹³C-NMR (100.54 MHz, CD₃OD): $\delta = 7.5$ (s, Cp^{*}), 7.9 (s, Cp^{*}), 32.9 (s, 2x β -C), 53.5 (s, α -C), 56.8 (s, α -C), 86.4 (s, Cp^{*}), 87.0 (s, Cp^{*}), 125.7 (s, pyridyl), 126.7 (s, pyridyl), 133.6 (s, pyridyl), 135.5 (s, pyridyl), 139.7 (s, pyridyl), 142.3 (s, pyridyl), 149.7 (s, pyridyl), 152.6 (s, pyridyl), 153.8 (s, pyridyl), 154.7 (s, pyridyl), 179.5 (s, COO), 180.5 (s, COO).

Summenformel: C₁₈H₂₅N₂O₂Cl₂Ir (564.51 g/mol)

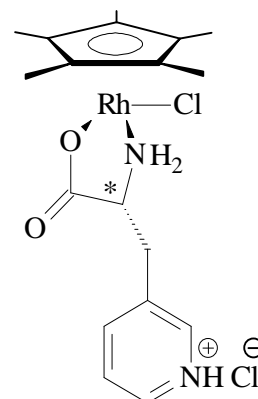
Elementaranalyse:	ber.	C 38.30	H 4.46	N 4.96
	gef.	C 38.59	H 4.31	N 4.95

Leitfähigkeit (CH₃OH/CH₂Cl₂): $\Lambda_m = 68 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

FAB+-MS (m-NBA): m/z = 529 (84%) [M]⁺, 493 (31%) [M-Cl], 363 (98%) [M-pyridyl], 329 (5%) [M-pyridyl-Cl].

Synthese von [(Chloro)(η^2 -N,O-3-pyridylalanato)Cp^{*}Rh]HCl **20**

123.6 mg (0.2 mmol) [Cp^{*}RhCl₂]₂ werden in 15 ml Dichlormethan gelöst und auf -78°C gekühlt. Dazu gibt man unter Rühren langsam eine ebenfalls auf -78°C gekühlte Lösung von 61.28 mg (0.4 mmol) *R*-3-(3-Pyridyl)alanin in 20 ml Methanol. Die bei -78°C dunkelorange Suspension läßt man im Verlauf von 18h auf RT kommen. Man erhält eine klare, hellorange Lösung. Die Lösungsmittel werden anschließend im Vakuum entfernt und der erhaltene, hellorange Feststoff in ca. 15 ml Dichlormethan gelöst. Durch Zugabe von ca. 50 ml Diethylether wird das Produkt zur Kristallisation gebracht. Der ausgefallene Feststoff wird mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt. Man erhält einen leuchtend hellorange Feststoff, der 1d bei ca. 55°C am ÖV getrocknet wird.



IR(KBr): $\tilde{\nu}$ = 3234 cm⁻¹ m (NH), 3103 s (NH), 2291 w (NH⁺), 1635 vs (COO), 1601 w (C=C,NH), 1379 m (COO).

IR(PE): $\tilde{\nu}$ = 275 cm⁻¹ m (RhCl).

¹H-NMR (270.17 MHz, CD₃OD): δ = 1.58 (s, 15H, Cp^{*}), 1.70 (s, 15H, Cp^{*}), 2.99 (m, 1H, β -H), 3.03 (m, 1H, β -H), 3.17 (m, 1H, β -H), 3.25 (m, 1H, β -H), 3.38 (m, 2H, NH₂), 3.42 (m, 2H, NH₂), 4.20 (m, 2H, α -H), 7.20-7.91 (m, 8H, 2x pyridyl), 8.34 (m, 2H, 2x pyridyl).

¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₃OD): δ = 7.4 (s, Cp^{*}), 7.8 (s, Cp^{*}), 34.5 (s, β -C), 36.3 (s, β -C), 53.8 (s, α -C), 57.5 (s, α -C), 94.9 (d, ²J(C,Rh)=8.4 Hz, Cp^{*}), 95.6 (d, J(C,Rh)=8.0 Hz, Cp^{*}), 125.5 (m, 2x pyridyl), 126.4 (m, 2x pyridyl), 139.7 (m, 2x pyridyl), 150.0 (m, 2x pyridyl), 153.7 (m, 2x pyridyl), 178.3 (s, COO), 179.0 (s, COO).

Summenformel: C₁₈H₂₅N₂O₂Cl₂Rh (475.22 g/mol)

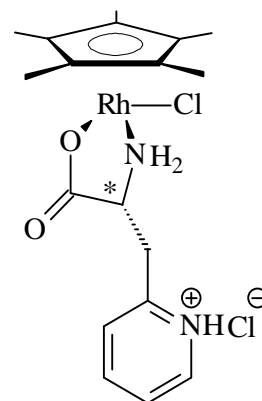
Elementaranalyse:	ber.	C 45.49	H 5.30	N 5.89
	gef.	C 45.51	H 5.35	N 5.85

Leitfähigkeit (CH₃OH/CH₂Cl₂): $\Lambda_m = 66 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

FAB+-MS (m-NBA): $m/z = 439$ (65%) [M]⁺, 404 (45%) [M-Cl], 274 (15%) [M-Ligand], 239 (4%) [M-Cl-Ligand].

Synthese von [(Chloro)(η²-N,O-2-pyridylalanato)Cp^{*}Rh]HCl **21**

123.6 mg (0.2 mmol) [Cp^{*}RhCl₂]₂ werden in 15 ml THF suspendiert und auf -78°C gekühlt. Dazu gibt man unter Rühren langsam eine ebenfalls auf -78°C gekühlte Lösung von 90.4 mg (0.4 mmol) *R*-3-(2-Pyridyl)alanin·HCl versetzt mit einer äquimolaren Menge (0.4 mmol) NaOMe in 20 ml Methanol. Die dunkelorange Suspension läßt man im Verlauf von 18h auf RT kommen. Man erhält eine klare hellorange Lösung. Die Lösungsmittel werden anschließend im Vakuum entfernt und der erhaltene hellorange Feststoff mit ca 25 ml Dichlormethan versetzt. Der unlösliche Rückstand wird mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt und die klare hellorange überstehende Lösung abpipettiert und mit ca. 25 ml Pentan versetzt. Das ausgefallene hellorange Produkt wird abgetrennt und **2d** bei ca. 60°C im Vakuum getrocknet.



IR(KBr): $\tilde{\nu} = 3236 \text{ cm}^{-1}$ s (NH₂), 3098 m (NH), 2289 w (NH⁺), 1625 vs (COO), 1604 s (C=C,NH), 1380 m (COO).

IR(PE): $\tilde{\nu} = 280 \text{ cm}^{-1}$ m (RhCl).

¹H-NMR (270.17 MHz, d₈-THF): $\delta = 1.67$ (s, 15H, Cp^{*}), 1.76 (s, 15H, Cp^{*}), 2.25 (m, 1H, β-H), 2.49 (m, 1H, β-H), 2.77 (m, 1H, β-H), 3.06 (m, 1H, β-H), 3.39 (m, 2H, NH₂), 3.58 (m, 2H, NH₂), 4.28 (m, 2H, α-H), 7.45-8.05 (m, 6H, pyridyl), 8.78 (m, 2H, pyridyl).

¹³C-NMR (67.94 MHz, d₈-THF): $\delta = 7.8$ (s, Cp^{*}), 8.2 (s, Cp^{*}), 41.8 (s, 2xβ-C), 50.4 (s, α-C), 51.6 (s, α-C), 96.2 (d, ¹J(C,Rh)=8.3 Hz, Cp^{*}), 96.2 (d, ¹J(C,Rh)=7.8 Hz, Cp^{*}), 124.8 (s, pyridyl), 126.3 (s, pyridyl), 127.0 (s, pyridyl), 139.8 (s, pyridyl), 140.0 (s, pyridyl), 154.4 (s, pyridyl), 154.6 (s, pyridyl), 156.8 (s,

Experimenteller Teil

pyridyl), 159.1 (s, pyridyl), 172.3 (s, COO), 173.6 (s, COO).

Summenformel: $C_{18}H_{25}N_2O_2Cl_2Rh \times 0.25MeOH$ (483.23 g/mol)

Elementaranalyse: ber. C 45.36 H 5.42 N 5.80
gef. C 45.47 H 5.45 N 5.83

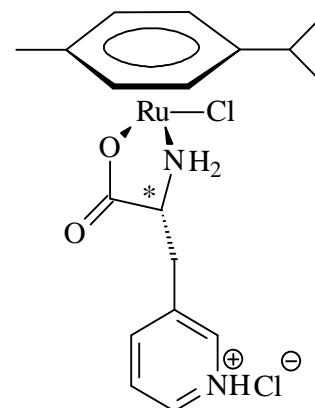
Leitfähigkeit (CH₃OH/CH₂Cl₂): $\Lambda_m = 67 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

FAB+-MS (m-NBA): m/z = 439 (100%) [M]⁺, 404 (40%) [M-Cl], 274 (42%) [M-Ligand], 239 (10%) [M-Cl-Ligand].

Synthese von [(Chloro)(η^2 -N,O-3-pyridylalanato)(p-Cymol)Ru]HCl **22**

123.6 mg (0.2 mmol) [(p-Cymol)RuCl₂]₂ werden in 15 ml Dichlormethan gelöst und auf -78°C gekühlt. Dazu gibt man unter Rühren langsam eine ebenfalls auf -78°C gekühlte Lösung von 61.28 mg (0.4 mmol) R-3-(3-Pyridyl)alanin in 20 ml Methanol. Die bei -78°C dunkelorange Suspension läßt man im Verlauf von 18h auf RT kommen. Man erhält eine klare dunkelgelbe Lösung. Die Lösungsmittel werden anschließend im Vakuum entfernt und der erhaltene dunkelgelbe Feststoff in ca. 15 ml Dichlormethan gelöst. Durch Zugabe von ca. 50 ml Diethylether wird das Produkt zur Kristallisation gebracht.

Der ausgefallene Feststoff wird mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt. Man erhält einen dunkelgelben Feststoff, der 1d bei ca. 55°C am ÖV getrocknet wird.



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3258 \text{ cm}^{-1}$ s (NH₂), 3109 m (NH), 2505 m (NH⁺), 1631 vs (COO), 1601 s (C=N,C=C), 1498 (NH⁺), 1378 m (COO).

IR (PE): $\tilde{\nu} = 296 \text{ cm}^{-1}$ m (RuCl).

¹H-NMR (270.2 MHz, CD₃OD): $\delta = 1.19$ (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.24 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 2.16 (s, 3H, CH₃), 2.22 (s, 3H, CH₃), 2.95 (m, 2H, 2x CH(CH₃)₂), 3.23 (m, 4H, β -H),

3.30 (m, 2H, NH₂), 3.38 (m, 2H, NH₂), 3.98 (m, 2H, α-H), 5.62 (m, 8H, 2x p-Cymol), 8.15 (m, 8H, 2x pyridyl).

¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₃OD): δ = 18.4 (s, CH₃) 18.8 (s, CH₃), 22.1 (s, CH(CH₃)₂), 23.4 (s, CH(CH₃)₂), 29.9 (s, CH(CH₃)₂), 30.8 (s, CH(CH₃)₂), 34.1 (s, β-C), 36.0 (s, β-C), 53.1 (s, α-C), 57.0 (s, α-C), 81.2 (s, 2x p-Cymol), 83.8 (s, 2x p-Cymol), 96.9 (s, 2x p-Cymol), 102.1 (s, 2x p-Cymol), 125.3 (s, pyridyl), 125.4 (s, pyridyl), 126.3 (s, pyridyl), 126.5 (s, pyridyl), 139.6 (s, pyridyl), 139.7 (s, pyridyl), 149.8 (s, pyridyl), 150.0 (s, pyridyl), 153.4 (s, pyridyl), 153.7 (s, pyridyl), 178.5 (s, COO), 179.1 (s, COO).

Summenformel: C₁₈H₂₃N₂O₂Cl₂Ru (471.37 g/mol)

Elementaranalyse:	ber.	C 45.87	H 4.92	N 5.94
	gef.	C 45.96	H 5.04	N 5.88

Leitfähigkeit (CH₃OH/CH₂Cl₂): $\Lambda_m = 63 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

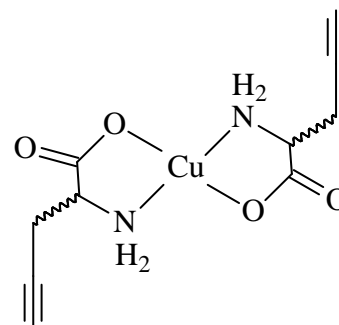
FAB+-MS (m-NBA): m/z = 437 (78%) [M]⁺, 402 (25%) [M-Cl], 271 (16%) [M-Ligand].

Synthese von Bis[(η²-N,O-*R,S*-propargylglycinato)]Cu(II)

39.9 mg (0.2 mmol) Cu(OAc)₂·H₂O werden in 5 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt man langsam unter Rühren bei RT eine Lösung von 46.0 mg *R,S*-Propargylglycin in 5 ml Wasser, welche vorher mit 0.4 ml einer 1m NaOH versetzt wurde. Die hellblaue Cu(OAc)-Lösung färbt sich augenblicklich tief blau und nach 50%iger Zugabe der deprotonierten Aminosäure fällt ein blauer Feststoff aus.

Nach vollendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung

noch 4h lang gerührt und anschließend der entstandene hellblaue Feststoff abzentrifugiert. Der Rückstand wird mit 10 ml Methanol versetzt und ca. 30 Min. lang gerührt. Nach erneutem Abzentrifugieren wird das hellblaue Produkt 4d lang bei ca. 55°C am Ölpumpenvakuum getrocknet.

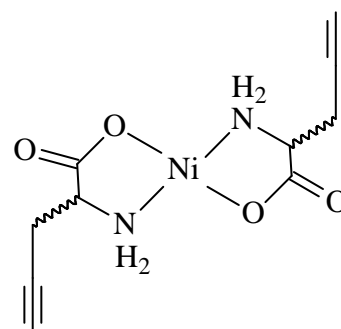


Experimenteller Teil

Ausbeute:	0.055 g (95% d. Th.)			
Fp:	280 °C			
IR (KBr):	$\tilde{\nu} = 3282 \text{ cm}^{-1}$ s (C≡C-H), 3240 s, 3130 m (NH), 2119 w (C≡C), 1625 s (COO)			
Summenformel:	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu}$ (287.76 g/mol)			
Elementaranalyse:	ber.	C 41.74	H 4.20	N 9.76
	gef.	C 41.36	H 4.20	N 9.79

Synthese von Bis[(η^2 -N,O-*R,S*-propargylglycinato)]Ni(II)

Zu einer Lösung von 47.5 mg (0.2 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 5 ml Wasser werden 0.4 ml einer 1m NaOH (0.4 mmol) gegeben. Zu dem entstandenen grünen $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Niederschlag gibt man nun langsam unter Rühren bei RT eine Lösung von 46.0 mg (0.4 mmol) *R,S*-Propargylglycin in 5 ml Wasser. Der grüne Niederschlag verschwindet augenblicklich. Die Reaktionsmischung läßt man 2h lang nach vollendeter Zugabe der Aminosäure rühren. Nach ca.

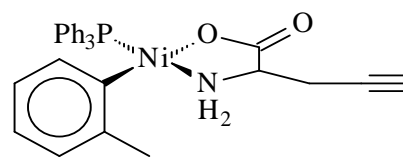


60 Min. kommt es zu einer Eintrübung der Lösung. Nach ca. 100 Min. bildet sich ein türkisfarbenen Feststoff. Dieser wird durch Zentrifugieren abgetrennt, mit 10 ml Methanol versetzt und 30 Min. lang gerührt. Nach erneutem Abzentrifugieren wird das türkisfarbene Produkt bei ca. 55°C für 4d am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:	0.050 g (88% d. Th.)			
Fp:	390 °C			
IR (KBr):	$\tilde{\nu} = 3348 \text{ cm}^{-1}$ s (NH), 3281s (C≡C-H), 2117 w (C≡C), 1595 s (COO).			
Summenformel:	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni} \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (291.92 g/mol)			
Elementaranalyse:	ber.	C 41.14	H 4.48	N 9.59
	gef.	C 40.75	H 4.26	N 9.55

Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})(\text{o-tolyl})(\eta^2\text{-N,O-}R,S\text{-propargylglycinato})\text{Ni}] \mathbf{23}$

150.9 mg (0.2 mmol) *trans*-(PPh_3)₂Ni(o-tol)Br werden in 15 ml THF gelöst und bei RT langsam unter Rühren mit einer Lösung von 22.6 mg (0.2 mmol) *R,S*-Propargylglycin und einer äquimolaren Menge (0.2 mmol) NaOMe in 10 ml Methanol versetzt. Nach ca. 50%iger Zugabe beobachtet man eine deutliche Farbaufhellung von dunkelorange nach hellgelb. Nun läßt man die klare hellgelbe Lösung noch weitere 1h rühren, bevor die Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt werden. Der gelbe Rückstand wird mit ca. 30 ml Diethylether versetzt und die entstehende Suspension 30 min lang bei RT gerührt. Der nun feinkristalline gelbe Feststoff wird mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt und am ÖV 3h getrocknet. Man erhält einen feinkristallinen gelben Feststoff.



