

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden. CXXIII ¹⁾

Darstellung von Isophthaloyl- und Terephthaloyl-di-[(β,γ,δ)-amino- α -aminocarboxylat]-verbrückten zweikernigen Ruthenium-, Rhodium- und Iridium-Halbsandwich-Komplexen

Jingtang Chen, Karlheinz Sünkel und Wolfgang Beck *

München, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Eingegangen am 02. August 1999

Herrn Professor Dr. Egon Uhlig zum 70. Geburtstag in Verbundenheit gewidmet

Metal Complexes of Biologically Important Ligands. CXXIII.

Isophthaloyl and Terephthaloyl-di[(β,γ,δ)-Amino- α -aminocarboxylate] Bridged Dinuclear Ruthenium, Rhodium and Iridium Halbsandwich Complexes

Keywords: Amino acids, Iridium, Polymers, Rhodium, Ruthenium

Abstract. The reaction of the Cu(II) bis *N,O*-chelate-complexes of *L*-2,4-diaminobutyric acid, *L*-ornithine and *L*-lysine $\{\text{Cu}[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{COO})(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]^2+(\text{Cl}^-)_2$ ($n = 2-4$) with terephthaloyl dichloride or isophthaloyl dichloride gives the polymeric complexes $\{-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}(\text{NH}_2)(\text{COO})\text{Cu}(\text{OOC})(\text{NH}_2)\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\}_x$ **1–5**. From

these the metal can be removed by precipitation of Cu(II) with H_2S . The liberated ω,ω' -*N,N'*-diterephthaloyl (or isophthaloyl)-diaminoacids **6–10** react with $[\text{Ru}(\text{cymene})\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ or $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ to the ligand bridged *bis*-amino acidate complexes $[\text{L}_n(\text{Cl})\text{M}-(\text{OOC})(\text{NH}_2)\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{NH}-\text{CO}]_2-\text{C}_6\text{H}_4$ **11–14**.

Die Untersuchung ligandverbrückter, bimetallischer Komplexe wird von vielen Arbeitsgruppen aus ganz verschiedenen Gründen seit geraumer Zeit intensiv betrieben, wobei Aspekte wie Kooperativität in katalytisch aktiven Systemen, intramolekularer Elektronentransfer über weite Abstände in Peptiden oder sterisch rigide Verknüpfung der DNA-Stränge im Hinblick auf antitumoraktive Komplexe im Vordergrund standen.

Unter den vielfältigen, in diesem Zusammenhang verwendeten Ligandensystemen sind z.B. Polypeptide [1, 2] und Diamide von Dicarbonsäuren mit Triaminobutan [3] zum Einsatz gekommen. Im Rahmen unserer Untersuchungen über metallorganische Komplexe von Aminosäurederivaten interessierte uns das komplexchemische Verhalten von Aminosäuren mit zusätzlicher Aminofunktion in der Seitenkette. Altman *et al.* [4] konnten zeigen, daß 2,4-Diaminobuttersäure, *L*-Ornithin und *L*-Lysin mit K_2PtCl_4 zu *N,O*-Chelatkomplexen mit unkoordinierter Seitenkettenaminofunktion reagieren,

