

C-Allylglycin- und C-Vinylglycin-Komplexe von Palladium(II), Platin(II), Rhodium(III), Iridium(III) und deren Reaktionen mit Nucleophilen

Ingo Zahn, Kurt Polborn²⁾, Barbara Wagner²⁾ und Wolfgang Beck*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

Eingegangen am 16. November 1990

Key Words: Palladium complexes / Platinum complexes / Rhodium complexes / Iridium complexes / Glycine, C-allyl-, C-vinyl-

Metal Complexes of Biologically Important Ligands, LVIII¹⁾. – C-Allylglycine and C-Vinylglycine Complexes of Palladium(II), Platinum(II), Rhodium(III), Iridium(III) and Reactions with Nucleophiles

The synthesis of the complexes $(R_3^1P)Cl_2Pt(C\text{-allylglycine ester})$ (**1**), $[(R_3^1P)(Cl)Pt - NH_2CH(CO_2R^2)CH_2 - CR^3 = CH_2]^+BF_4^-$ (**2**) and of $(\eta^5-C_5Me_5)Ir(C\text{-allylglycinate})$ (**6**) with tridentate $O,N,\eta^2-C = C$ allylglycinate as ligand is described. Addition of enolates (Nu^-) to the coordinated $C=C$ bond of **2** gives the γ -C-metallated α -amino acid ester complexes $(R_3^1P)(Cl)Pt - NH_2CH(CO_2R^2)CH_2C(R^3)CH_2Nu$ (**3**). In most cases the platinum-

tion occurs stereoselectively to yield the five-membered metallacycle with the substituents CH_2Nu and CO_2R^2 in *trans* position. From **3d** the new α -amino acid $H_2NCH(CO_2Me)-(CH_2)_3C(Ph)(CO_2Et)_2$ (**4**) is cleaved. The structures of **3c** and **6** have been determined by X-ray diffraction. C-Vinylglycinate can be stabilized at the metal atom in the complexes $Cp^*(Cl)M - NH_2CH(CH = CH_2)CO_2$ (**10**) ($M = Rh, Ir$).

Es erscheint reizvoll, optisch aktive Aminosäuren in metallorganische Verbindungen einzuführen^{3–7)} und die klassische Koordinationschemie dieser Liganden mit metallorganischen Reaktionen zu verbinden.

In Fortsetzung unserer Arbeiten über Komplexe des Allylglycins^{6,7)} berichten wir im folgenden über die Addition von Nucleophilen an Pt(II)-, *N*-, *C,C*-koordinierte C-Allylglycinester. Hier eröffnet sich ein Weg zu neuen, nicht-biogenen α -Aminosäuren. Die Addition von *C*-, *N*- und *O*-Nucleophilen an koordinierte *C,C*-Doppelbindungen ist ein wichtiges Reaktionsprinzip in der metallorganischen Chemie^{8–12)}; sie läßt sich für die organische Synthese nutzen¹³⁾. Der nucleophile Angriff gelingt auch an koordinierte Allyl- und Homoallyl-Amine¹⁴⁾, -Sulfide¹⁵⁾ und Phosphane¹⁶⁾. Mit ungesättigten Aminen erfolgt die Addition immer so, daß der bevorzugte *N,C*-Chelatfünfring entsteht. Das koordinierte Allylamin wird daher am β -C-Atom angegriffen, das Homoallylamin dagegen am endständigen C-Atom¹⁴⁾.

Addition von Nucleophilen an kationische Pt(II)- und Pd(II)-Komplexe von Allylglycin