Die Verbindung ist nicht analysenrein.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3316 \text{ cm}^{-1}$ m (NH), 3250 m (C=C-H), 1612 vs (COO), 1593 s (NH, C=C), 1378 m (COO).

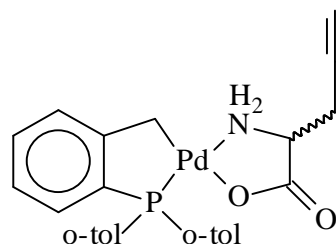
¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD): $\delta = 2.03$ (s, 1H, C=C-H), 2.16 (s, 1H, C=C-H), 2.40 (s, 3H, CH₃Ph), 2.52 (s, 3H, CH₃Ph), 3.09 (m, 4H, β -H), 3.36 (m, 4H, NH₂), 3.89 (m, 1H, α -H), 4.05 (m, 1H, α -H), 6.25-6.78 (m, 8H, CH₃Ph), 7.05-7.48 (m, 30H, PPh₃).

³¹P-NMR (109.4 MHz, CD₃OD): $\delta = 27.83$ (s, PPh₃), 28.93 (s, PPh₃).

FAB+-MS (m-NBA): m/z = 524 (20%) [M+H], 412 (5%) [M-Ligand], 320 (5%) [M-Ligand-(o-tolyl)], 262 (100%) [M-PPh₃, PPh₃], 171 (4%) [M-PPh₃-(o-tolyl)], 150 (10%) [M-PPh₃-Ligand].

Synthese von [(o-(Di-o-tolylphosphino)benzyl)(η^2 -N,O-*R,S*-propargylglycinato)Pd] **24**

68.0 mg (0.6 mmol) *R,S*-Propargylglycin werden in 10 ml Methanol suspendiert und für 15 min. bei RT gerührt. Die farblose Suspension wird nun langsam unter Rühren zu einer gelben Lösung von 253.2 mg (0.3 mmol) trans-Di(μ -acetato)-bis[o-(di-o-tolylphosphino)benzyl]dipalladium(II)



in 10 ml Dichlormethan gegeben und die Lösung mit

weiteren 5 ml Methanol verdünnt. Die fast farblose Lösung wird für 18h bei RT gerührt. Anschließend werden die Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Die entstandene Essigsäure wird durch leichtes erwärmen des Feststoffs auf ca. 60°C im Vakuum vollständig entfernt. Man erhält einen hellbeigen Feststoff.

IR(KBr): $\tilde{\nu}$ = 3296 cm^{-1} s (NH), 3236 m (C=C-H), 3130 m (NH), 3057 m (CH), 1623 vs (COO), 1591 m (C=C, NH), 1382 m (COO).

$^1\text{H-NMR}$ (399.8 MHz, CD_3OD): δ = 1.94 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{C-H}$), 2.08 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{C-H}$), 2.17 (m, 4H, $\beta\text{-H}$), 2.50 (s, 6H, CH_3Ph), 2.78 (s, 6H, CH_3Ph), 2.99 (m, 4H, CH_2), 3.32 (m, 1H, $\alpha\text{-H}$), 3.59 (m, 1H, $\alpha\text{-H}$), 6.84-7.43 (m, 24H, o-tol, benzyl).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): δ = 21.8 (s, CH_3), 22.3 (s, CH_3), 23.4 (s, CH_3), 23.9 (s, CH_3), 28.8 (s, CH_2), 30.0 (s, CH_2), 53.3 (s, $\alpha\text{-C}$), 55.7 (s, $\alpha\text{-C}$), 71.8 (s, $\text{C}\equiv\text{C-H}$), 81.0 (s, $\text{C}\equiv\text{C-H}$), 125.8 (m, C_{Ar}), 127.9 (m, C_{Ar}), 130.8 (m, C_{Ar}), 131.3 (m, C_{Ar}), 131.9 (m, C_{Ar}), 142.4 (m, C_{Ar}), 157.4 (m, C_{Ar}), 182.0 (s, COO), 184.8 (s, COO).

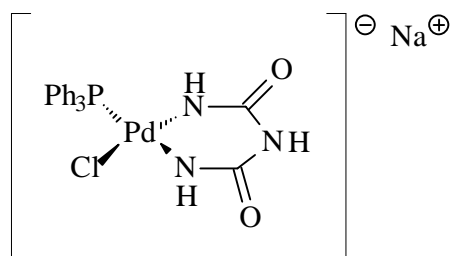
$^{31}\text{P-NMR}$ (161.8 MHz, CD_3OD): δ = 36.78 (s, $(\text{o-tol})_2\text{P}(\text{o-benzyl})$), 35.66 (s, $(\text{o-tol})_2\text{P}(\text{o-benzyl})$).

FAB+-MS (m-NBA): m/z = 522 (25%) [$\text{M}+\text{H}$], 410 (85%) [M-Ligand], 219 (5%) [$\text{M-P}(\text{o-tol})_3$].

4.2.4. Neue koordinativ ungesättigte 16 e⁻-Halbsandwich Verbindungen und ihre Vorstufen

Synthese von [(Chloro)(Ph₃P)(η²-N,N-biureto)Pd]⁻ Na⁺ **25**

176 mg (0.2 mmol) [(Ph₃P)PdCl₂]₂ werden in 10 ml Methanol suspendiert und mit einer Lösung von 41.2 mg (0.4 mmol) Biuret, deprotoniert mit einer äquimolaren Menge (0.8 mmol) einer NaOMe/MeOH-Lösung, unter Rühren bei RT versetzt. Nach ca. 1h wird die Reaktionsmischung fast klar und färbt sich gelb. Man läßt noch weitere 17h bei RT rühren. Die Lösung ist nun klar und gelb gefärbt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Nun versetzt man den erhaltenen gelben Feststoff mit ca. 15 ml Methanol und filtriert die gelbe Lösung über Celite[®]. Nachdem das Lösungsmittel vollständig am Ölpumpenvak. entfernt wurde, wäscht man den gelben Feststoff mit ca. 10 ml Hexan. Der hellgelbe Rückstand wird durch Zentrifugation vom Hexan abgetrennt und bei 60°C 2d am ÖV getrocknet.



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3373 \text{ cm}^{-1}$ s (NH sek. Amid), 3234 m (prim. Amid), 1630 vs (CO Amid I), 1601 m (NH-Bending Amid II).

IR (PE): $\tilde{\nu} = 378 \text{ cm}^{-1}$ m (Pd-Cl)

¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD): $\delta = 7.78$ (m, 15H, Ph₃P)

³¹P-NMR (109.4 MHz, CD₃OD): $\delta = 27.99$ (s, PPh₃)

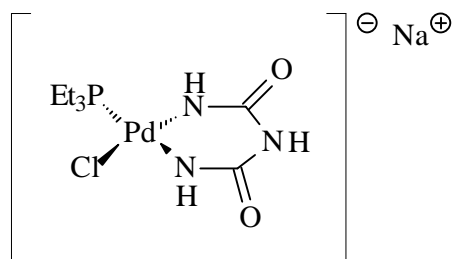
Summenformel: C₂₀H₁₈N₃O₂ClPNaPd (528.20 g/mol)

Elementaranalyse:	ber.	C 45.48	H 3.43	N 7.96
	gef.	C 45.88	H 3.66	N 8.05

FAB--MS (m-NBA): m/z = 506 (75%) [M], 471 (24%) [M-Cl], 405 (5%) [M-Biuret], 244 (18%) [M-P(Ph)₃].

Synthese von [(Chloro)(Et₃P)(η²-N,N-biureto)Pd]⁻ Na⁺ **26**

59.1 mg (0.1 mmol) [Et₃PPdCl₂]₂ werden in 10 ml Dichlormethan gelöst. Dazu gibt man langsam unter Rühren bei RT eine Lösung von 20.8 mg (0.2 mmol) Biuret deprotoniert mit einer äquimolare Menge einer NaOMe/Methanol-Lösung in 10 ml Methanol. Nach vollständiger Zugabe des deprotonierten Biurets erfolgt eine rasche Farbaufhellung von dunkelorange nach hellgelb.



Nun läßt man die Lösung noch 30 Min lang rühren, entfernt anschließend das Lösungsmittel im Ölvak. vollständig und versetzt den erhaltenen gelben Feststoff mit ca. 15 ml Methanol und filtriert die gelbe Lösung über Celite[®]. Nachdem das Lösungsmittel vollständig am Ölvak. entfernt wurde versetzt man den Rückstand mit 20 ml Pentan und rührt noch ca. 10 Min. Durch Zentrifugation wird der gelbe Feststoff abgetrennt und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3429 \text{ cm}^{-1}$ s (NH sek. Amid), 3201 m (NH prim. Amid), 1630 vs (CO Amid I), 1597 s (NH-Bending Amid II).

IR (PE): $\tilde{\nu} = 360 \text{ cm}^{-1}$ m (Pd-Cl)

¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD): $\delta = 1.21$ (m, 9H, P(CH₂CH₃)₃), 1.78 (m, 6H, P(CH₂CH₃)₃).

³¹P-NMR (109.4 MHz, CD₃OD): $\delta = 24.56$ (s, Et₃P)

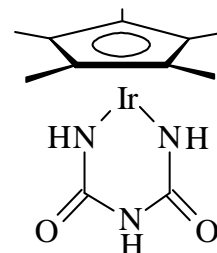
Summenformel: C₈H₁₈N₃O₂ClPNaPd x 0.75 NaCl (427.90 g/mol)

Elementaranalyse:	ber.	C 21.71	H 4.10	N 9.49
	gef.	C 21.26	H 4.53	N 9.53

FAB--MS (m-NBA): m/z = 361 (55%) [M]⁻, 325 (17%) [M-Cl], 244 (16%) [M-PEt₃].

Synthese von $[\text{Cp}^*(\eta^2\text{-N,N-biureto})\text{Ir(III)}]$ **27**

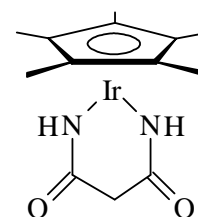
41.2 mg (0.4 mmol) Biuret werden in 10 ml Methanol mit einer äquimolaren Menge einer methanolischen Natriummethanolat-Lösung versetzt und leicht erwärmt bis das Biuret in Lösung gegangen ist. Diese Lösung wird nun zu einer Suspension von 159.3 mg (0.2 mmol) $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ in 15 ml Methanol langsam unter Rühren bei RT zugegeben. Nach ca. 50%iger Zugabe der Biuret/NaOMe-Lösung kommt zu einer deutlichen Farbvertiefung der Vorlage nach dunkelrot. Die klare Reaktionslösung läßt man noch ca. 48h bei RT rühren. Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt. Aufgrund der Löslichkeitseigenschaften (nur in stark polaren Lösungsmittel löslich) konnte das bei der Reaktion entstandene NaCl auch durch Säulenchromatographie nicht abgetrennt werden. Der dunkelrote Feststoff wurde 4d lang bei ca. 75°C am Ölpumpenvakuum getrocknet.



Ausbeute:	0.065 g (77% d. Th.)			
IR (KBr):	$\tilde{\nu} = 3403 \text{ cm}^{-1}$ s (NH sek. Amid), 3294 s (NH prim. Amid), 1650 vs (CO, Amid I), 1635 m (NH-Bending, Amid II).			
$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3OD):	$\delta = 1.85$ (s, 15H, Cp^*)			
$^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, CD_3OD):	$\delta = 8.2$ (s, Cp^*), 88.7 (s, Cp^*), 163.1 (s, CO).			
Summenformel:	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2\text{Ir} \times 2.25 \text{ NaCl}$ (559.98 g/mol)			
Elementaranalyse:	ber.	C 25.74	H 3.24	N 7.50
	gef.	C 25.57	H 3.16	N 7.83

Synthese von $[\text{Cp}^*(\eta^2\text{-N,N-malonsäurediamidato})\text{Ir(III)}]$ **28**

159.3 mg (0.2 mmol) $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ werden in 15 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Dazu gibt man unter Rühren bei RT ein Lösung von 40.8 mg (0.4 mmol) Malonsäurediamid versetzt mit 0.112 ml (0.8 mmol) NEt_3 in 10 ml Methanol. Nach 75%iger Zugabe tritt Farbvertiefung und Aufklärung ein. Nach vollständiger Zugabe



erhält man eine klare weinrote Lösung. Diese läßt man noch 16h weiter bei RT rühren, bevor man die Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt. Man erhält einen dunkelroten Feststoff.

Die Verbindung ist nicht analysenrein.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3295 cm^{-1} s (NH), 2984 s (CH), 2944 s (CH), 2685 s, 2625 s, 2606 s (HNEt_3^+), 1676 vs (CO, Amid I), 1620 m (NH-Bending, Amid II), 1586 w (HNEt_3^+), 1398 m (CH), 1384 m (CH).

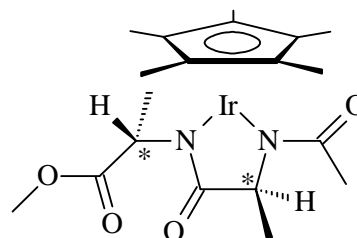
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3OD): δ = 1.61 (s, 15H, Cp^*), 3.35 (m, 2H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): δ = 5.8 (s, Cp^*), 52.9 (s, CH_2), 85.2 (s, Cp^*), 169.7 (s, CO, Malonsäurediamid-Edukt), 178.3 (s, CO).

FAB+-MS (m-NBA): m/z = 429 (86%) [M+H], 329 (52%) [M-Ligand].

Synthese von [Cp^* (η^2 -N,N-((N-acetyl)-alanin-alaninmethylester))Ir(III)] **29**

159.29 mg (0.2 mmol) [Cp^*IrCl_2]₂ werden in 15 ml THF suspendiert und ca. 2h lang im Isopropanol/Trockeneisbad bei -78°C gerührt. Dazu gibt man langsam unter Rühren eine Suspension aus 86.49 mg (0.4 mmol) Ac-Ala-Ala-OMe und 165.84 mg (1.2 mmol) K_2CO_3 in 15 ml THF, die ebenfalls auf -78°C gekühlt wurde. Nun läßt man die Reaktionsmischung innerhalb



von 18h auf RT kommen. Bei RT erhält man eine fast klare, weinrote Suspension. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhalten dunkelrote Feststoff mit 15 ml Dichlormethan versetzt und für ca 30 Min gerührt. Anschließend kann man das bei der Reaktion entstanden KCl und überschüssiges K_2CO_3 abzentrifugieren und die überstehende Lösung vollständig bis zur Trockne einengen. Man erhält das Produkt als feinkristallinen dunkelroten Feststoff.

Ausbeute: 0.088 g (82% d. Th.)

IR(KBr): $\tilde{\nu}$ = 2924 cm^{-1} s (CH), 2851 s (-O- CH_3), 1738 vs (COOMe), 1630 s (CO Amid I), 1375 s (-CO- CH_3).

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.33$ (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 10.27$ Hz, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$), 1.35 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 9.99$ Hz, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$), 1.76 (s, 15H, Cp^*), 1.95 (s, 3H, $\underline{\text{Ac-N}}$), 3.70 (s, 3H, $\underline{\text{Me-O}}$), 4.50 (m, 2H, $\alpha\text{-H}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 9.9$ (s, Cp^*), 22.9 (s, $\beta\text{-C}$), 23.2 (s, $\beta\text{-C}$), 30.2 (s, NCOCH_3), 51.5 (s, COOCH_3), 61.4 (s, $\alpha\text{-C}$), 62.6 (s, $\alpha\text{-C}$), 88.9 (s, Cp^*), 173.7 (s, NCOCH_3), 174.0 (s, COOCH_3), 190.5 (s, $\text{N-CO-C}(\text{CH}_3)\text{N}$).