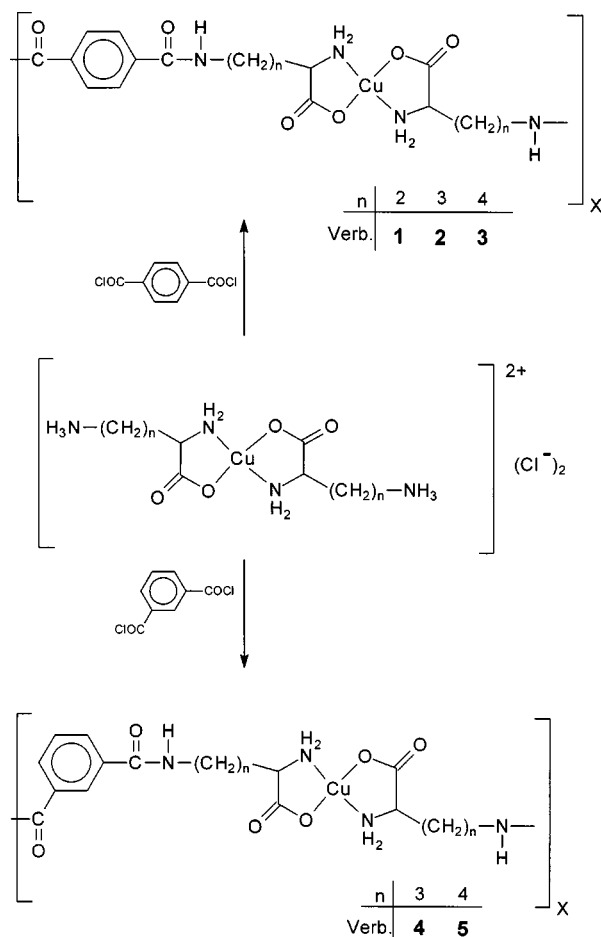
die sich als antitumoraktiv erwiesen [5]. *N,O*-Kupfer(II)-Chelate von Lysin [6] sowie von Glutamin- oder Asparaginsäure [7] werden als Schutzgruppen für die α -Amino- bzw. α -Carboxylgruppe zur Funktionalisierung der ω - NH_2 - bzw. ω - COOH -Gruppe genutzt. Die Koordination der ω -Aminogruppe von Lysin an Cu(II) in Lysin-haltigen Dipeptiden wurde röntgenographisch nachgewiesen [8] ²⁾. 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*)-chelate in der Polymerkette erzeugen und aus diesem durch Dekomplexierung das entsprechend verbrückte Bis(lysine)amid freisetzen [9]. Wir bauten diese Synthesestrategie auf weitere Diaminosäuren aus und setzten die derart freigesetzten Diamido-bis(aminocarboxylate) als Brücken-Liganden zwischen metallorganischen Komplexen des Ruthenium, Rhodium und Iridium ein. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird im folgenden berichtet.

¹⁾ 122. Mitteilung; A. Böhm, W. Beck, J. Organomet. Chem., **1999**, 588, 247

²⁾ An die ω - NH_2 -Gruppen der Chelate $\text{Cu}(\text{Ornithinat})_2$ und $\text{Cu}(\text{Lysin})_2$ läßt sich auch Pd^{2+} und Pt^{2+} koordinieren. So führt die Umsetzung dieser Chelatkomplexe mit Na_2PdCl_4 bzw. K_2PtCl_4 in wässriger Lösung und Gegenwart von NEt_3 zu den schwerlöslichen, vermutlich kettenförmigen Koordinationspolymeren der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{Ornithinat})_2\text{MCl}_2]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $[\text{Cu}(\text{Lysin})_2\text{MCl}_2]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M = Pd, Pt): D. Freiesleben, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München 1991.

Ergebnisse und Diskussion

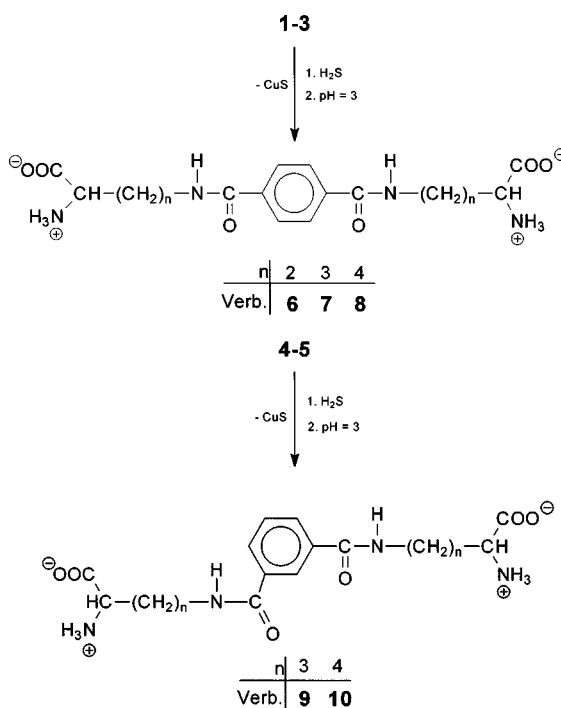
Die Umsetzung der Kupfer-bis(chelat)-Komplexe $\{\text{Cu}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]_2\}^{2+}(\text{Cl}^-)_2$ ($n = 2-4$) mit Terephthaloyldichlorid bzw. Isophthaloyldichlorid nach Bailar [9] führt zu den polymeren Kupferamino-säure-Komplexen **1–5** (Schema 1).