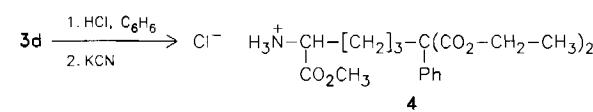
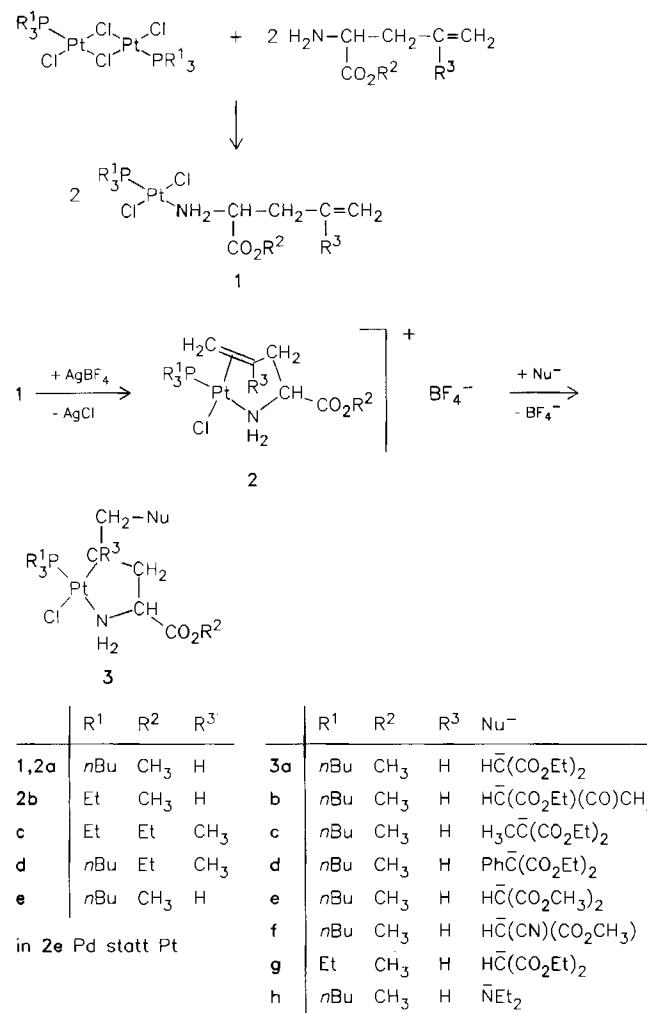
Die Allylglycinester-Komplexe **1** wurden in bewährter Weise³⁾ aus den chlorverbrückten Komplexen $R_3^1P(Cl)Pt(\mu-Cl)_2Pt(Cl)PR_3^1$ ¹⁷⁾ und D,L-Allylglycinestern erhalten. Aus den neutralen Komplexen **1**, die aminokoordinierte Allylglycinester enthalten, sind durch Umsetzung mit Silbertetrafluoroborat die kationischen Komplexe **2** mit koordinierter Aminogruppe und *C,C*-Doppelbindung zugänglich.

Die Komplexe **2a**–**e** enthalten zwei stereogene Zentren am α - und γ -C-Atom des Allylglycins. Im ^{13}C -NMR-Spektrum

trum von **2a,b,d** und **e** geben sich die beiden Diastereoisomere durch das Auftreten zweier ungefähr gleich intensiver Signale für das Carboxylat-C zu erkennen. Für **2c** wird nur ein Satz von Signalen im ^{13}C -Spektrum beobachtet.

Die Verbindungen **2** haben Ähnlichkeit mit den Komplexen *(cis,trans-Styrol)(Cl)PtNH₂CH(Me)CO₂*^{18a)} und *(Olefin)(Cl)PtNMe₂CH(Ph)CO₂*^{18b)} für die ebenfalls Diastereomere nachgewiesen wurden.

Im Gegensatz zu Reaktionen mit neutralen Allylglycinester-Komplexen $Cl_2MNH_2CH(CO_2R)CH_2CH = CH_2$ ($M = Pd, Pt$) lassen sich die Produkte des nucleophilen Angriffs von Natrium-enolaten an die kationischen Komplexe **2a** und **b** in reiner Form isolieren. Wie zu erwarten¹⁴⁾, erfolgt der nucleophile Angriff am δ -C-Atom, wobei ein Pt,N,C -Chelatfünfring bzw. eine neue δ -C-metallierte Aminosäure entsteht. Die Verbindungen **3a,c–e** und **3g** enthalten zwei, die Komplexe **3b,f** drei chirale C-Atome, so daß im Prinzip zwei bzw. vier Diastereomere auftreten können. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der isolierten Additionsprodukte **3a,c,d,e** und **g** wird nur ein Satz von Signalen, d.h. ein Stereoisomer, beobachtet. Nach der Röntgenstrukturanalyse von **3c** stehen die Substituenten im Chelat-Fünfring in *trans*-Stellung. Die gleiche Geometrie wurde z.B. auch in dem Chelat-Komplex $(Ph_3P)_2PtSO_2 - C(H)(Me) - CH_2 - C(H) - (CH_2Me)$ festgestellt¹⁹⁾. Für **3b** wird im ^{13}C -Spektrum für alle C-Atome ein doppelter Satz von Signalen gefunden, entsprechend zwei von vier möglichen Diastereoisomeren. Das ^{13}C -Spektrum von **3f** spricht für das Auftreten von allen vier Diastereoisomeren. Während bei allen anderen Komplexen **3** im ^{31}P -Spektrum nur ein Signal auftritt, kann man bei **3f** auch vier ^{31}P -Signale beobachten.