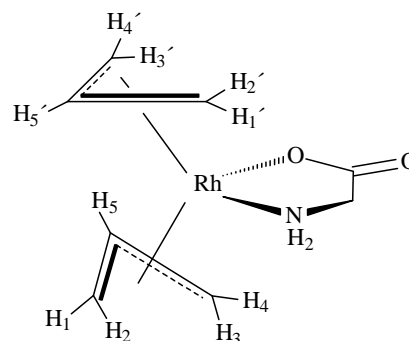
Summenformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ir}$ x1.0 MeOH (573.69 g/mol)

Elementaranalyse:	ber.	C 41.87	H 5.80	N 4.88
	gef.	C 41.56	H 5.97	N 4.89

4.2.5. Neue η^3 -Allylkomplexe von Rh(III) mit α -Aminocarboxylaten als η^2 -N,O-Chelat-Liganden

Synthese von $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-N,O-glycinato})\text{Rh}]$ **30**

44.1 mg (0.1 mmol) $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{RhCl}]_2$ werden bei RT in 15 ml Dichlormethan gelöst. Dazu gibt man langsam unter Rühren eine Suspension von 15.0 mg (0.2 mmol) Glycin mit einer äquimolaren Menge (0.2 mmol) von NaOMe. Nach ca. 50%iger Zugabe beobachtet man eine deutliche Farbaufhellung und ein Aufklaren der Suspension. Nun läßt man noch 18h rühren. Danach entfernt man die Lösungsmittel vollständig im Vakuum. Der hellgelbe Feststoff wird mit 15 ml Dichlormethan versetzt und das unlösliche NaCl mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt. Die klare, leicht gelb gefärbte überstehende Lösung wird abpipettiert und bis zur Trockne im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird aus MeOH mit viel Et_2O umkristallisiert. Man erhält hellgelbe Nadeln.



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3251$ cm $^{-1}$ m (NH), 3157 w (NH), 3060 w (C-H), 1689 w (C=C), 1607 s (COO).

$^1\text{H-NMR}$ (399.8 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.21$ (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=10.8$ Hz, 1H, H_1 , H_1'), 1.91 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=11.2$ Hz, 1H, H_1 , H_1'), 2.10 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=6.4$ Hz, 1H, H_2 , H_2'), 2.47 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=12.0$ Hz, 1H, H_2 , H_2'), 2.83 (m, 2H, H_4 , H_4'), 3.50 (m, 2H, $\alpha\text{-H}$), 4.31 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=6.8$ Hz, 1H, H_3 , H_3'), 4.57 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=7.6$ Hz, 1H, H_3 , H_3'), 4.69 (m, 1H, H_5 , H_5'), 4.87 (m, 1H, H_5 , H_5')

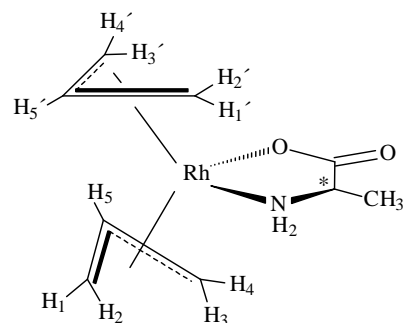
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 34.5$ (d, $^1\text{J}(\text{C,Rh})=12.5$ Hz, C_1 , C_1'), 43.9 (d, $^1\text{J}(\text{C,Rh})=10.3$ Hz, C_1 , C_1'), 46.7 (s, $\alpha\text{-C}$), 64.8 (d, $^1\text{J}(\text{C,Rh})=6.8$ Hz, C_2 , C_2'), 67.9 (d, $^1\text{J}(\text{C,Rh})=7.3$ Hz, C_2 , C_2'), 91.8 (d, $^1\text{J}(\text{C,Rh})=5.5$ Hz, C_5 , C_5'), 98.1 (d, $^1\text{J}(\text{C,Rh})=5.5$ Hz, C_5 , C_5'), 181.9 (s, COO).

Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{Rh}$ (259.11 g/mol)

Elementaranalyse:	ber.	C 37.08	H 5.45	N 5.41
	gef.	C 37.11	H 5.51	N 5.43

Synthese von $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-N,O-alanato})\text{Rh}]$ **31**

88.2 mg (0.2 mmol) $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{RhCl}]_2$ werden bei RT in 20 ml Dichlormethan gelöst. Dazu gibt man langsam unter Rühren eine Suspension von 35.6 mg (0.4 mmol) L-Alanin mit einer äquimolaren Menge (0.4 mmol) von NaOMe. Nach vollständiger Zugabe beobachtet man eine deutliche Farbaufhellung. Nun läßt man noch 18h rühren. Danach entfernt man die Lösungsmittel vollständig im Vakuum. Der hellgelbe Feststoff wird mit 20 ml Dichlormethan versetzt und das unlösliche NaCl mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt. Die klare, gelbe überstehende Lösung wird abpipettiert und bis zur Trockne im Vakuum eingengt. Der gelbe Rückstand wird aus MeOH mit viel Et_2O bei -32°C umkristallisiert.



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3252$ cm^{-1} s (NH), 3123 m (NH), 3077 w (CH), 1690 w (C=C), 1624 s (COO).

$^1\text{H-NMR}$ (399.8 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.21$ (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=10.8$ Hz, 1H, H_1 , H_1'), 1.27 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=10.4$ Hz, 1H, H_1 , H_1'), 1.47 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=7.2$ Hz, 6H, 2x CH_3), 1.82 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=11.2$ Hz, 1H, H_1 , H_1'),

1.90 (d, $^3J(\text{H,H})=10.8$ Hz, 1H, H₁, H₁'), 2.07 (d, $^3J(\text{H,H})=6.0$ Hz, 1H, H₂, H₂'), 2.12 (d, $^3J(\text{H,H})=6.4$ Hz, 1H, H₂, H₂'), 2.28 (d, $^3J(\text{H,H})=11.6$ Hz, 1H, H₂, H₂'), 2.43 (d, $^3J(\text{H,H})=11.6$ Hz, 1H, H₂, H₂'), 2.84 (m, 4H, H₄, H₄'), 3.51 (m, 1H, α -H), 3.67 (m, 1H, α -H), 4.23 (d, $^3J(\text{H,H})=7.2$ Hz, 1H, H₃, H₃'), 4.30 (d, $^3J(\text{H,H})=6.8$ Hz, 1H, H₃, H₃'), 4.52 (d, $^3J(\text{H,H})=6.0$ Hz, 1H, H₃, H₃'), 4.57 (d, $^3J(\text{H,H})=6.8$ Hz, 1H, H₃, H₃'), 4.65 (m, 2H, H₅, H₅'), 4.83 (m, 2H, H₅, H₅').

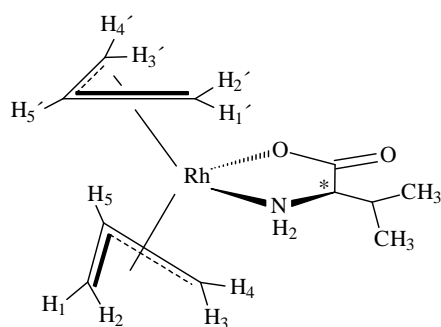
^{13}C -NMR (100.5 MHz, CD₃OD): δ = 19.4 (s, CH₃), 19.8 (s, CH₃), 34.2 (d, $^2J(\text{C,Rh})=12.5$ Hz, C₁, C₁'), 34.7 (d, $^1J(\text{C,Rh})=12.8$ Hz, C₁, C₁'), 43.4 (m, C₁, C₁'), 44.1 (m, C₁, C₁'), 53.1 (s, α -C), 54.7 (s, α -C), 63.8 (d, $^1J(\text{C,Rh})=6.9$ Hz, C₂, C₂'), 64.9 (d, $^1J(\text{C,Rh})=6.8$ Hz, C₂, C₂'), 66.8 (d, $^1J(\text{C,Rh})=7.6$ Hz, C₂, C₂'), 67.7 (d, $^1J(\text{C,Rh})=7.0$ Hz, C₂, C₂'), 91.6 (d, $^1J(\text{C,Rh})=5.2$ Hz, C₅, C₅'), 92.0 (d, $^1J(\text{C,Rh})=6.0$ Hz, C₅, C₅'), 98.1 (m, C₅, C₅'), 183.2 (s, COO), 183.9 (s, COO).

Summenformel: C₉H₁₆NO₂Rh (273.14 g/mol)

Elementaranalyse:	ber.	C 39.58	H 5.91	N 5.13
	gef.	C 39.64	H 6.01	N 5.15

Synthese von [(C₃H₅)₂(η^2 -N,O-valinato)Rh] **32**

Zu einer Lösung von 88.2 mg (0.2 mmol) [(C₃H₅)₂RhCl]₂ in 15 ml Dichlormethan gibt man unter Rühren bei RT eine Lösung von 46.9 mg (0.4 mmol) L-Valin, versetzt mit einer äquimolaren Menge (0.4 mmol) von NaOMe in 15 ml Methanol. Nach vollständiger Zugabe kommt es zu einer deutlichen Farbaufhellung nach hellgelb. Man läßt die klare hellgelbe



Reaktionslösung 18h bei RT rühren. Anschließend werden die Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt, der hellgelbe Rückstand mit ca. 15 ml Aceton versetzt und das unlösliche NaCl durch Zentrifugieren abgetrennt. Die klare, hellgelbe, überstehende Lösung wird abpipettiert und bis zur Trockne am ÖV eingengt. Der erhaltene hellgelbe Feststoff wird 2d bei ca. 60°C im Vakuum getrocknet.

Experimenteller Teil

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3236 cm⁻¹ m (NH), 3143 m (NH), 3063 m (CH), 2957 m (CH), 1689 w (C=C), 1602 vs (COO), 1373 s (COO).

¹H-NMR (399.8 MHz, CD₃OD): δ = 0.93 (d, ³J(H,H)=6.8 Hz, 3H, CH₃), 0.98 (d, ³J(H,H)=7.2 Hz, 3H, CH₃), 1.09 (d, ³J(H,H)=7.2 Hz, 3H, CH₃), 1.10 (d, ³J(H,H)=7.2 Hz, 3H, CH₃), 1.35 (m, 2H, H₁, H₁'), 1.81 (d, ³J(H,H)=11.6 Hz, 1H, H₁, H₁'), 1.90 (d, ³J(H,H)=11.6 Hz, 1H, H₁, H₁'), 2.17 (m, 4H, H₂, H₂', 2x β -H), 2.47 (m, 2H, H₂, H₂'), 2.82 (m, 4H, H₄, H₄'), 3.30 (d, ³J(H,H)=3.2 Hz, 1H, α -H), 3.44 (d, ³J(H,H)=3.2 Hz, 1H, α -H), 4.19 (d, ³J(H,H)=7.2 Hz, 1H, H₃, H₃'), 4.30 (d, ³J(H,H)=7.2 Hz, 1H, H₃, H₃'), 4.52 (d, ³J(H,H)=6.4 Hz, 1H, H₃, H₃'), 4.56 (d, ³J(H,H)=6.4 Hz, 1H, H₃, H₃'), 4.70 (m, 2H, H₅, H₅'), 4.81 (m, 2H, H₅, H₅').

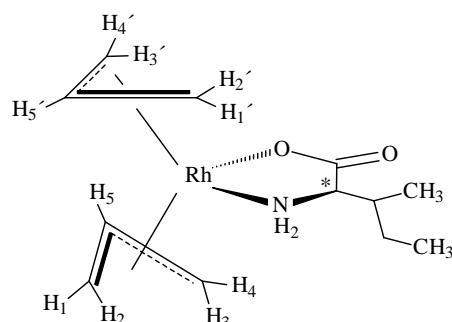
¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₃OD): δ = 15.0 (s, CH₃), 18.4 (s, CH₃), 31.0 (s, β -C), 31.3 (s, β -C), 34.4 (d, ¹J(C,Rh)=12.8 Hz, C₁, C₁'), 35.1 (d, ¹J(C,Rh)=11.7 Hz, C₁, C₁'), 43.2 (d, ¹J(C,Rh)=9.7 Hz, C₁, C₁'), 44.3 (d, ¹J(C,Rh)=10.5 Hz, C₁, C₁'), 61.9 (s, 2x α -C), 64.0 (d, ¹J(C,Rh)=7.0 Hz, C₂, C₂'), 65.3 (d, ¹J(C,Rh)=7.2 Hz, C₂, C₂'), 66.6 (d, ¹J(C,Rh)=7.3 Hz, C₂, C₂'), 68.9 (d, ¹J(C,Rh)=7.1 Hz, C₂, C₂'), 91.8 (d, ¹J(C,Rh)=5.1 Hz, C₅, C₅'), 92.3 (d, ¹J(C,Rh)=6.1 Hz, C₅, C₅'), 97.7 (d, ¹J(C,Rh)=5.2 Hz, C₅, C₅'), 98.1 (d, ¹J(C,Rh)=5.5 Hz, C₅, C₅'), 182.4 (s, COO), 183.1 (s, COO).

Summenformel: C₁₁H₂₀NO₂Rh (301.19 g/mol)

Elementaranalyse:	ber.	C 43.87	H 6.69	N 4.65
	gef.	C 44.58	H 6.96	N 4.80

Synthese von $[(C_3H_5)_2(\eta^2-N,O\text{-isoleucinato})Rh]$ **33**

88.2 mg (0.2 mmol) $[(C_3H_5)_2RhCl]_2$ werden in 15 ml Dichlormethan gelöst. Dazu gibt man langsam unter Rühren bei RT eine Lösung von 52.5 mg (0.4 mmol) L-Isoleucin, versetzt mit einer äquimolaren Menge (0.4 mmol) von NaOMe in 15 ml Methanol. Nach dem alles zugegeben wurde kommt es zu einer Farbaufhellung der Reaktionslösung nach hellgelb. Die klare, hellgelbe Lösung läßt man nun 18h bei RT rühren. Anschließend werden die Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt. Der erhaltene hellorange Feststoff wird mit ca. 50 ml Aceton versetzt und das unlösliche NaCl durch Zentrifugieren abgetrennt. Die klare gelbe überstehende Lösung wird abpipettiert und bis zur Trockne im kalten H_2O -Bad eingengt. Man erhält einen gelben Feststoff.



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3232 \text{ cm}^{-1}$ m (NH), 3134 m (NH), 3059 w (CH), 2959 m (CH), 1689 w (C=C), 1610 s (COO), 1371 m (COO).

1H -NMR (399.8 MHz, CD_3OD): $\delta = 0.96$ (t, $^3J(H,H)=7.4$ Hz, 3H, CH_3), 0.97 (t, $^3J(H,H)=7.2$ Hz, 3H, CH_3), 1.07 (d, $^3J(H,H)=7.2$ Hz, 3H, CH_3), 1.08 (d, $^3J(H,H)=7.2$ Hz, 3H, CH_3), 1.30 (m, 6H, H_1, H_1' , 4x γ -H), 1.82 (d, $^3J(H,H)=11.2$ Hz, 1H, H_1, H_1'), 1.91 (d, $^3J(H,H)=11.6$ Hz, 1H, H_1, H_1'), 2.16 (m, 4H, H_2, H_2' , 2x β -H), 2.46 (d, $^3J(H,H)=12.0$ Hz, 2H, H_2, H_2'), 2.79 (m, 4H, H_4, H_4'), 3.32 (d, $^3J(H,H)=3.2$ Hz, 1H, α -H), 3.46 (d, $^3J(H,H)=3.0$ Hz, 1H, α -H), 4.20 (d, $^3J(H,H)=7.2$ Hz, 1H, H_3, H_3'), 4.31 (d, $^3J(H,H)=7.2$ Hz, 1H, H_3, H_3'), 4.49 (d, $^3J(H,H)=6.0$ Hz, 1H, H_3, H_3'), 4.53 (d, $^3J(H,H)=6.8$ Hz, 1H, H_3, H_3'), 4.67 (m, 2H, H_5, H_5'), 4.83 (m, 2H, H_5, H_5').

^{13}C -NMR (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 11.3$ (s, CH_3), 11.8 (s, CH_3), 15.0 (s, CH_3), 15.2 (s, CH_3), 23.3 (s, γ -C), 23.4 (s, γ -C), 34.3 (d, $^1J(C,Rh)=12.2$ Hz, C_1, C_1'), 35.0 (d, $^1J(C,Rh)=12.3$ Hz, C_1, C_1'), 38.2 (s, β -C), 38.5 (s, β -C), 43.4 (d, $^1J(C,Rh)=10.0$ Hz, C_1, C_1'), 44.4 (d, $^1J(C,Rh)=10.6$ Hz, C_1, C_1'), 62.0 (s, α -C), 64.0 (d, $^1J(C,Rh)=7.1$ Hz, C_2, C_2'), 65.2 (d, $^1J(C,Rh)=6.9$ Hz,

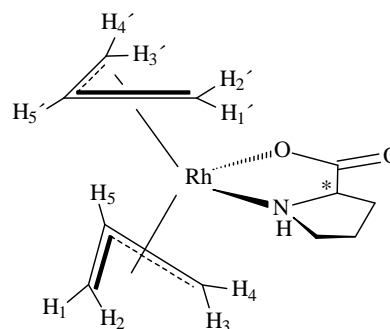
C₂, C₂'), 66.5 (d, ¹J(C,Rh)=7.3 Hz, C₂, C₂'), 68.7 (d, ¹J(C,Rh)=7.0 Hz, C₂, C₂'), 91.8 (d, ¹J(C,Rh)=5.6 Hz, C₅, C₅'), 92.2 (d, ¹J(C,Rh)=5.8 Hz, C₅, C₅'), 97.7 (d, ¹J(C,Rh)=5.6 Hz, C₅, C₅'), 98.1 (d, ¹J(C,Rh)=5.4 Hz, C₅, C₅'), 182.4 (s, COO), 182.9 (s, COO).