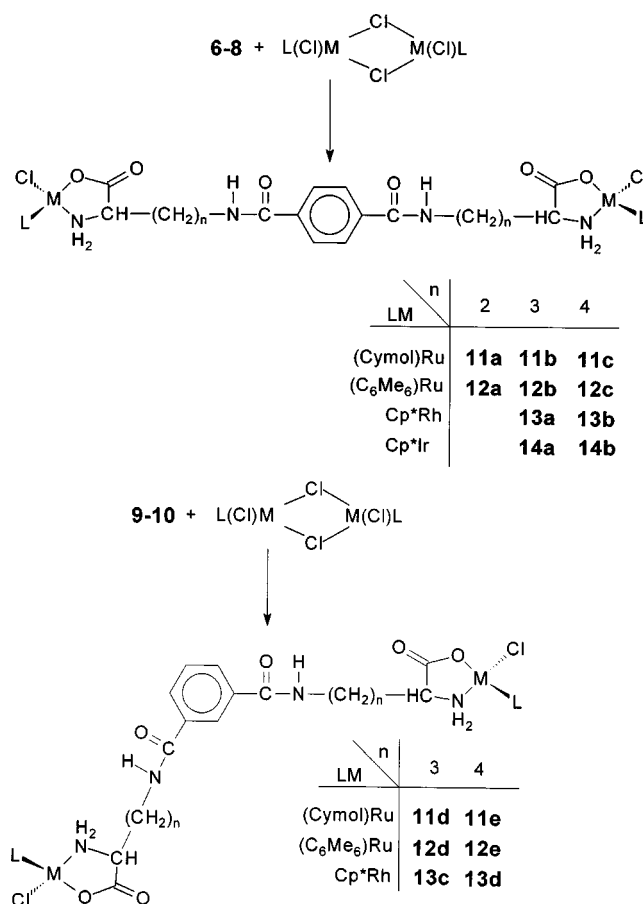
Schema 1 Bildung der polymeren Bis(α -aminocarboxylat)-Kupfer-Komplexe **1–5**

Aus diesen lassen sich durch Behandeln mit H_2S und anschließendem Ansäuern die freien Phthaloyldiamino-säuren **6–10** freisetzen. Ihre IR-Spektren zeigen Banden für $\nu(\text{COO})$ bei $1633-1638\text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{NH})$ bei $1582-1588\text{ cm}^{-1}$ sowie die Amid-II-Bande bei $1538-1553\text{ cm}^{-1}$ (Schema 2).

In Analogie zu Umsetzungen von einfachen Aminosäureanionen mit chlorverbrückten Ru, Rh und Ir-Komplexen [10] reagieren auch die Verbindungen **6–10** mit $[(\text{Cymol})\text{RuCl}_2]_2$, $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ sowie $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) unter Spaltung der Chlorbrücke zu den kohlenwasserstoffverbrückten dimeren Ruthenium-Komplexen **11a–e** sowie **12a–e**, den Rhodium-Komplexen **13a–d** sowie den Iridium-Komplexen **14a–b** (Schema 3).



Schema 2 Synthese der Phthaloylverbrückten Lysin- und Ornithin-Liganden **6–10**



Schema 3 Synthese der ligandverbrückten Halbsandwich-Komplexe **11–14**

IR-Spektren

Alle hier beschriebenen Komplexe **11–14** sind vom Typ des “dreibeinigen Pianostuhls” mit der Koordinationssphäre $\text{ArM}(\text{Cl})(\text{N}-\text{O})$. Verbindungen dieses Typs sind durch eine starke $\nu(\text{CO}_2)$ -Bande bei $1\,620\text{--}1\,650\text{ cm}^{-1}$, mehrere, auch breite $\nu(\text{NH}_2)$ -Absorptionen bei $3\,100\text{--}3\,300\text{ cm}^{-1}$ und einer schwächeren $\delta(\text{NH})$ -Bande bei etwa $1\,580\text{ cm}^{-1}$ gekennzeichnet. In freien Amidinen treten die “Amid-I”-Bande bei etwa $1\,650\text{--}1\,660\text{ cm}^{-1}$ sowie die “Amid-II”-Bande bei etwa $1\,540\text{--}1\,550\text{ cm}^{-1}$ auf.