Summenformel: C₁₂H₂₂NO₂Rh (315.22 g/mol)

Elementaranalyse:	ber.	C 45.72	H 7.03	N 4.44
	gef.	C 45.84	H 7.15	N 4.38

Synthese von [(C₃H₅)₂(η²-N,O-prolinato)Rh] **34**

88.2 mg (0.2 mmol) [(C₃H₅)₂RhCl]₂ werden bei RT in 25 ml Dichlormethan gelöst. Dazu gibt man langsam unter Rühren eine Lösung von 46.1 mg (0.4 mmol) L-Prolin mit einer äquimolaren Menge (0.4 mmol) von NaOMe. Nach ca. 75%iger Zugabe beobachtet man eine deutliche Farbaufhellung. Nun läßt man noch 18h rühren. Danach entfernt man die Lösungsmittel vollständig im Vakuum. Der hellgelbe Feststoff wird mit 20 ml Dichlormethan versetzt und das unlösliche NaCl mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt. Die klare, leicht gelbe überstehende Lösung wird abpipettiert und bis zur Trockne im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird aus MeOH mit viel Et₂O bei –32°C umkristallisiert. Man erhält hellgelbe Nadeln.



IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3349 cm⁻¹ m (NH), 3168 w (NH), 3044 w (CH), 1701 w (C=C), 1610 s (COO), 1379 m (COO).

¹H-NMR (399.8 MHz, CD₃OD): δ = 1.36 (d, ³J(H,H)=10.8 Hz, 1H, H₁, H₁'), 1.67 (m, 1H, γ -H), 1.86 (d, ³J(H,H)=11.2 Hz, 1H, H₁, H₁'), 1.99 (m, 1H, γ -H), 2.13 (m, 1H, β -H), 2.24 (m, 1H, H₂, H₂'), 2.27 (m, 1H, β -H), 2.67 (m, 3H, H₂, H₂', H₄, H₄'), 3.28 (m, 2H, δ -H), 3.49 (m, 1H, NH), 3.92 (m, 1H, α -H), 4.20 (d, ³J(H,H)=7.6 Hz 1H, H₃, H₃'), 4.30 (d, ³J(H,H)=7.2 Hz, 1H, H₃, H₃'), 4.80 (m, 2H, H₅, H₅').

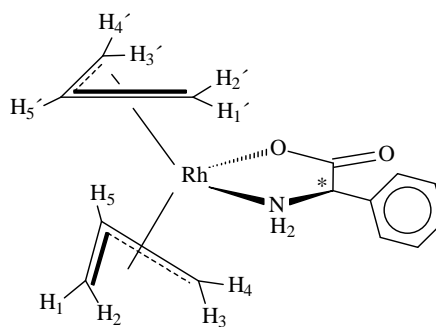
^{13}C -NMR (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 26.9$ (s, $\gamma\text{-C}$), 29.7 (s, $\beta\text{-C}$), 34.6 (d, $^2\text{J}(\text{C,Rh})=12.2$ Hz, C_1, C_1'), 42.2 (d, $^2\text{J}(\text{C,Rh})=10.0$ Hz, C_1, C_1'), 58.0 (s, $\delta\text{-C}$), 62.9 (d, $^2\text{J}(\text{C,Rh})=7.2$ Hz, C_2, C_2'), 64.0 (s, $\alpha\text{-C}$), 70.7 (d, $^2\text{J}(\text{C,Rh})=7.6$ Hz, C_2, C_2'), 92.2 (d, $^2\text{J}(\text{C,Rh})=5.4$ Hz, C_5, C_5'), 99.9 (d, $^2\text{J}(\text{C,Rh})=5.3$ Hz, C_5, C_5'), 183.4 (s, COO).

Summenformel: $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{Rh} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (308.19 g/mol)

Elementaranalyse:	ber.	C 42.87	H 6.05	N 4.54
	gef.	C 42.85	H 5.89	N 4.52

Synthese von $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-N,O-phenylglycinato})\text{Rh}]$ **35**

88.2 mg (0.2 mmol) $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{RhCl}]_2$ werden in 15 ml Dichlormethan gelöst und unter Rühren bei RT mit einer Lösung von 60.5 mg (0.4 mmol) L-Phenylglycin und einer äquimolaren Menge (0.4 mmol) von NaOMe in 15 ml Methanol versetzt. Nach vollständiger Zugabe kommt es zu einer deutlichen Farbaufhellung nach hellgelb. Man läßt die klare, hellgelbe Reaktionslösung 18h bei RT rühren. Anschließend werden die Lösungsmittel



vollständig im Vakuum entfernt, der hellgelbe Rückstand mit ca. 40 ml Aceton versetzt ca. 30 Min lang gerührt und das unlösliche NaCl durch Zentrifugieren abgetrennt. Die klare hellgelbe überstehende Lösung wird abpipettiert und bis zur Trockne am ÖV eingedunstet. Man erhält ein gelbes Öl. Durch 18h Rühren mit ca. 30 ml Pentan erhält man einen hellgelben Feststoff, der mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt wird.

IR(KBr): $\tilde{\nu} = 3230 \text{ cm}^{-1}$ s (NH), 3130 m (NH), 3057 m (CH), 2991 m (CH), 1698 w (C=C), 1620 vs (COO), 1371 s (COO).

^1H -NMR (399.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.98$ (m, 2H, H_1, H_1'), 1.21 (m, 2H, H_1, H_1'), 1.93 (m, 2H, H_2, H_2'), 2.16 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=11.6$ Hz, 1H, H_2, H_2'), 2.46 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=11.2$ Hz, 1H, H_2, H_2'), 2.68 (m, 4H, H_4, H_4'), 3.80 (m, 1H, $\alpha\text{-H}$), 4.05 (m, 1H, $\alpha\text{-H}$), 4.19 (m, 2H,

H₃, H₃'), 4.37 (m, 2H, H₃, H₃'), 4.54 (m, 2H, H₅, H₅'), 4.66 (m, 2H, H₅, H₅'), 7.20 (m, 5H, phenyl).

¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 35.0 (d, ¹J(C,Rh)=12.2 Hz, C₁, C₁'), 35.6 (d, ¹J(C,Rh)=11.5 Hz, C₁, C₁'), 44.6 (d, ¹J(C,Rh)=9.95 Hz, C₁, C₁'), 45.3 (d, ¹J(C,Rh)=11.2 Hz, C₁, C₁'), 61.7 (s, 2x α-C), 64.3 (d, ¹J(C,Rh)=6.8 Hz, C₂, C₂'), 66.0 (d, ¹J(C,Rh)=7.2 Hz, C₂, C₂'), 68.2 (d, ¹J(C,Rh)=6.8 Hz, C₂, C₂'), 68.5 (d, ¹J(C,Rh)=7.2 Hz, C₂, C₂'), 91.7 (d, ¹J(C,Rh)=5.4 Hz, C₅, C₅'), 91.8 (d, ¹J(C,Rh)=5.3 Hz, C₅, C₅'), 97.8 (d, ¹J(C,Rh)=5.5 Hz, C₅, C₅'), 98.0 (d, ¹J(C,Rh)=5.1 Hz, C₅, C₅'), 127.7 (s, phenyl), 127.9 (s, phenyl), 128.1 (s, phenyl), 128.3 (s, phenyl), 128.8 (s, phenyl), 128.9 (s, phenyl), 141.9 (s, phenyl), 142.5 (s, phenyl), 178.2 (s, COO), 178.7 (s, COO).

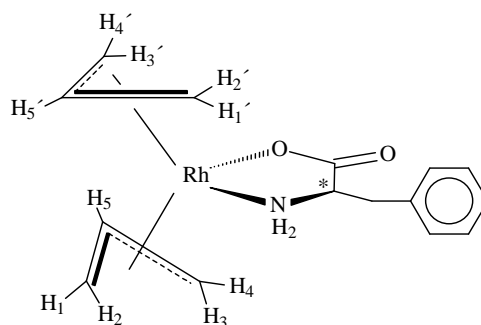
Summenformel: C₁₄H₁₈NO₂Rh (335.21 g/mol)

Elementaranalyse:	ber.	C 50.16	H 5.41	N 4.18
	gef.	C 50.62	H 5.69	N 4.29

FAB+-MS (m-NBA): m/z = 336 (100%) [M+H], 185 (70%) [M-Ligand].

Synthese von [(C₃H₅)₂(η²-N,O-phenylalaninato)Rh] **36**

Zu einer Lösung von 88.2 mg (0.2 mmol) [(C₃H₅)₂RhCl]₂ in 15 ml Dichlormethan gibt man bei RT langsam unter Rühren eine Lösung von 66.1 mg (0.4 mmol) L-Phenylalanin versetzt mit einer äquimolaren Menge (0.4 mmol) NaOMe in 15 ml Methanol. Nach ca. 75%iger Zugabe beginnt sich die Reaktionslösung aufzuhellen. Und nach vollständiger Zugabe erhält man eine klare hellgelbe Lösung. Man



läßt die Lösung 18h bei RT rühren, entfernt die Lösungsmittel anschließend im Vakuum vollständig und versetzt den hellgelben Rückstand mit 20 ml Aceton. Nun wird vom unlöslichen NaCl durch Zentrifugation abgetrennt und die klare, hellgelbe überstehende

Lösung abpipettiert und bis zur Trockne eingengt. Das hellgelbe Produkt wird 2d bei ca. 60°C am ÖV getrocknet.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3223 cm⁻¹ m (NH), 3137 m (NH), 3057 m (CH), 1689 w (C=C), 1618 vs (COO), 1390 s (COO).

¹H-NMR (399.8 MHz, CD₃OD): δ = 1.11 (d, ³J(H,H)=10.8 Hz, 1H, H₁, H₁'), 1.23 (d, ³J(H,H)=10.4 Hz, 1H, H₁, H₁'), 1.82 (d, ³J(H,H)=11.6 Hz, 1H, H₁, H₁'), 1.87 (d, ³J(H,H)=11.2 Hz, 1H, H₁, H₁'), 2.03 (m, 2H, H₂, H₂'), 2.21 (d, ³J(H,H)=12.0 Hz, 1H, H₂, H₂'), 2.28 (d, ³J(H,H)=11.6 Hz, 1H, H₂, H₂'), 2.36 (m, 2H, β -H), 2.69 (m, 4H, H₄, H₄'), 3.22 (m, 2H, β -H), 3.48 (m, 4H, NH₂), 3.69 (m, 1H, α -H), 3.84 (m, 1H, α -H), 4.18 (d, ³J(H,H)=7.2 Hz, 1H, H₃, H₃'), 4.22 (d, ³J(H,H)=6.8 Hz, 1H, H₃, H₃'), 4.48 (d, ³J(H,H)=6.8 Hz, 2H, H₃, H₃'), 4.60 (m, 2H, H₅, H₅'), 4.74 (m, 2H, H₅, H₅'), 7.31 (m, 10H, phenyl).

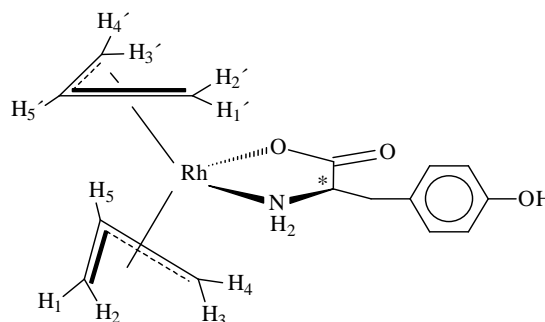
¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₃OD): δ = 34.2 (d, ¹J(C,Rh)=5.7 Hz, C₁, C₁'), 34.7 (d, ¹J(C,Rh)=5.2 Hz, C₁, C₁'), 35.1 (s, β -C), 35.2 (s, β -C), 43.7 (d, ¹J(C,Rh)=9.8 Hz, C₁, C₁'), 44.3 (d, ¹J(C,Rh)=10.9 Hz, C₁, C₁'), 57.8 (s, α -C), 58.2 (s, α -C), 64.2 (m, C₂, C₂'), 65.5 (m, C₂, C₂'), 66.8 (m, C₂, C₂'), 68.4 (m, C₂, C₂'), 91.9 (d, ¹J(C,Rh)=4.2 Hz, C₅, C₅'), 92.1 (m, C₅, C₅'), 97.8 (d, ¹J(C,Rh)=5.3 Hz, C₅, C₅'), 98.0 (d, ¹J(C,Rh)=5.3 Hz, C₅, C₅'), 126.7 (s, phenyl), 126.8 (s, phenyl), 128.6 (s, 2x phenyl), 128.7 (s, 2x phenyl), 129.3 (s, 2x phenyl), 129.4 (s, 2x phenyl), 137.3 (s, phenyl), 137.6 (s, phenyl), 181.7 (s, COO), 182.3 (s, COO).

Summenformel: C₁₅H₂₀NO₂Rh x0.15 CH₂Cl₂ (361.98 g/mol)

Elementaranalyse:	ber.	C 50.26	H 5.61	N 3.87
	gef.	C 50.48	H 5.67	N 3.81

Synthese von $[(C_3H_5)_2(\eta^2-N,O\text{-tyrosinato})Rh]$ **37**

In 15 ml Dichlormethan werden 88.2 mg (0.2 mmol) $[(C_3H_5)_2RhCl]_2$ bei RT gelöst. Dazu gibt man langsam unter Rühren eine Lösung von 75.2 mg (0.4 mmol) L-Tyrosin versetzt mit einer äquimolaren Menge von NaOMe in 15 ml Methanol. Nach vollständiger Zugabe kommt es zu einer deutlichen Farbaufhellung nach hellgelb. Nun läßt man die klare, hellgelbe Lösung noch 18h rühren. Anschließend werden die Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt und der hellgelbe Rückstand mit ca. 20 ml Acetonitril versetzt und das unlösliche NaCl mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt. Die klare hellgelbe überstehende Lösung wird abpipettiert und im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Man erhält einen hellgelben Feststoff.



IR(KBr): $\tilde{\nu} = 3250 \text{ cm}^{-1}$ m (NH), 3169 m (NH), 3063 w (CH), 1699 w (C=C), 1627 vs (COO), 1385 m (COO).

$^1\text{H-NMR}$ (399.8 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 1.12$ (d, $^3J(\text{H,H})=11.2$ Hz, 1H, H_1, H_1'), 1.28 (d, $^3J(\text{H,H})=10.4$ Hz, 1H, H_1, H_1'), 1.57 (d, $^3J(\text{H,H})=11.9$ Hz, 1H, H_1, H_1'), 1.64 (d, $^3J(\text{H,H})=11.6$ Hz, 1H, H_1, H_1'), 2.02 (m, 2H, H_2, H_2'), 2.59 (d, $^3J(\text{H,H})=11.2$ Hz, 1H, H_2, H_2'), 2.68 (d, $^3J(\text{H,H})=6.8$ Hz, 1H, H_2, H_2'), 2.87 (m, 8H, $H_4, H_4', \beta\text{-H}$), 3.28 (m, 4H, NH_2), 3.46 (m, 1H, $\alpha\text{-H}$), 3.65 (m, 1H, $\alpha\text{-H}$), 3.97 (d, $^3J(\text{H,H})=6.8$ Hz, 1H, H_3, H_3'), 4.19 (d, $^3J(\text{H,H})=6.8$ Hz, 1H, H_3, H_3'), 4.32 (d, $^3J(\text{H,H})=6.8$ Hz, 1H, H_3, H_3'), 4.58 (m, 5H, H_3, H_3', H_5, H_5'), 6.70 (m, 4H, phenyl), 7.09 (m, 4H, phenyl), 9.33 (m, 2H, OH).

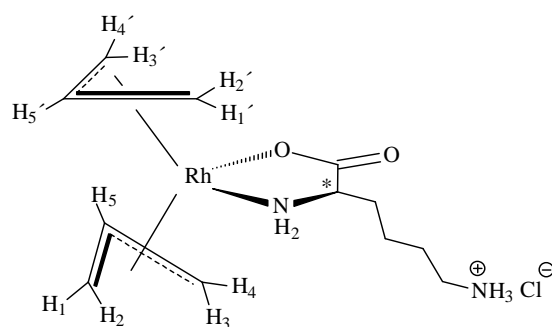
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 34.8$ (m, C_1, C_1'), 35.2 (m, C_1, C_1'), 36.0 (m, 2x $\beta\text{-C}$), 44.2 (d, $^1J(\text{C,Rh})=11.06$ Hz, C_1, C_1'), 44.7 (m, C_1, C_1'), 59.0 (s, $\alpha\text{-C}$), 60.9 (s, $\alpha\text{-C}$), 62.8 (d, $^1J(\text{C,Rh})=7.04$ Hz, C_2, C_2'), 63.9 (m, C_2, C_2'), 66.5 (m, C_2, C_2'), 68.2 (d, $^1J(\text{C,Rh})=7.03$ Hz, C_2, C_2'), 91.7 (d, $^1J(\text{C,Rh})=6.03$ Hz, C_5, C_5'), 92.1 (m, C_5, C_5'), 97.2 (d, $^1J(\text{C,Rh})=6.03$ Hz, C_5, C_5'), 97.5 (d, $^1J(\text{C,Rh})=5.03$ Hz, C_5, C_5'), 115.7 (s, 2x phenyl), 128.7 (s, 2x phenyl), 129.0 (s, 2x phenyl),

	130.8 (s, 2x phenyl), 130.9 (s, 2x phenyl), 156.6 (s, phenyl), 156.7 (s, phenyl), 179.4 (s, COO), 179.9 (s, COO).
Summenformel:	$C_{15}H_{20}NO_3Rh$ (365.24 g/mol)
Elementaranalyse:	ber. C 49.33 H 5.52 N 3.85 gef. C 49.75 H 5.76 N 3.95
FAB+-MS (m-NBA)	m/z = 366 (25%) [M+H], 325 (52%) [M-Allyl], 284 (43%) [M-2xAllyl], 185 (30%) [M-Ligand].

4.2.6. Metallorganische Halbsandwich-Komplexe der Metalle Ru(II), Rh(III) und Ir(III) als N,O-Schutzgruppen der basischen Aminosäure L-Lysin

Synthese von $[(C_3H_5)_2(\eta^2-N,O\text{-lysinato})Rh] \cdot HCl$ **38**

In 15 ml Methanol werden 88.2 mg (0.2 mmol) $[(C_3H_5)_2RhCl]_2$ gelöst und auf $-78^\circ C$ abgekühlt. Dazu gibt man langsam unter Rühren eine ebenfalls auf $-78^\circ C$ gekühlte Suspension von 73.1 mg (0.4 mmol) L-Lysin·HCl, versetzt mit einer äquimolaren Menge (0.4 mmol) von NaOMe in 15 ml Methanol. Die Reaktionsmischung läßt man innerhalb von 18h auf RT



kommen. Man erhält eine klare, hellgelbe Lösung. Nun werden die Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt, der hellgelbe Rückstand mit ca. 15 ml Dichlormethan versetzt und das unlösliche NaCl mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt. Die klare, hellgelbe überstehende Lösung wird abpipettiert und das Produkt mit ca. 20 ml Diethylether ausgefällt. Der erhaltene hellgelbe Feststoff wird abgetrennt und **3d** bei ca. $65^\circ C$ am ÖV getrocknet.

IR(KBr): $\tilde{\nu} = 3230 \text{ cm}^{-1}$ m (NH), 3137 m (NH), 3050 m (NH_3^+), 2936 s (CH), 1689 w (C=C), 1610 vs (COO), 1391 s (COO).

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (399.8 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.31$ (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=10.4$ Hz, 1H, H_1 , H_1'), 1.41 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=10.4$ Hz, 1H, H_1 , H_1'), 1.73 (m, 13H, H_1 , H_1' , β -H, γ -H, δ -H), 1.90 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=11.2$ Hz, 1H, H_1 , H_1'), 1.99 (m, 2H, H_2 , H_2'), 2.26 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=12.0$ Hz, 1H, H_2 , H_2'), 2.44 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=11.6$ Hz, 1H, H_2 , H_2'), 2.90 (m, 8H, H_4 , H_4' , ϵ -H), 3.41 (m, 1H, α -H), 3.55 (m, 1H, α -H), 4.22 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=6.4$ Hz, 1H, H_3 , H_3'), 4.30 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=6.8$ Hz, 1H, H_3 , H_3'), 4.63 (m, 4H, H_3 , H_3' , H_5 , H_5'), 4.87 (m, 2H, H_5 , H_5').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_3OD): $\delta = 22.5$ (s, γ -C), 22.6 (s, γ -C), 26.9 (s, δ -C), 27.0 (s, δ -C), 33.4 (s, β -C), 33.7 (s, β -C), 34.4 (d, $^1\text{J}(\text{C,Rh})=12.8$ Hz, C_1 , C_1'), 35.1 (d, $^1\text{J}(\text{C,Rh})=12.6$ Hz, C_1 , C_1'), 38.5 (s, ϵ -C), 39.2 (s, ϵ -C), 43.8 (d, $^1\text{J}(\text{C,Rh})=10.2$ Hz, C_1 , C_1'), 44.3 (d, $^1\text{J}(\text{C,Rh})=10.6$ Hz, C_1 , C_1'), 56.9 (s, α -C), 58.7 (s, α -C), 64.0 (d, $^1\text{J}(\text{C,Rh})=6.9$ Hz, C_2 , C_2'), 65.1 (d, $^1\text{J}(\text{C,Rh})=6.9$ Hz, C_2 , C_2'), 66.7 (d, $^1\text{J}(\text{C,Rh})=7.8$ Hz, C_2 , C_2'), 68.2 (d, $^1\text{J}(\text{C,Rh})=7.2$ Hz, C_2 , C_2'), 91.8 (d, $^1\text{J}(\text{C,Rh})=4.9$ Hz, C_5 , C_5'), 92.2 (d, $^1\text{J}(\text{C,Rh})=5.3$ Hz, C_5 , C_5'), 97.8 (d, $^1\text{J}(\text{C,Rh})=6.5$ Hz, C_5 , C_5'), 98.1 (d, $^1\text{J}(\text{C,Rh})=5.4$ Hz, C_5 , C_5'), 182.1 (s, COO), 182.8 (s, COO).

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{ClRh}$ (366.70 g/mol)

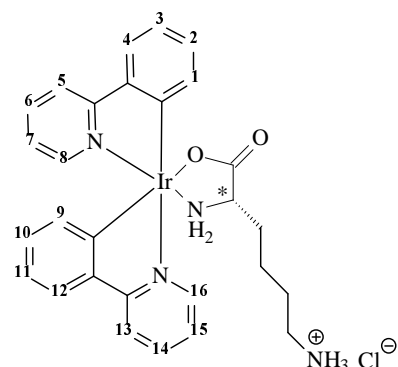
Elementaranalyse:	ber.	C 39.31	H 6.60	N 7.64
	gef.	C 39.41	H 6.67	N 7.58

Leitfähigkeit ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\Lambda_m = 58 \text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$

FAB+-MS (m-NBA): $m/z = 331$ (80%) $[\text{M}]^+$, 249 (35%) $[\text{M}-2\text{xAllyl}]$, 185 (100%) $[\text{M-Ligand}]$.

Synthese von [Bis(2-Phenylpyridyl)(η^2 -N,O-lysinato)Ir] HCl **39**

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 260.0 mg (0.25 mmol) $[(\text{ppy})_2\text{IrCl}]_2$ in 15 ml Dichlormethan gibt man eine ebenfalls auf -78°C gekühlte Lösung von 91.4 mg (0.50 mmol) L-Lysin·HCl, versetzt mit einer äquimolaren Menge von NaOMe (0.50 mmol) in 15 ml Methanol. Die klare gelbe Lösung wird nun im Verlauf von 18h auf RT erwärmt. Man erhält eine klare, zitronengelbe Lösung. Anschließend werden die Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt, der gelbe Feststoff mit viel Dichlormethan (150 ml) in Lösung gebracht und vom unlöslichen NaCl durch Zentrifugation abgetrennt. Die klare, zitronengelbe, überstehende Lösung wird abpipettiert und das Produkt durch Zugabe von 20 ml Pentan zur Kristallisation gebracht. Der zitronengelbe Feststoff wird abgetrennt und bei RT für 3h am ÖV getrocknet.



IR(KBr): $\tilde{\nu} = 3250 \text{ cm}^{-1}$ m (NH), 3140 m (NH), 3070 m (CH), 3037 m (NH_3^+), 2964 w (CH), 1625 vs (COO), 1385 m (COO).

$^1\text{H-NMR}$ (399.8 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.67$ (m, 12H, β -H, γ -H, δ -H), 2.82 (m, 4H, ϵ -H), 3.22 (m, 4H, NH_2), 3.50 (m, 1H, α -H), 3.60 (m, 1H, α -H), 6.04 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=8.0$ Hz, 2H, ppy-H¹), 6.30 (m, 2H, ppy-H⁹), 6.61 (m, 4H, ppy-H², ppy-H¹⁰), 6.78 (m, 4H, ppy-H³, ppy-H¹¹), 7.34 (m, 4H, ppy-H⁷, ppy-H¹⁵), 7.64 (m, 4H, ppy-H⁴, ppy-H¹²), 7.91 (m, 4H, ppy-H⁶, ppy-H¹⁴), 8.05 (m, 4H, ppy-H⁵, ppy-H¹³), 8.63 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=6.4$ Hz, 1H, ppy-H⁸), 8.68 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=5.6$ Hz, 1H, ppy-H⁸), 8.93 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=5.6$ Hz, 1H, ppy-H¹⁶), 8.97 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})=5.6$ Hz, 1H, ppy-H¹⁶).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 22.3$ (s, γ -C), 22.6 (s, γ -C), 27.2 (s, 2x δ -C), 33.9 (s, β -C), 34.1 (s, β -C), 38.1 (s, ϵ -C), 39.1 (s, ϵ -C), 53.0 (s, α -C), 55.1 (s, α -C), 120.2 (s, ppy), 120.3 (s, ppy), 120.8 (s, 2x ppy), 121.9 (s, ppy), 122.0 (s, ppy), 122.3 (s, 2x ppy), 123.7 (s, ppy), 123.8 (s, ppy), 124.0 (s, ppy), 124.1 (s, ppy), 128.7 (s, ppy), 128.8 (s, ppy), 131.9 (s, ppy), 132.0 (s, ppy), 132.4 (s, 2x ppy), 132.7 (s, 2x ppy), 137.5

(s, ppy), 137.6 (s, ppy), 137.7 (s, ppy), 137.8 (s, ppy), 144.2 (s, ppy), 144.3 (s, ppy), 144.8 (s, ppy), 144.9 (s, ppy), 145.0 (s, 2x ppy), 145.1 (s, 2x ppy), 147.8 (s, ppy), 147.9 (s, ppy), 149.4 (s, 2x ppy), 150.1 (s, 2x ppy), 150.9 (s, ppy), 151.1 (s, ppy), 169.0 (s, ppy), 169.1 (s, ppy), 169.6 (s, ppy), 169.7 (s, ppy), 185.0 (s, COO), 185.5 (s, COO).

Summenformel: $C_{28}H_{30}N_4O_2ClIr$ $\times 3CH_2Cl_2$ (1191.84 g/mol)

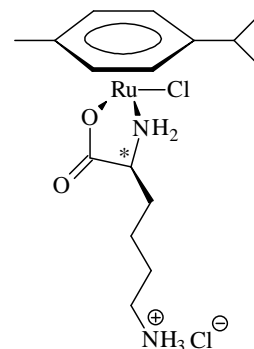
Elementaranalyse:	ber.	C 41.70	H 4.20	N 5.72
	gef.	C 42.10	H 3.99	N 5.66

Leitfähigkeit (CH₃OH/CH₂Cl₂): $\Lambda_m = 59 \text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$

FAB+-MS (m-NBA): $m/z = 647$ (15%) [M]⁺, 501 (36%) [M-Ligand].

Synthese von [(Chloro)(η^2 -N,O-lysinato)(p-Cymol)Ru]·HCl **40**

122.5 mg (0.2 mmol) [(p-Cymol)RuCl₂]₂ werden bei -78°C in 15 ml THF suspendiert und langsam unter Rühren bei dieser Temperatur mit einer ebenfalls auf -78°C gekühlten Suspension aus 73.1 mg (0.4 mmol) L-Lysin·HCl und einer äquimolaren Menge (0.4 mmol) einer NaOMe/MeOH-Lösung in 15 ml Methanol versetzt. Nun läßt man die Reaktionsmischung innerhalb von 18h auf RT kommen. Dabei kommt es zu einer deutlichen Farbaufhellung von rotbraun nach gelb und Aufklärung der Suspension. Man erhält eine klare, gelbe Lösung. Anschließend werden die Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt, der gelbe Feststoff mit ca. 15 ml Dichlormethan versetzt und ca. 30 Min lang rühren gelassen. Das bei der Reaktion entstandene NaCl kann nun mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt werden. Die klare gelb gefärbte überstehende Lösung wird abpipettiert und mit ca. 20 ml Diethylether versetzt um das Produkt zur Kristallisation zu bringen. Der ausgefallene gelbe feinkristalline Feststoff wird abgetrennt und 2d bei ca. 65°C am ÖV getrocknet.

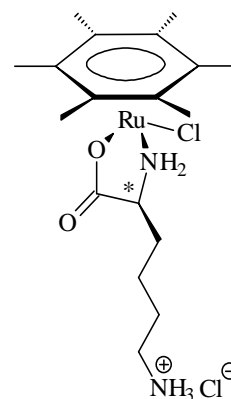


Experimenteller Teil

IR (KBr):	$\tilde{\nu} = 3227 \text{ cm}^{-1}$ m (NH), 3111 m (NH), 3057 m (NH_3^+), 2941 m (CH), 1627 vs (COO), 1601 s (NH), 1498 m (NH_3^+), 1378 s (COO).
IR (PE):	$\tilde{\nu} = 298 \text{ cm}^{-1}$ (RuCl).
$^1\text{H-NMR}$ (270.2 MHz, CD_3OD):	$\delta = 1.26$ (m, 12H, p-Cymol), 1.63 (m, 12H, β -H, γ -H, δ -H), 2.16 (s, 3H, p-Cymol), 2.18 (s, 3H, p-Cymol), 2.95 (m, 6H, p-Cymol, ϵ -H), 3.23 (m, 2H, α -H), 5.62 (m, 8H, p-Cymol).
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD):	$\delta = 18.4$ (s, 2x p-Cymol), 23.3 (m, 2x γ -C, 2x p-Cymol), 28.0 (s, 2x δ -C), 32.1 (s, 2x p-Cymol), 33.5 (s, β -C), 34.5 (s, β -C), 39.8 (s, ϵ -C), 40.4 (s, ϵ -C), 56.1 (s, α -C), 57.7 (s, α -C), 81.0 (s, p-Cymol), 81.2 (s, p-Cymol), 82.0 (s, p-Cymol), 82.4 (s, p-Cymol), 83.8 (s, p-Cymol), 96.9 (s, p-Cymol), 97.3 (s, p-Cymol), 102.1 (s, p-Cymol), 183.4 (s, COO), 185.2 (s, COO).
Summenformel:	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Ru} \cdot x\text{NaCl}$ (510.82 g/mol)
Elementaranalyse:	ber. C 37.62 H 5.54 N 5.48 gef. C 37.49 H 5.58 N 5.46
Leitfähigkeit ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$):	$\Lambda_m = 60 \text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$
FAB+-MS (m-NBA):	$m/z = 417$ (84%) $[\text{M}]^+$, 383 (11%) $[\text{M-Cl}]$, 271 (12%) $[\text{M-Ligand}]$.

Synthese von $[(\text{Chloro})(\eta^2\text{-N,O-lysinato})(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}]\text{HCl}$ **41**

133.7 mg (0.2 mmol) $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}_2]_2$ werden bei -78°C in 15 ml Dichlormethan suspendiert. Dazu gibt man langsam unter Rühren eine Lösung von 73.1 mg (0.4 mmol) L-Lysin·HCl, versetzt mit einer äquimolaren Menge (0.4 mmol) von NaOMe in 10 ml Methanol. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 18h auf RT erwärmt. Man erhält eine klare, orangegelbe Lösung. Nun werden die Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt, der hellorange Rückstand mit 20 ml Dichlormethan versetzt und das unlösliche NaCl mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt. Die klare überstehende Lösung wird



abpipettiert und das Produkt durch Zugabe von ca. 20 ml Diethylether zur Kristallisation gebracht. Der ausgefallene orangen Feststoff wird abgetrennt und 2d am ÖV bei ca. 60°C getrocknet.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3223 \text{ cm}^{-1}$ m (NH), 3123 m (NH), 3041 m (NH_3^+), 2938 m (CH), 2546 w (CH), 1620 vs (COO), 1492 w (NH_3^+), 1388 s (COO).