Tatsächlich weisen alle IR-Spektren von **11–14** sowie der polymeren Cu-Komplexe **1–5** starke Banden bei $1\,620\text{--}1\,640\text{ cm}^{-1}$ sowie schwächere bei $1\,525\text{--}1\,540\text{ cm}^{-1}$ und mehrere unterschiedlich stark ausgeprägte Absorptionen zwischen $3\,130$ und $3\,300\text{ cm}^{-1}$ auf. Schultern bei $1\,570\text{--}1\,590\text{ cm}^{-1}$ sind mehr oder weniger gut aufgelöst (Tab. 1).

Tab. 1 IR-Spektroskopische Daten (in KBr, cm^{-1}) der dargestellten Verbindungen **1–5**, **11a–e**, **12a–e**, **13a–d**, **14a,b**

	$\nu(\text{COO})$	$\nu(\text{CONH}, \text{Amid-II})$	$\nu(\text{NH}_2, \text{NH})$
1	1626	1544	3301, 3159
2	1626	1548	3290, 3255sh, 3149
3	1625	1545	3311, 3149
4	1626	1542	3276, 3156
5	1622	1536	3283, 3156
11a	1634	1544	–
11b	1630	1540	3282, 3231, 3143
11c	1629	1547	3274, 3240, 3141
11d	1634	1538	3277, 3242, 3137
11e	1638	1544	3270, –
12a	1634	1545	3276, 3150
12b	1633	1546	3290, 3150
12c	1633	1546	3284, 3151
12d	1634	1542	3283, 3150
12e	1633	1541	3283, 3150
13a	1632	1545	3302, 3250, 3150
13b	1630	1547	3296, 3243, 3150
13c	1628	1542	3296, 3157
13d	1625	1542	3289, 3130
14a	1637	1545	3276, 3143
14b	1638	1545	3283, 3143

NMR-Spektren

Bei Ausbildung von zweikernigen *N,O*-Chelat-Komplexen werden zwei chirale Metallzentren erzeugt. Wegen der Anwesenheit von zwei weiteren Chiralitätszentren (α -C-Atome der Aminosäurereste) sind somit drei unterschiedliche Diastereomere zu erwarten:



wobei das erste und das dritte Isomere zu jeweils einem einfachen und das zweite, ununterscheidbare Isomerenpaar zu einem doppelten (1:1) Signalsatz Anlaß geben sollten. Die Interpretation wird allerdings dadurch erschwert, daß alle von uns dargestellten Komplexe in Nicht-Donor-Solventien schwer löslich sind und die NMR-Spektren daher in dem relativ guten Donor Dimethylsulfoxid vermessen werden mußten. Von diesem ist aber bekannt, daß es z.B. kovalente Ru–Cl- oder Pt–Cl-Bindungen unter Ausbildung einer $[\text{Ru}(\text{DMSO})^+]\text{Cl}^-$ [11] bzw. $[\text{Pt}(\text{DMSO})^+]\text{Cl}^-$ Gruppe [3] ionisieren kann. Wenn der *N,O*-Chelating unangetastet bleibt, erhebt sich die Frage, ob das “zweibeinige-Pianostuhlfragment” $\text{M}(\text{aromat})(\text{N},\text{O})$ konfigurationsstabil ist oder nicht. In ersterem Falle ist keine Epimerisierung am Metallzentrum zu erwarten, d.h. die obigen Überlegungen gelten unverändert. Im zweiten Fall hängt es von der Geschwindigkeit der Epimerisierung im Verhältnis zur NMR-Zeitskala ab, ob mehr als ein Signalsatz beobachtet wird.

Die Spektren lassen sich prinzipiell in einen “metallorganischen Teil” und einen “Aminosäure-Teil” zerlegen. Bis auf die Derivate von A sind die beiden Teile sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR Spektrum (sofern man die relativ unwichtigen Signale der “mittleren” CH_2 -Gruppen der Aminosäure im Bereich von 1–2 ppm im ^1H -NMR außer acht läßt) deutlich voneinander getrennt.

Es zeigte sich nun aber, daß zum einen immer mehr als ein Signalsatz beobachtet wird, zum anderen aber die im Aminosäureteil beobachtete “Signalmultiplizität” meist größer als bei den Methylsignalen der metallorganischen Fragmente ist. Es ist daher anzunehmen, daß wohl alle drei Diastereomeren gebildet wurden, diese sich aber häufig zu wenig unterscheiden, um deutlich getrennte Signale für alle vorhandenen Atomgruppen zu liefern. Es erscheint auch plausibel, daß aufgrund des räumlichen Abstandes der Metallfragmente die Umgebung des “ersten Metalls” in $\text{R}_\text{M}\text{R}_\text{M}'\text{S}_\text{C}\text{S}_\text{C}'$ und $\text{R}_\text{M}\text{S}_\text{M}'\text{S}_\text{C}\text{S}_\text{C}'$ nur unwesentlich voneinander abweicht, und Analoges gilt für die Umgebung des “zweiten” Metalls im letzteren Isomeren und in $\text{S}_\text{M}\text{S}_\text{M}'\text{S}_\text{C}\text{S}_\text{C}'$. Da andererseits aber eben auch nicht ausgeschlossen werden kann, daß Ionisierung der M–Cl-Bindung an einem oder sogar beiden “Enden” des Moleküls eingetreten ist und damit Anlaß zu weiteren Signalsätzen gibt³⁾, lassen sich genauere Aussagen nicht treffen. Tabelle 2 stellt die ^1H -NMR-Daten des jeweils beobachteten

³⁾ Bei mehrfacher Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren der Ru-Komplexe zeigte sich, daß das COO -Signal bei ca. 180 ppm durch ein solches bei ca. 178 ppm ersetzt wurde. Da in vielen Spektren beide Signale auftauchen, ist es möglich, daß letzteres Signal einem “Zersetzungsprodukte” zuzuordnen ist.

Tab. 2 ^1H -NMR-spektroskopische Daten (in d_6 -DMSO, 400 MHz) der Syntheseprodukte **11a–e**, **12a–e**, **13a–d**, **14a,b**

Verb.	NHH'	α -CH	CO–NH	Ar–CH ₃
11a	5,88, 4,78	3,03	8,69	2,065
11b	5,65, 4,80	2,67	8,63	2,051
11c	5,67, 4,77	2,68	8,60	2,050
11d	5,68, 4,78	2,78	8,64	2,050
11e	5,70, 4,78	2,65	8,67	2,050
12a	5,75, 3,10	2,88	8,90	2,035
12b	5,60, 2,84	2,98	8,65	2,014
12c	4,88, 3,92	2,70	8,61	2,009
12d	4,80, 4,07	2,70	8,63	2,018
12e	4,89, 3,95	2,73	8,67	2,020
13a	4,98, 4,52	2,93	8,64	1,628
13b	4,99, 4,41	2,89	8,60	1,610
13c	4,99, 4,59	2,92	8,72	1,621
13d	4,98, 4,41	2,91	8,61	1,616
14a	5,51, 5,28	3,14	8,67	1,589
14b	5,53, 5,13	3,12	8,59	1,607

“Hauptisomeren” dar, wobei gelegentlich wegen Signalüberlagerungen die Zuordnungen nicht eindeutig sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Förderung und der Degussa AG (Wolfgang) für die Bereitstellung wertvoller Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Die Ausgangsverbindungen $\text{Cu}(\text{Aminocarboxylat})_2$ -Chelat-Komplexe [6, 9], $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ [12], $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ [12], $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ [13] und $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ [13] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Darstellung polymerer Cu-Aminosäurekomplexe mit Phthaloyl (*meta*- oder *para*)amido-Brücken 1–5 (allgemeine Arbeitsvorschrift)