IR (PE): $\tilde{\nu} = 296 \text{ cm}^{-1}$ w (RuCl).

$^1\text{H-NMR}$ (270.2 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.55$ (m, 12H, β -H, γ -H, δ -H), 2.15 (s, 18H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$), 2.17 (s, 18H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$), 2.92 (m, 4H, ϵ -H), 3.25 (m, 2H, α -H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 13.1$ (s, $\text{C}_6(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_6$), 13.5 (s, $\text{C}_6(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_6$), 20.1 (s, γ -C), 20.8 (s, γ -C), 25.3 (s, δ -C), 25.4 (s, δ -C), 30.8 (s, β -C), 31.3 (s, β -C), 37.6 (s, ϵ -C), 38.4 (s, ϵ -C), 53.9 (s, α -C), 55.0 (s, α -C), 88.8 (s, $\underline{\text{C}}_6(\text{CH}_3)_6$), 89.1 (s, $\underline{\text{C}}_6(\text{CH}_3)_6$), 180.4 (s, COO), 182.0 (s, COO).

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Ru}$ (479.43 g/mol)

Elementaranalyse:

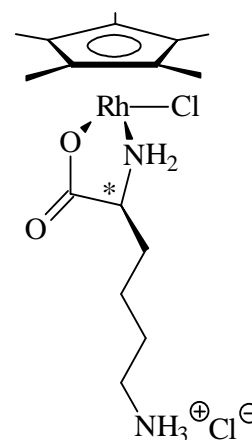
ber.	C 45.10	H 6.52	N 5.84
gef.	C 45.00	H 6.48	N 5.83

Leitfähigkeit ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\Lambda_m = 60 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

FAB+-MS (m-NBA): $m/z = 445$ (100%) $[\text{M}]^+$, 410 (52%) $[\text{M-Cl}]$, 299 (50%) $[\text{M-Ligand}]$, 264 (32%) $[\text{M-Ligand-Cl}]$.

Synthese von [(Chloro)(η^2 -N,O-lysinato)Cp^{*}Rh]HCl **42**

185.4 mg (0.3 mmol) [Cp^{*}RhCl₂]₂ werden bei -78°C in 15 ml THF suspendiert und unter Rühren langsam mit einer ebenfalls auf -78°C gekühlten Lösung von 109.6 mg (0.6 mmol) L-Lysin·HCl und einer äquimolaren Menge (0.6 mmol) NaOMe in 15 ml Methanol versetzt. Die dunkelorange Suspension läßt man innerhalb von 18h auf RT kommen. Man erhält dabei eine klare, hellorange gefärbte Lösung. Die Lösungsmittel werden vollständig im Vakuum entfernt und der hellorange Rückstand mit ca. 50 ml Dichlormethan versetzt und 30 Min gerührt. Das unlösliche NaCl wird durch Zentrifugation abgetrennt und die überstehende Lösung entfernt und das Produkt durch Zugabe von 25 ml Diethylether zur Kristallisation gebracht. Man erhält einen hellorangenen Feststoff.



IR(KBr): $\tilde{\nu}$ = 3216 cm⁻¹ m (NH), 3118 m (NH), 3040 w (NH₃⁺), 2964 m (CH), 1617 vs (COO), 1495 m (NH₃⁺), 1377 s (COO).

IR(PE): $\tilde{\nu}$ = 271 cm⁻¹ m (RhCl)

¹H-NMR (400.19 MHz, CD₃OD): δ = 1.59 (m, 6H, β -H, γ -H, δ -H), 1.74 (s, 15H, Cp^{*}), 2.96 (m, 4H, NH₂, ϵ -H), 3.43 (m, 1H, α -H)

¹³C-NMR (100.64 MHz, CD₃OD): δ = 7.9 (s, Cp^{*}), 22.2 (s, γ -C), 26.8 (s, δ -C), 32.8 (s, β -C), 39.2 (s, ϵ -C), 56.5 (s, α -C), 93.5 (s, Cp^{*}), 182.8 (s, COO)

Summenformel: C₁₆H₂₉N₂O₂Cl₂Rh x0.75CH₂Cl₂ (518.93 g/mol)

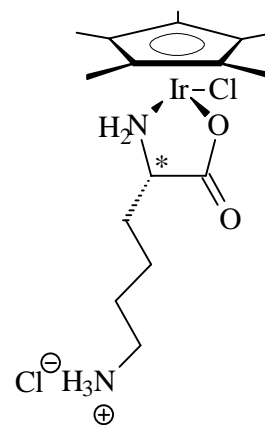
Elementaranalyse:	ber.	C 38.77	H 6.92	N 5.40
	gef.	C 39.06	H 6.84	N 5.14

Leitfähigkeit (CH₃OH/CH₂Cl₂): $\Lambda_m = 61 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

FAB+-MS (m-NBA): m/z = 419 (60%) [M]⁺, 383 (36%) [M-Cl], 273 (31%) [M-Lysin].

Synthese von [(Chloro)(η^2 -N,O-lysinato)Cp*Ir]HCl **43**

238.9 mg (0.3 mmol) [Cp*IrCl₂]₂ werden bei -78°C in 15 ml Dichlormethan suspendiert und langsam unter Rühren bei dieser Temperatur mit einer ebenfalls auf -78°C gekühlten Suspension aus 109.6 mg (0.6 mmol) L-Lysin·HCl und einer äquimolaren Menge (0.6 mmol) einer NaOMe/MeOH-Lösung in 15 ml Methanol versetzt. Nun läßt man die Reaktionsmischung innerhalb von 18h auf RT kommen. Dabei kommt es zu einer deutlichen Farbaufhellung von orange nach gelb und Aufklärung der Suspension. Man erhält eine klare, gelbe Lösung. Anschließend werden die Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt, der gelbe Feststoff mit ca. 15 ml Dichlormethan versetzt und ca. 30 Min lang rühren gelassen. Das bei der Reaktion entstandene NaCl kann nun mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt werden. Die klare gelb gefärbte überstehende Lösung wird abpipettiert und mit ca. 25 ml Pentan versetzt, worauf das Produkt ausfällt. Der gelbe Feststoff wird abgetrennt und 3d bei ca. 60°C am ÖV getrocknet.



IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3210 cm⁻¹ m (NH), 3101 m (NH), 3037 m (NH₃⁺), 2964 w (CH), 1629 vs (COO), 1506 m (NH), 1494 m (NH₃⁺), 1383 s (COO).

IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 285 cm⁻¹ (Ir-Cl)

¹H-NMR (270.2 MHz, CD₃OD): δ = 1.67 (m, 12H, β -H, γ -H, δ -H), 1.71 (s, 15H, Cp*), 1.75 (s, 15H, Cp*), 2.97 (m, 8H, NH₂ ϵ -H), 3.43 (m, 2H, α -H).

¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₃OD): δ = 7.9 (s, Cp*), 8.3 (s, Cp*), 22.2 (s, γ -C), 22.7 (s, γ -C), 26.8 (s, 2x δ -C), 32.3 (s, β -C), 33.5 (s, β -C), 38.7 (s, ϵ -C), 39.2 (s, ϵ -C), 55.4 (s, α -C), 56.2 (s, α -C), 84.3 (s, Cp*), 84.5 (s, Cp*), 184.8 (s, COO), 185.9 (s, COO)

Summenformel: C₁₆H₂₉N₂O₂Cl₂Ir x0.75 CH₂Cl₂ (608.24 g/mol)

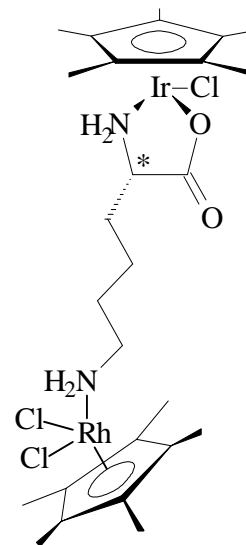
Elementaranalyse:	ber.	C 33.08	H 5.05	N 4.61
	gef.	C 33.05	H 5.30	N 4.62

Leitfähigkeit (CH₃OH/CH₂Cl₂): $\Lambda_m = 60 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Synthese von Verbindung [(Chloro)(η^2 -N,O-lysinato)Cp*Ir(η^1 - ϵ -N)(dichloro)Cp*Rh] 44

54.4 mg (0.1 mmol) von [(Chloro)(η^2 -N,O-lysinato) Cp*Ir]HCl werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit 44 μ l (0.1 mmol) N(octyl)₃ versetzt und zu einer Lösung von 30.9 mg (0.05 mmol) [Cp*RhCl₂]₂ in 15 ml Dichlormethan gegeben. Die orange, klare Lösung läßt man noch 3h bei RT rühren und entfernt anschließend die Lösungsmittel vollständig im Vakuum. Man erhält einen roten Feststoff.

Die Verbindung ist nicht analysenrein.



IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3289 cm⁻¹ w (NH), 3216 m (NH), 3117 m (NH), 2984 s, 2924 s, 2858 s (CH), 1629 vs (COO), 1458 s, 1467 s (CH), 1379 s (COO).

IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 296 cm⁻¹ m (Ir-Cl), 286 m (Rh-Cl).

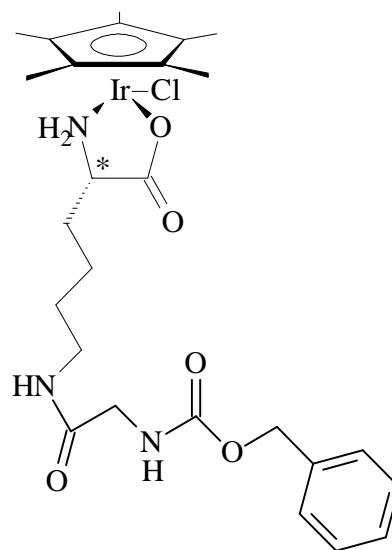
¹H-NMR (399.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.66 (m, 12H, β -H, γ -H, δ -H), 1.75 (m, 30H, Cp*), 2.99 (m, 8H, ϵ -NH₂, ϵ -H), 3.64 (m, 2H, α -H), 4.27 (m, 4H, ϵ -NH₂).

¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.0 (s, Cp*), 9.5 (s, Cp*), 22.6 (s, γ -C), 23.3 (s, γ -C), 26.9 (s, 2x δ -C), 29.1 (s, β -C), 29.6 (s, β -C), 31.0 (s, ϵ -C), 31.8 (s, ϵ -C), 51.1 (s, α -C), 52.3 (s, α -C), 84.2 (s, Cp*), 84.9 (s, Cp*), 93.0 (m, Cp*), 93.6 (m, Cp*), 183.2 (s, COO), 184.2 (s, COO).

FAB+-MS (m-NBA): m/z = 818 (15%) [M+H], 782 (11%) [M-Cl], 712 (25%) [M-3xCl], 510 (20%) [M-Cp*RhCl₂], 365 (30%) [M-Cp*RhCl₂-Ligand], 327 (25%) [M-Cp*RhCl₂-Ligand-Cl], 308 (8%) [Cp*RhCl₂].

Synthese von Verbindung [(Chloro)(η^2 -N,O-lysinato)Cp*Ir(ϵ -N-(Z-glycin))] **45**

122.0 mg (0.2 mmol) von [(Chloro)(η^2 -N,O-lysinato)Cp*Ir]·HCl werden in 15 ml Dichlormethan gelöst und mit 28 μ l (0.2 mmol) NEt₃ versetzt. Zu der nach ca. 30 min. leicht trüben Suspension gibt man anschließend unter Rühren bei RT langsam eine Lösung von Z-Gly-ONp in 10 ml Dichlormethan. Die nun klare, gelbe Lösung läßt man weitere 4h bei RT rühren, bevor man das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Man erhält einen zitronengelben Feststoff.



Die Verbindung ist nicht analysenrein.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3416 \text{ cm}^{-1}$ s (NH), 3223 m (NH), 3123 w (NH), 3070 s (NH), 2984 s, 2944 s (CH), 1720 s (Amid I), 1632 s (COO), 1614 s (Amid II), 1591 m (NH), 1518 s (Amid II), 1498 m (CH), 1386 m (COO), 755 m (Ar), 698 m (Ar).

IR (PE): $\tilde{\nu} = 284 \text{ cm}^{-1}$ m (Ir-Cl).

¹H-NMR (399.8 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1.46$ (m, 12H, β -H, γ -H, δ -H), 1.67 (s, 15H, Cp*), 1.69 (s, 15H, Cp*), 2.11 (s, 4H, OCCH₂NH), 3.25 (m, 8H, NH₂, ϵ -H), 3.72 (m, 4H, OCH₂Phenyl), 3.80 (m, 1H, α -H), 3.87 (m, 1H, α -H), 7.17 (m, 10H, Phenyl).

¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 8.9$ (s, Cp*), 9.4 (s, Cp*), 22.0 (s, γ -C), 22.3 (s, γ -C), 25.9 (s, 2x δ -C), 32.1 (s, β -C), 33.8 (s, β -C), 38.0 (s, ϵ -C), 38.3 (s, ϵ -C), 45.9 (s, 2x OCCH₂NH), 55.1 (s, α -C), 55.8 (s, α -C), 66.3 (s, OCH₂Phenyl), 66.8 (s, OCH₂Phenyl), 84.3 (s, Cp*), 84.4 (s, Cp*), 126.0 (s, 2x phenyl), 127.9 (s, phenyl), 128.0 (s, phenyl), 128.1 (s, phenyl), 128.2 (s, phenyl), 128.4 (s, phenyl), 128.5 (s, phenyl), 164.4 (s, 2x OCONH), 170.6 (s, 2x CONH), 184.6 (s, COO), 185.3 (s, COO).

FAB+-MS (m-NBA): m/z = 700 (45%) [M+H], 664 (35%) [M-Cl], 363 (42%) [M-Cl-Ligand].

5. Tabellenanhang zu den Röntgenstrukturanalysen

5.1. [Cp^{*}(η²-N,N-biureto)Ir(III)] 27

Identification code	walter3
Operator	Ponikwar Walter
Empirical formula	C ₂₄ H ₃₆ Ir ₂ N ₆ O ₉
Formula weight	936.99
Crystal size	0.40 x 0.25 x 0.25 mm
Crystal color and habit	dark red plate
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 14.147(8) Å α = 90.00 ° b = 14.333(2) Å β = 95.87(2) ° c = 15.063(2) Å γ = 90.00 °
Volume	3038.2(19) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.048 Mg/m ³
Absorption coefficient	8.809 mm ⁻¹
F(000)	1792
Diffractionmeter used	Siemens P4
Radiation and wavelength	MoKα with λ=0.71073 Å
Scan type	ω
Temperature	293(2) K
2θ range for data collection	3.76 to 50.12°
Index ranges	0 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 14 -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	9631
Independent reflections	4768 (R _{int} = 0.0347)
Observed reflections	4134 (F>4σ(F))
Absorption correction	Semi-empirical, psi-scan
Max. and min. transmission	0.910 and 0.715
Experimental details :	
Scan speed	Variable; 3.0 to 60.0 °/min in ω
Scan range (ω)	1.4 °
Background measurement :	Stationary crystal and stationary counter at the beginning and end of scan, each for 25% of total scan time
Solution and refinement	
Structure solution program	XS (Bruker Analytical X-Ray Systems 1997 Ver. 5.10)
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F ²
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	w ⁻¹ =σ ² Fo ² +(P) ² +P

Data / restraints / parameters	where $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 4768 / 0 / 371
Data-to-parameter-ratio	12.9 : 1 (11.1 : 1 [$F>4\sigma(F)$])
Final R indices [$F>4\sigma(F)$]	R1 = 0.0338 , wR2 = 0.0830
R indices (all data)	R1 = 0.0424 , wR2 = 0.0879
Goodness-of-Fit on F^2	1.067
Largest and mean Δ/σ	0.654 0.004
Largest difference peak	1.351 $e\text{\AA}^{-3}$
Largest difference hole	-1.584 $e\text{\AA}^{-3}$
Refinement details :	No anisotropic refinement for Solvent Molecules Hydrogens were added geometrically and refined with a riding model
Program used	SHELXTL (Bruker Analytical X-Ray Systems 1997 Ver. 5.10)
CifRtf version used	2.0