Man löst 10–15 mmol $\text{Cu}(\text{II})$ -Aminosäurechelatkomples in ca. 30 ml Wasser. Dann wird ein etwa 50% iger Überschuß an NaHCO_3 zugesetzt, auf etwa 0 °C abgekühlt und eine äquimolare Menge Terephthaloylchlorid bzw. Isophthaloylchlorid, gelöst in ca. 10 ml Aceton, zugesetzt. Zunächst wird eine Stunde in der Kälte weitergerührt, dann auf Raumtemperatur

Tab. 3 Elementaranalysen, Ausbeuten und Zersetzungspunkte der Syntheseprodukte **11a–e**, **12a–e**, **13a–d**, **14a,b**

Verb.	Summenformel (Molmasse)	ber.%C gef.	%H	%N	Ausb. (%)	Zers. (°C)
11a	$\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Ru}_2$ (905,5)	47,75 47,59	5,30 5,39	6,18 6,18	62	220
11b	$\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Ru}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (951,5)	47,96 47,66	5,67 5,72	5,88 6,25	73	230
11c	$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Ru}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (997,5)	48,16 47,94	6,01 6,03	5,61 5,61	67	220
11d	$\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Ru}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (969,5)	47,07 47,47	5,77 5,76	5,77 5,64	70	214
11e	$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Ru}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (997,5)	48,16 48,18	6,01 6,29	5,61 5,52	75	210
12a	$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Ru}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (1006,5)	47,73 47,45	6,06 5,80	5,56 5,33	87	240
12b	$\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Ru}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1026,0)	49,16 48,70	6,28 6,30	5,46 5,15	73	225
12c	$\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Ru}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (1065,0)	49,61 49,21	6,48 6,30	5,26 5,24	56	210
12d	$\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Ru}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (1035,0)	48,74 48,45	6,33 6,23	5,41 5,92	63	215
12e	$\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Ru}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1054,0)	50,14 49,92	6,50 6,40	5,31 5,59	63	250
13a	$\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Rh}_2$ (939,6)	48,59 48,30	5,75 6,16	5,96 5,59	79	245
13b	$\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Rh}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (985,6)	48,74 48,62	6,14 6,27	5,68 5,26	82	210
13c	$\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Rh}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (975,6)	46,78 46,62	5,98 5,88	5,74 6,06	80	210
13d	$\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Rh}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (994,7)	48,30 48,33	6,18 6,40	5,63 5,68	75	215
14a	$\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Ir}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (1181,1)	38,64 38,33	5,20 4,82	4,74 4,74	62	210
14b	$\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Ir}_2$ (1146,2)	41,91 41,86	5,10 5,27	4,88 4,64	50	205

gebracht und mehrere Std. gerührt. Das entstandene tiefblaue Polymer wird abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vak. bei ca. 80 °C getrocknet. Man erhält blaue Pulver der Komplexe **1–5**.

Synthese der Phthaloyl-bis Aminosäure-N'-amide **6–10** (allgemeine Arbeitsvorschrift)

In eine wässrige Suspension von ca. 1,5 g des Polymers **1–5** (etwa 3 mmol) wird eine Stunde H₂S eingeleitet. Das entstandene schwarze Produkt wird durch Zentrifugieren isoliert, getrocknet und mit einer Mischung von 2 ml 5N HCl und 40 ml EtOH über Nacht gerührt. Nach Abtrennung der unlöslichen Bestandteile wird nochmals Wasser zugesetzt und H₂S eingeleitet. Nach Abtrennung des erneut entstandenen Niederschlags wird die Lösung bis auf etwa 10 ml eingengt und mit 1N NaOH auf pH 3 gebracht. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der abzentrifugiert und mit Wasser, EtOH und Ether gewaschen wird. Nach Trocknen bei 80 °C im Vak. bleiben die Verbindungen **6–10** in Form weißer Pulver zurück.

Darstellung ligandverbrückter zweikerniger Ru(II)-, Rh(I) oder Ir(I)-Komplexe mit {C₆H₄[CONH-CH₂-(CH₂)_n-CH(COO⁻)(NH₂)]₂} (n = 3, 4) **11a–e**, **12a–e**, **13c–d**, **14a,b** (allgemeine Arbeitsvorschrift)

Eine Suspension von 0,2 mmol des chlorverbrückten Komplexes (A): [(Cymol)RuCl₂]₂, (B): [(hmb)RuCl₂]₂, (C): [Cp*RhCl₂]₂ bzw. (D): [Cp*IrCl₂]₂ in ca. 5 ml MeOH wird mit der Suspension von 0,2 mmol des Aminosäurederivats **6–10** in 5 ml MeOH versetzt. Dann tropft man unter Rühren 0,4 mmol methanolischer Natriummethanolat Lösung bis pH = 8 hinzu, worauf sich sofort eine hellgelbfarbene Lösung bildet. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird das MeOH im Vak. entfernt. Man nimmt den Rückstand in ca. 10 ml CH₂Cl₂ auf und fügt ca. 5 ml EtOH hinzu. Nach dem Abzentrifugieren des NaCl wird die Lösung im Vak. bis etwa 5 ml eingengt und anschließend in 40 ml Et₂O eingetropft. Das Produkt wird als gelber Niederschlag ausgefällt, abzentrifugiert und bei ca. 80 °C im Vak. getrocknet. Man erhält gelbe Pulver.

Literatur

- [1] St. J. Lippard, J. M. Berg, Bioanorganische Chemie, Spektrum, Heidelberg 1995; R. M. Baum, Chem. & Ing. News, Febr. 22, **1993**, 20
- [2] S. S. Isied, A. Vassilian, R. H. Magnuson, H. A. Schwarz, J. Am. Chem. Soc. **1985**, *107*, 7432
- [3] E. Schuhmann, J. Altman, K. Karaghiosoff, W. Beck, Inorg. Chem. **1995**, *34*, 2316
- [4] J. Altman, M. Wilchek, A. Warshawsky, Inorg. Chim. Acta, **1985**, *107*, 165
- [5] Ch. J. Ziegler, K. E. Sandman, C. H. Liang, St. J. Lippard, J. Biol. Inorg. Chem. **1999**, *4*, 402
- [6] A. C. Kurtz, J. Biol. Chem. **1937**, *122*, 477; **1941**, *140*, 705; **1949**, *180*, 1253; E. Wünsch in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XV/1, 470, Thieme, Stuttgart 1974; E. Masiukiewicz, B. Rzeszotarska, J. Szczepaniewicz, Org. Prep. Proced. Int. **1992**, *24*, 191; F. Albericio, E. Nicolás, J. Rizo, M. Ruiz-Gayo, E. Pedrosa, E. Giralt, Synthesis **1990**, 119; H. Yajima, H. Watanabe, M. Okamoto, Chem. Pharm. Bull. Jpn. **1971**, *19*, 2185
- [7] W. A. R. van Heeswijk, M. J. D. E. Eenink, J. Feijen, Synthesis **1982**, 744
- [8] B. Radoska, M. Kubiak, T. Glowiak, H. Kozłowski, T. Kiss, Inorg. Chim. Acta **1989**, *159*, 111; G. Fusch, E. C. Hillgeris, B. Lippert, Inorg. Chim. Acta **1994**, *217*, 33
- [9] I. O. Hartwell, J. C. Bailar, Jr., J. Am. Chem. Soc. **1970**, *92*, 1284
- [10] K. Severin, R. Bergs, W. Beck, Angew. Chem. **1998**, *110*, 1722; Angew. Chem. Int. Ed. **1998**, *37*, 1634
- [11] G. García, I. Solano, G. Sánchez, M. D. Santana, G. López, J. Casabó, E. Molins, C. Miravittles, J. Organomet. Chem. **1994**, *467*, 119
- [12] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, Inorg. Synth. **1982**, *21*, 74
- [13] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, Inorg. Synth. **1992**, *29*, 228

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. W. Beck

Institut für Anorganische Chemie der

Ludwig-Maximilians-Universität München

Butenandtstr. 5–13, Haus D

D-81377 München

Fax: Internat. code (0) 89 2180-7866

e-Mail: wbe@anorg.chemie.uni-muenchen.de