5.2. [Cp^{*}(η^2 -N,N-((N-Acetyl)-alanin-alanin-methylester))Ir(III)] 29

Identification code	en110_ar
Operator	Peter Mayer
Empirical formula	C ₁₉ H ₃₀ Ir N ₂ O _{4.50}
Formula weight	550.67
Crystal size	0.25 x 0.24 x 0.11 mm
Crystal color and habit	red irregular
Crystal system	Orthorhombisch
Space group	P 2(1) 2(1) 2 (no. 18)
Unit cell dimensions	a = 8.7398(1) \AA $\alpha = 90.00^\circ$ b = 11.2680(2) \AA $\beta = 90.00^\circ$ c = 21.8235(4) \AA $\gamma = 90.00^\circ$
Volume	2149.18(6) \AA^3
Z	4
Density (calculated)	1.702 g/m^3
Absorption coefficient	6.239 mm^{-1}
F(000)	1084
Diffractionmeter used	Stoe IPDS mit Image Plate
Radiation and wavelength	MoK α with $\lambda=0.71073 \text{\AA}$
Temperature	200(3) K
2 θ range for data collection	1.99 to 54.97 $^\circ$
Index ranges	-28 $\leq h \leq 28$ -14 $\leq k \leq 14$ -11 $\leq l \leq 11$
Reflections collected	36359
Independent reflections	4923 ($R_{\text{int}} = 0.0581$)
Observed reflections	4469 ($F>2\sigma(F)$)
Absorption correction	numerical

Max. and min. transmission	0.5218 and 0.2774
Solution and refinement	
Structure solution program	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F ²
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	w ⁻¹ =σ ² Fo ² +(P) ² +P where P=(Fo ² +2Fc ²)/3
Data / restraints / parameters	4923 / 0 / 246
Data-to-parameter-ratio	20.0 : 1
Final R indices [F>4σ(F)]	R1 = 0.0345 , wR2 = 0.0795
R indices (all data)	R1 = 0.0453 , wR2 = 0.0828
Goodness-of-Fit on F ²	1.168
Mean Δ/σ	0.401
Largest difference peak	1.384 eÅ ⁻³
Largest difference hole	-2.328 eÅ ⁻³
Refinement details :	details of H atom refinement: riding with U(H)=1.2*U(C) for CH, 1.5*U(C) for CH3 H atoms of the water molecule not considered Hydrogens were added geometrically and refined with a riding model
Program used	SHELXL-97 (G. M. Sheldrick. University of Göttingen, 97-2 version)

5.3. [Bis(allyl)(η²-N,O-prolinato)Rh(III)] 34

Identification code	en078_ar
Operator	Peter Mayer
Empirical formula	C ₁₁ H ₁₈ Rh N O ₂
Formula weight	299.172
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.08 mm
Crystal color and habit	yellow prismatic
Crystal system	Orthorhombisch
Space group	P 2(1) 2(1) 2(1) (no. 19)
Unit cell dimensions	a = 7.96610(10) Å α = 90.00 ° b = 10.60820(20) Å β = 90.00 ° c = 13.87870(20) Å γ = 90.00 °
Volume	1172.833(31) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.69434(4) g/m ³
Absorption coefficient	1.437 mm ⁻¹
F(000)	608
Diffractometer used	Stoe IPDS mit Image Plate
Radiation and wavelength	MoKα with λ=0.71073 Å
Temperature	200(3) K

Tabellenanhang zu den Röntgenstrukturanalysen

2 θ range for data collection	1.99 to 54.97°
Index ranges	-10 \leq h \leq 10 -13 \leq k \leq 13 -18 \leq l \leq 18
Reflections collected	20870
Independent reflections	2689 ($R_{\text{int}} = 0.0451$)
Observed reflections	2570 ($F > 2\sigma(F)$)
Absorption correction	numerical
Max. and min. transmission	0.8916 and 0.7841
Solution and refinement	
Structure solution program	SIR97 (Cascarano et al., Acta Crystallogr., Sect A, 1996, C79)
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F^2
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Data / restraints / parameters	2689 / 0 / 137
Data-to-parameter-ratio	19.6 : 1
Final R indices [$F > 4\sigma(F)$]	R1 = 0.0241 , wR2 = 0.0574
R indices (all data)	R1 = 0.0281 , wR2 = 0.0596
Goodness-of-Fit on F^2	1.153
Mean Δ/σ	0.149
Largest difference peak	0.989 $e\text{\AA}^{-3}$
Largest difference hole	-0.656 $e\text{\AA}^{-3}$
Refinement details :	details of H atom refinement: riding with $U(\text{H}) = 1.2 * U(\text{C})$ for CH2 and CH resp. NH Hydrogens were added geometrically and refined with a riding model
Program used	SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, University of Göttingen, 97-2 version)

6. Literaturverzeichnis

- [1] a) H. Schmidbaur, *Naturwissenschaften* **1975**, *62*, 372; b) Jehn, *Chronologische Übersicht zur Entwicklung der metallorganischen Chemie (3 Tl.) 1980-1982*, Jena, Universitätsbibliothek; c) s. auch G.R. Bunsen, *Lieb. Ann.* **1837**, *24*, 270-286.
- [2] W. C. Zeise, *Overs. Danske Selsk. Fork.* **1829/30**, 21.
- [3] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, **1993**, B. G. Teubner Verlag Stuttgart, 3.Auflage.
- [4] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc.* **1890**, *57*, 749-753.
- [5] a) W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.* **1970**, *8*, 1; b) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *383*, 21.
- [6] *Römpp Lexikon, Chemie 1996*, (Hrsg. J. Falbe, M. Regitz) G. Thieme Verlag Stuttgart, 10.Auflage.
- [7] W. Reppe, *Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenoxids 1949*, Springer-Verlag, Berlin.
- [8] *Ferrocenes, homogeneous catalysis, organic synthesis, materials science* (Ed. A. Togni) **1995**, Verlag VCH Weinheim.
- [9] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- [10] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Termaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [11] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.*, **1955**, *106*, 655.
- [12] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chemie* **1964**, *76*, 645.
- [13] E. O. Fischer, G. Kreissl, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chemie* **1973**, *85*, 618.
- [14] C. Wang, S. C. Siu, G. Hwang, C. Bach, B. Bley, M. Bodenbinder, H. Willner, F. Aubke, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1952.

- [15] a) W.A. Hermann, B. Cornils, *Angew. Chemie* **1997**, *109*, 1074; b) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Hermann) **1996**, Verlag VCH Weinheim.
- [16] a) Y.-X. Chen, M. D. Rausch, I. C. Chien, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 1; b) C. Janiak, U. Versteeg, K. C. Lange, R. Weimann, E. Hahn, *J. Organomet Chem.* **1995**, *501*, 219.
- [17] J. Smidt, W. Haffner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, *Angew. Chemie* **1962**, *74*, 93.
- [18] M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Daltons Trans.* **1996**, 255.
- [19] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143.
- [20] P. C. Möhring, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 1.
- [21] V. K. Gupta, S. Satish, I. S. Bhardwaj, *Rev. Macromol. Chem. Phys. C* **1994**, *34*, 439
- [22] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Daltons Trans.* **1998**, 1413.
- [23] K. Soga, T. Shiono, *Prog Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1503.
- [24] R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325.
- [25] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie* **1991**, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart.
- [26] K. Severin, R. Bergs, W. Beck, *Angew. Chemie* **1998**, *110*, 1722.
- [27] Z. Guo, P. J. Sadler, *Angew. Chemie* **1999**, *111*, 1610.
- [28] I. L. Levowitz, *Modern Plastics Encyclopedia '99*, McGraw-Hill, New York, **1999**, vol. 75, pp. B3-B6.
- [29] P. Ita, *World Polyethylene 1138*, (Freedonia Group, Cleveland, OH, 1999).
- [30] G. Natta, *Angew. Chem.*, **1956**, *68*, 393.

- [31] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1952**, 22, 620.
- [32] G. Wilkinson, I. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4281.
- [33] *Metallocenes*, (Hrsg.: A. Togni, R. L. Halterman), **1998**, Verlag VCH Weinheim.
- [34] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 390.
- [35] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.
- [36] F. R. P. W. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233.
- [37] G.W. Coates, R. M. Waymouth, *Science* **1995**, 267, 217.
- [38] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24, 507.
- [39] A. S. Guram, R. F. Jordan, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, (Hrsg.: M. F. Lappert), **1996**, pp. 589-625, Pergamon Press Oxford.
- [40] K. A. O. Starzewski, W. M. Kelly, A. Stump, D. Freitag, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 2439.
- [41] T. R. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Friedrich, D. A. Bansleben, R. H. Grubbs, *Science* **2000**, 287, 460.
- [42] M. S. Sanford, L. M. Henling, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, 17, 5384.
- [43] W. Keim, F. H. Kowalt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 466.
- [44] R. T. Li, *thesis*, **1997**, California Institute of Technology, Pasadena, CA.
- [45] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414.
- [46] S. Y. Dejjardins, K. J. Cavell, J. L. Hoare, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, A. H. White, W. Keim, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 544, 163.

- [47] S. D. Ittel, U. Klabunde, *J. Mol. Catal.*, **1987**, *41*, 123.
- [48] K. Severin, R. Bergs, W. Beck, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1722.
- [49] M. P. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4563.
- [50] A. Tomita, H. Hirai, S. Makishima, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1746.
- [51] E. S. Gore, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2315.
- [52] S. Y. Desjardins, K. J. Cavell, H. Jin, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *515*, 233.
- [53] M. Zembayashi, K. Tamao, J.-I. Yoshida, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *47*, 4089.
- [54] T. G. Appleton, J. R. Hall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 911; T. G. Appleton, J. R. Hall, S. F. Ralph, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 1347.
- [55] G. Carturan, P. Ugualati, U. Belluco, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*(3), 542.
- [56] W. Ponikwar, *Diplomarbeit*, Universität München **1997**.
- [57] R. A. Widenhoefer, H. A. Zhong, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1996**, *15*, 2745-2754.
- [58] L. Carlton, G. De Sousa, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1377.
- [59] K. Severin, S. Mihan, W. Beck, *Chem. Ber.*, **1995**, *128*, 1127.
- [60] H. Motschi, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta*, **1979**, *62*, 667.
- [61] H. Motschi, P. S. Pregosin, *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, *40*, 141.
- [62] A. J. Carty, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 1956.
- [63] E. Ambach, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.*, **1983**, *116*, 659.
- [64] Y. Zhou, B. Wagner, K. Polborn, K. Sünkel, W. Beck, *Z. Naturforsch.*, **1994**, *49b*, 1193.

- [65] W. Hoffmüller, K. Polborn, J. Knizek, H. Nöth, W. Beck, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, **1997**, 623, 1903.
- [66] M. Gomez-Simon, S. Jansat, G. Müller, D. Panyella, M. Font-Bardia, X. Solans, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**,
- [67] O. Briel, A. Fehn, K. Polborn, W. Beck, *Polyhedron*, **1999**, 18, 225.
- [68] A. Böhm, K. Polborn, W. Beck, *Z. Naturforsch.*, **1999**, 54b, 300.
- [69] H. Jin, K. J. Cavell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 415.
- [70] V. De Felice, A. De Renzi, D. Tesauro, A. Vitagliano, *Organometallics*, **1992**, 11, 3669.
- [71] E. G. Samsel, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 5505.
- [72] S. A. McGregor, Z. Lu, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 3616 und darin zitierte Literatur.
- [73] H. Günzler, H. Böck, *IR-Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1988**.
- [74] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1986**, 233ff.
- [75] DMS, *Arbeitsatlas der Infrarot Spektroskopie*, Butterworth, London, Verlag Chemie, Weinheim, **1972**.
- [76] *Handbook of NMR-Spectral Parameters*, Vol. 1, W. Brügel, London, Philadelphia, Rheine, Heyden and Son Ltd., **1979**, 17ff.
- [77] *NMR-Spektroskopie*, H. Günther, 3. Aufl., Stuttgart, New York, Georg Thieme Verlag, **1992**.
- [78] H. –H. Brintzinger et al., *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1255.
- [79] Patentanmeldung DE-A 30 07 725.
- [80] Y. Koide, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics*, **1996**, 15, 2213-26.

- [81] A. R. Barron, *Macromol. Symp.*, **1995**, 97, 15.
- [82] a) *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, (Hrsg.: P. A. Lovell, M. S. El-Aasser), Wiley, Chichester, **1997**; b) *Wässrige Polymerdispersionen* (Hrsg.: D. Distler), VCH, Weinheim, **1999**; c) G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen*, Steinkopff, Darmstadt, **1997**.
- [83] Im Labormaßstab wurden Latices auch nach anderen Reaktionstypen hergestellt: a) D. R. Weyenberg, D. E. Findlay, J. Cekada, A. E. Bey, *J. Polym. Sci.*, **1969**, C 27, 27 (ionische ringöffnende Polymerisation cyclischer Siloxane); b) K. Landfester, F. Tiarks, H. -P. Hentze, M. Antonietti, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 1 (Polyaddition).
- [84] a) F. M. Bauers, S. Mecking, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 3112; b) F. M. Bauers, S. Mecking, *Macromolecules*, **2001**, 34, 1165.
- [85] a) A. Tomov, J. -P. Broyer, R. Spitz, *Macromol. Symp.*, **2000**, 150, 53; b) A. Tomov, R. Spitz, T. Saudemont, X. Drujon (Elf Atochem), WO 00/20464, **2000**, [*Chem. Abstr.* **2000**, 113, 279651a].
- [86] E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.*, **1964**, 3, 99.
- [87] T. R. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Friedrich, D. A. Bansleben, R. H. Grubbs, *Science*, **2000**, 287, 460.
- [88] W. Keim, *Angew. Chem.*, **1990**, 102, 251.
- [89] S. A. McGregor, Z. Lu, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 3616, und darin zitierte Literatur.
- [90] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 581.
- [91] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320.
- [92] T. Jeffrey, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 2667.
- [93] C.-M. Andersson, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2112.

- [⁹⁴] a) K. Kikukawa, K. Nagira, K. Wada, T. Matsuda, *Tetrahedron* **1981**, 37, 31; b) K. Kikukawa, T. Matsuda, *Chem. Lett.* **1977**, 159; c) K. Kikukawa, K. Nagira, N. Terao, F. Wada, T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 2609; d) K. Maemura, Y. Kiseki, F. Wada, T. Matsuda, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 4885; e) W. Yong, P. Yi, Z. Zhuangyu, H. Hongwen, *Synthesis* **1991**, 967; f) S. Sengupta, S. Bhattacharya, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **1993**, 1943.
- [⁹⁵] K. Kikukawa, M. Naritomi, G. -X. He, K. Wada, T. Matsuda, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 299.
- [⁹⁶] a) R. M. Moriarty, W. R. Epa, A. K. Awasthi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6315; b) T. Kitanura, I. Mihara, H. Taniguchi, P. J. Stang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 614; c) M. Ochiai, K. Sumi, Y. Takaoka, M. Kunishima, Y. Nagao, M. Shiro, E. Fujita, *Tetrahedron* **1988**, 44, 4095.
- [⁹⁷] a) G. -Z. Wu, F. Lamaty, E. -I. Negishi, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2507; b) R. F. Heck, J. P. Nolley, Jr. *ibid.* **1972**, 37, 2320; c) R. Grigg, S. Sukirthalingam, V. Sridharan, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 2545.
- [⁹⁸] a) C. -M. Andersson, A. Hallberg, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4215; b) A. Biavati, G. Chiusoli, M. Costa, G. Terenghi, *Transition Met. Chem.* **1979**, 4, 398; c) H. -U. Blaser, A. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 233, 267; d) K. Hori, M. Ando, N. Takaishi, Y. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 5883; e) G. P. Chiusoli, *Pure & Appl. Chem.* **1980**, 52, 635; f) T. -A. Mitsudo, M. Kadokura, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3186.
- [⁹⁹] a) J. Tsuji, *Synthesis* **1990**, 739; b) B. M. Trost, T. R. Verhoeven, *Organopalladium Compounds in Organic Synthesis and Catalysis*, in: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, **1982**, Vol. 8, Pergamon Press, Oxford.
- [¹⁰⁰] a) V. H. Raval, C. Michoud, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1695; b) V. H. Raval, C. Michoud, R. F. Monestel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3030; c) R. Grigg, V. Santhakumar, V. Sridharan, M. Thornton-Pett, A.W. Bridge, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5177; d) M. M. Abelman, L. E. Overman, V. D. Tran, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6959; e) W. G. Earlex, T. Oh, L. E. Overman, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3785; f) A. Madin, L. E. Overman, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4859; g) D. L. Comins, M. F. Baevsky, H. Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10971; h) K. F. McClure, S. J.

- Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6094; i) T. Hudlicky, H. F. Olivo, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9694; j) N. Chida, M. Ohtsuka, S. Ogawa, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4525; k) L. E. Overman, *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1423.
- [101] G. R. Newhome, et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1782.
- [102] S. Mylonas, A. Valavanidis, V. Voukonvalidis, *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, *55*, 125.
- [103] A. Adeymo, A. Turner, A. Shaminm, *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, *67*, 67.
- [104] M. J. Cleare, *Recent Results Cancer Res.*, **1974**, *48*, 12.
- [105] M. J. Cleare, J. D. Hoeschele, *Bioinorganic Chemistry*, **1972**, *2*, 188.
- [106] A. J. Charlson, N. T. McArdle, E. C. Wattson, *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, *56*, L 35.
- [107] R. Bergs, *Dissertation*, München, **1994**.
- [108] G. J. P. Britovsek, K. J. Cavell, M. J. Green, F. Gerhards, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *533*, 201-212.
- [109] M. J. Green, G. J. P. Britovsek, K. J. Cavell, F. Gerhards, B. F. Yates, K. Francombe, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 1137-1144.
- [110] H. Jin, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 2159-2169.
- [111] J. L. Hoare, K. J. Cavell, R. Hecker, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 2197-2205.
- [112] W. Ponikwar, *Diplomarbeit Ludwig-Maximilians-Universität München*, **1997**.
- [113] J. -L. Fauchère, O. Leukart, A. Eberle, R. Schwyzer, *Helv. Chim. Acta*, **1979**, *62*, 1385.
- [114] H. G. Chen, V. G. Beylin, M. Marlatt, B. Leja, O. P. Goel, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, *33*, 3293.
- [115] J. M. Humphrey, A. R. Chamberlin, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 2243.

- [116] Z. -Q. Zian, P. A. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 943.
- [117] T. Yamamura, T. Watanabe, A. Kikuchi, T. Yamane, M. Ushiyama, H. Hirota, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4849.
- [118] R. Ghadiri, C. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1630.
- [119] J. P. Schneider, J. W. Kelly, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2169.
- [120] R. Ghadiri, A. K. Fernholz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 9633.
- [121] J. P. Schneider, J. W. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 2533.
- [122] M. R. Ghadiri, C. Soares, C. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 825.
- [123] M. R. Ghadiri, C. Soares, C. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 4000.
- [124] M. A. Walker, K. P. Kaplita, T. Chen, H. D. King, *Synlett*, **1997**, 169.
- [125] K. Haas, *Dissertation LMU München*, **1998**.
- [126] S. E. Odinokov, A. A. Mashkovsky, A. A. Nabiullin, *Spectrochim. Acta A*, **1983**, *39(12)*, 1065.
- [127] R. Urban, *Dissertation LMU München*, **1994**.
- [128] M. Johnson, D. Jankowski, P. Marcotte, H. Tanaka, N. Esaki, K. Soda, C. Walsh, *Biochemistry*, **1979**, *18(21)*, 4690.
- [129] K. S. Cheung, S. A. Wasserman, E. Dudek, S. A. Lerner, M. Johnston, *J. Med. Chem.*, **1983**, *26(12)*, 1733.
- [130] M. Piotrowska, A. Paszewski, *J. Gen. Microbiol.*, **1986**, *132(10)*, 2753.
- [131] A. Haga, H. Nagase, H. Kito, T. Sato, *Cancer Biochem. Biophys.*, **1998**, *16(1-2)*, 31.
- [132] N. A. Abood, R. Nosal, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35(22)*, 3669.

- [133] a) H. Werner, *Angew. Chem.*, **1983**, 95, 932; b) J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 307; c) T. R. Ward, O. Schäfer, C. C. Daul, P. Hofmann, *Organometallics*, **1997**, 16, 3207.
- [134] C. Gemel, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics*, **1997**, 16, 5601.
- [135] P. Legzdins, S. J. Rettig, L. Sanchez, *Organometallics*, **1988**, 7, 2394.
- [136] F. Abugideiri, D. W. Keogh, R. Poli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 2317.
- [137] K. Mashima, H. Kaneyoshi, S. Kaneko, A. Mikami, K. Tani, A. Nakamura, *Organometallics*, **1997**, 16, 1016.
- [138] H. Hatano, M. Kajitani, T. Akiyama, Y. Sakaguchi, J. Nakamura, H. Hayashi, A. Sugimori, *Chem. Soc. Jp. Chem. Lett.*, **1990**, 1089.
- [139] S. H. Laurie, *Amino Acids, Peptides and Proteins*, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, Ed.; Pergamon: Oxford, **1997**; Vol. 2, pp 739-776; A. A. Ioganson, *Russ. Chem. Rev.*, **1985**, 54, 277-292.
- [140] J. A. Ibers, *Metalloproteins: Structural Aspects*, *Adv. Protein Chem.*, **1991**, 42; R. H. Holm, *Science*, **1980**, 209, 223-235.
- [141] H. Brunner, *Top. Stereochem.*, **1988**, 18, 129-247.
- [142] T. L. Groy, D. B. Grotjahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 6969.
- [143] Beilstein EIV 3, 141, *Chem. Rev.*, **1956**, 56, 95-197.
- [144] P. Pfeiffer, S. Saure, *J. Prakt. Chem.*, **1941**, Bd. 157, Heft 4, 97.
- [145] T. L. Groy, D. B. Grotjahn, *Organometallics*, **1995**, 14, 3669.
- [146] A. Böhm, *Dissertation LMU München*, **1998**; H. Dialer, *Dissertation LMU München*, **2000**; B. Kayser, *Dissertation LMU München*, **1997**.
- [147] E. W. Hughes, H. L. Yakel, *Acta Crystallogr.*, **1961**, 14, 345.
- [148] a) A. S. Goldman, J. Halpern, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 382, 237; b) D. M. Lunder, E. B. Lobkovsky, W. E. Streib, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1837.

- [149] Reviews: a) H. E. Bryndza, W. Tam, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 1163; b) M. D. Fryzuk, C. D. Montgomery, *Coord. Chem. Rev.*, **1989**, 95, 1; Alkoxid π -Donator: c) J. L. Hubbard, W. K. McVicar, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 910; d) J. T. Poulton, M. P. Sigalas, K. Foltz, W. E. Streib, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 1476; e) C. C. Bickford, T. J. Johnson, E. R. Davidson, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 1080; Amid-Komplexe: f) L. A. Villanueva, K. A. Abboud, J. M. Boncella, *Organometallics*, **1994**, 13, 3921; g) M. Rahim, K. J. Ahmed, *Organometallics*, **1994**, 13, 1751; h) M. A. Dewey, D. A. Knight, A. Arif, J. A. Gladysz, *Chem. Ber.*, **1992**, 125, 815 und dort zitierte Literatur; Amid-Komplexe mit angenommener π -Hinbindung: i) F. L. Joslin, M. P. Johnson, J. T. Mague, D. M. Roundhill, *Organometallics*, **1991**, 10, 2781.
- [150] D. B. Grotjahn, H. C. Lo, J. Dinoso, C. D. Adkins, C. Li, S. P. Nolan, J. L. Hubbard, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2493.
- [151] a) D. Koch, *Dissertation LMU München*, **1998**; b) B. Kayser, *Dissertation LMU München*, **1997**.
- [152] A) R. Criegee, G. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.*, **1959**, 623,1; b) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, 168, 1039; c) E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.*, **1955**, 10b, 665; d) R. B. King, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 5263; e) T. A. Manuel, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 366.
- [153] J. Smidt, W. Hafner, *Angew. Chem.*, **1959**, 71, 284.
- [154] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 750.
- [155] J. Powell, B. L. Shaw, *Chem. Comm.*, **1966**, 236.
- [156] J. Powell, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 583.
- [157] M. Green, G. J. Parker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1974**, 336.
- [158] W. Hoffmüller, *Dissertation LMU München*, **1998**, A. Fehn, *Dissertation LMU München*, **1996**.
- [159] M. Maurus, *Dissertation LMU München*, **1994**.

- [160] P. Gillespie, P. Hoffman, H. Llusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolio, I. Ugi, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, **1971**, *10*, 687.
- [161] R. Hoffmann, J. M. Howell, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 3047.
- [162] W. Beck, B. Purucker, M. Girnth, H. Schönenberger, H. Seidenberger, G. Ruckdeschel, *Z. Naturforsch.*, **1976**, *31B*, 832.
- [163] W. Beck, B. Purucker, *Z. Naturforsch.*, **1972**, *27B*, 1140.
- [164] W. Beck, B. Purucker, E. Strissel, *Chem. Ber.*, **1973**, *106*, 1781.
- [165] W. Beck, B. Purucker, *Chem. Ber.*, **1974**, *107*, 3476.
- [166] W. Beck, H. Bissinger, M. Girnth-Weller, B. Purucker, G. Thiel, H. Zippel, H. Seidenberger, B. Wappes, H. Schönenberger, *Chem. Ber.*, **1982**, *115*, 2230.
- [167] J. Altman, M. Wilchek, A. Warshawsky, *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, *107*, 165.
- [168] Ch. J. Ziegler, K. E. Sandmann, C. H. Liang, St. J. Lippard, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **1999**, *4*, 402.
- [169] a) A. C. Kurtz, *J. Biol. Chem.*, **1937**, *122*, 477; b) **1941**, *140*, 705; c) **1949**, *180*, 1253; d) E. Wünsch in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. XV/1, 470, Thieme, Stuttgart **1974**; e) E. Masiukiewicz, B. Rzeszotarska, J. Szczerbaniewicz, *Org. Prep. Proced. Int.*, **1992**, *24*, 191; f) F. Albericio, E. Nicolás, J. Rizo, M. Ruiz-Gayo, E. Pedroso, E. Giralt, *Synthesis*, **1990**, 119; g) H. Yajima, H. Watanabe, M. Okamoto, *Chem. Pharm. Bull. Jpn.*, **1971**, *19*, 2185.
- [170] W. A. R. van Heeswijk, M. J. D. E. Eenink, J. Feijen, *Synthesis*, **1982**, 744.
- [171] a) B. Radomska, M. Kubiak, T. Glowiak, H. Kozlowski, T. Kiss, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, *159*, 111; b) G. Fusch, E. C. Hillgeris, B. Lippert, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *217*, 33.
- [172] D. Freiersleben, *Dissertation Ludwig-Maximilians-Universität München*, **1991**.
- [173] I. O. Hartwell, J. C. Bailar Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 1284.

- [174] J. Chen, K. Sünkel, W. Beck, *J. Prakt. Chem.*, **1999**, 341(8), 792.
- [175] W. Beck, R. Krämer, *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 1492.
- [176] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 22. überarb. Auflage, **1991**, S. Hirzel Verlag, Stuttgart.
- [177] K. Severin, *Dissertation Ludwig-Maximilians-Universität München*, **1995**.
- [178] F. Kurzer, *J. Chem. Educ.*, **2000**, 77, 851.
- [179] F. Kurzer, *Annals of Science*, **1999**, 56, 113.
- [180] J. v. Liebig, *Annales de Chimie*, **1823**, 24, 315 ; **1823**, 26, 294 ; **1824**, 25, 285.
- [181] J. U. Nef, *Liebigs. Ann. D. Chem.*, **1894**, 280, 303.
- [182] L. Wöhler, F. Martin, A. Weber, A. Berthmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1917**, 50, 586; **1929**, 62, 2742, 2748; *Z. angew. Chem.*, **1914**, 27, 335.
- [183] H. Wieland, H. Hess, *Chem. Ber.*, **1909**, 42, 1346; vergl. Zusammenfassende Darstellung: H. Wieland, *Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge*, **1909**, 14, 385 u. loc.cit.
- [184] W. Beck, *Z. Naturforsch.*, **1962**, 17b, 130.
- [185] W. Beck, T. M. Klapötke, *Z. Naturforsch.*, im Druck
- [186] a) W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer, K. Feldl, *Chem. Ber.*, **1967**, 100, 2335; b) K. Polborn, E. Leidl, W. Beck, *Z. Naturforsch.*, **1988**, 43b, 1206; c) W. Beck, H. Nöth, *Chem. Ber.*, **1984**, 117, 419.
- [187] a) D. Fenske, H. -D. Dörner, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.*, **1983**, 38b, 1301; b) D. Fenske, K. Steiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, 553, 57; c) K. Steiner, W. Willing, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, 555, 7; d) B. Neumüller, F. Schmock, S. Schlecht, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 1792.
- [188] W. Beck, P. Swoboda, K. Feldl, E. Schuierer, *Chem. Ber.*, **1970**, 103, 3591.

- [189] W. Beck, C. –J. Oetker, P. Swoboda, *Z. Naturforsch.*, **1973**, 28b, 229.
- [190] 77. Mitteilung: P. Mayer, W. Ponikwar, K. Feldl, P. Swoboda, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 2038.
- [191] W. Ponikwar, E. Schuierer, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 1282.
- [192] L. Wöhler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1905**, 38, 1354.
- [193] W. Beck, E. Schuierer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1966**, 347, 304.
- [194] H. Wieland, *Liebigs Ann. Chem.*, **1925**, 444, 19.
- [195] L. Hackspill, W. Schumacher, *Ann. Acad. Sci. Techn. Varsovie*, **1936**, 3, 84; C.A. **1938**, 32, 4338.
- [196] K. Feldl, *Dissertation Technische Hochschule München*, **1966**.
- [197] W. Beck, *Organomet. Chem. Rev.*, **1971**, A7, 159.
- [198] J. Liebig „Über das Knall-Silber und Knall-Quecksilber und ihre, und anderer Knall-Metalle wahre Natur“, *Gilbert Annalen der Physik und Chemie*, **1823**, Bd. LXXV, 393.
- [199] W. Weigand, U. Nagel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, C55, 314.
- [200] U. Nagel, K. Peters, H. G. von Schnering, W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 185, 427.
- [201] W. P. Bosman, W. Bos, J. M. M. Smits, P. T. Beurskens, J. J. Bour, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 2093.
- [202] D. Britton, *Acta Crystallogr., C*, **1991**, 47, 2646.
- [203] W. Ponikwar, P. Mayer, H. Piotrowski, P. Swoboda, C. –J. Oetker, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, xx, xxxx.
- [204] P. Klüfers, H. Fuess, S. Haussühl, *Z. Kristallogr.*, **1981**, 156, 255.
- [205] M. Konno, F. Murumo, Y. Saito, *Acta Crystallogr., B*, **1979**, 29, 739.

- [206] M. G. Clark, J. R. Cancedo, A. G. Maddock, A. F. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, 120.
- [207] a) W. Holzapfel, H. Yersin, G. Gliemann, *Z. Kristallogr.*, **1981**, 157, 47; b) G. Gliemann, H. Yersin, *Structure and Bonding*, **1985**, 62, 89.
- [208] A. Sequeira, R. Chidambaram, *Acta Crystallogr.*, **1966**, 20, 910.
- [209] Gaussian98 Ver. 5.4 (Revision A9), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1999**.
- [210] a) F. R. Hartley, *Organomet. Chem. Rev. Sect. A*, **1970**, 6, 119; b) P. S. Pregosin, W. Baratta, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 209, 85.
- [211] C. -P. Reisinger, *Dissertation TU München*, **1997**.
- [212] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.*, **1992**, 29, 228.
- [213] S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6647.
- [214] M. A. Bennett, T. -N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.*, **1982**, 21, 74.

Lebenslauf

Walter Ponikwar

Diplom-Chemiker

* 02.03.1971 in München

Hochschulausbildung

- | | |
|-------------------|---|
| 11/1991 - 02/1997 | Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Schwerpunkt: Pharmakologie und Toxikologie |
| 04/1997 - 10/1997 | Diplomarbeit am Lehrstuhl von Prof. W. Beck
"Übergangsmetallkomplexe mit Aminosäuren als Liganden"
Studienabschluß: Chemie Diplom (Gesamtnote 1.1) |
| 11/1997 - dato | Promotion am Lehrstuhl von Prof. W. Beck
„Neue Metallorganische N,O-Chelatkomplexe von Ruthenium, Rhodium, Iridium, Nickel und Palladium mit natürlichen und synthetischen α -Aminosäuren und Dipeptiden“ |

Berufstätigkeit

- | | |
|-------------------|---|
| 09/1992 - 12/1992 | Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft am gsf-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH, Neuherberg |
| seit 11/1997 | Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Ludwig-Maximilians-Universität am Lehrstuhl von Prof. W. Beck |

Schulbildung

- | | |
|-------------|---|
| 1977 – 1981 | Grundschule in München |
| 1981 – 1990 | Werner-von-Siemens Gymnasium München
Allgemeine Hochschulreife 06/1990 |

Wehrdienst

- | | |
|-------------|--|
| 1990 – 1991 | 3. Luftlandefernmeldelehrbataillon 9, Pöcking b. Starnberg |
|-------------|--|
-

München, den 21. Dezember 2001