Offensichtlich führt die nucleophile Addition von Enolaten mit Ausnahme des Cyanessigester-Anions stereoselektiv zu Produkten, in denen die Substituenten am Fünfring in *trans*-Stellung stehen. Dieser experimentelle Befund kann wie folgt gedeutet werden: Auf Grund des starken räumlichen Anspruchs des Tri-*n*-butylphosphoran-Liganden kann die Doppelbindung in 2a leicht vom Metall-Atom gelöst werden, und es besteht so ein Gleichgewicht zwischen den beiden diastereomeren Olefinkomplexen. Für das stärkere Nucleophil NCCH(CO₂Et)⁻ ist die Aktivierungsenergie der nucleophilen Addition geringer als die für die Umwandlung der beiden diastereomeren Olefin-Komplexe. Es werden daher das *cis*- und *trans*-Produkt im Verhältnis 1:1 gebildet. Für die anderen Enolate ist die Aktivierungsenergie der nucleophilen Addition höher als die für die Umwandlung der beiden Diastereomeren. Es entsteht hier das kinetisch begünstigte *trans*-Produkt.

Die Umsetzung von 2a mit Diethylamin liefert ein Produktgemisch, dessen Analyse, IR- und ¹³C-NMR-Spektrum (Fehlen der

C=C-Gruppe) auf ein Addukt vom Typ 3 deutet. Es entstehen nach dem ³¹P-NMR-Spektrum jedoch mehrere, nicht weiter getrennte Isomere. Bei der Umsetzung von 2a mit Thiophenolat greift dieses nach den ¹³C-NMR-Daten offensichtlich am Metall-Atom an, so daß ein schwefelhaltiges Produktgemisch mit nicht koordinierter Doppelbindung entsteht. Der nucleophile Angriff an 2c und 2d, der zu neuen Aminosäurederivaten mit zusätzlichem stereogenem Zentrum führen sollte, gelang nicht. Verschiedene Versuche (Hydrierung mit H₂/Pd, NaBH₄), um die α -Aminosäurederivate vom Platin abzuspalten, waren nicht erfolgreich.

Die Ablösung des α -Aminosäureliganden 4 von 3d gelang durch Protonierung mit einer HCl-gesättigten Benzollösung (80 °C) und anschließende Verdrängung mit Cyanid. Das α -Aminosäurederivat 4 konnte analytisch und spektroskopisch nachgewiesen werden.

Spektroskopische Daten der Verbindungen 1–3

Im IR-Spektrum ist die Koordination der Doppelbindung durch die Verschiebung der $\nu(C=C)$ -Bande von 1640 cm⁻¹ in 1 nach 1510 cm⁻¹ in 2 zu erkennen (Tab. 1). Im ¹³C-NMR-Spektrum (Tab. 2) beobachtet man eine Verschiebung der Signale der olefinischen Kohlenstoff-Atome zu hellem Feld und das Auftauchen von Pt-Satelliten durch die Koordination. $^1J(Pt-C)$ beträgt rund 180 Hz. In den ¹H-NMR-Spektren von 2 wird eine geringe Hochfeldverschiebung des olefinischen Liganden gefunden (Tab. 3). Die Zuordnung der Signale im ¹³C-NMR-Spektrum der Verbin-

Tab. 1. Ausgewählte IR-Banden (cm⁻¹) von 1–3 (Nuj/Host = Nujol/Hostaflon)

Verb.	Phase	ν_{NH}	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	δ_{NH}	$\nu_{BF_4^-}$
1	–	3250s 3270s		1640w		–
2a	Nuj/Host	3290s 3240s 3150s	1750ss 1510w	1585m 1050ss		
2b	Nuj/Host	3320s 3250s 3140w	1740ss 1515w	1585m 1050ss		
2c	Nuj/Host	3290s 3200s	1735ss 1510w	1585w 1050ss		
2d	Nuj/Host	3295s 3235s	1730ss 1510w	1585m 1050ss		
2e	Nuj/Host	3310s 3230s	1750ss 1540w	1585w 1050ss		
3a	Nuj/Host	3295s 3180s 3100m	1730ss	–	1570w	–
3b	KBr	3295m 3180m 3100m	1740ss 1710s	–	1560w	–
3c	Nuj/Host	3285m 3220m 3130m	1730ss	–	1585m	–
3d	Nuj/Host	3280m 3190m 3120m	1743sh 1725ss	–	1585m	
3e	Nuj/Host	3290m 3190m 3100w	1725ss 1740ss	–	1560w	
3f	Nuj/Host	3295m 3190m 3100w	1730ss	–	1560w	–
3g	KBr	3300w 3230w 3120w	1730ss	–	1580w	–
3h	–	3295w 3190w 3100w	1730ss	–	1580w	–

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen 2 (δ -Werte, J in Hz)

Verb.	Lösungs-mittel	CO_2R^2	$=\overset{\text{C}}{\underset{\text{R}^3}{\text{R}}}=\text{H, CH}_3$	$=\text{CH}_2$	CH_2	$\alpha\text{-CH}$	OCH_3 bzw. OCHCH_3	$\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{CH}_3$ $n = 1, 3$	$\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{CH}_3$ $n = 1, 3$	$=\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{H}$
2a	CD_2Cl_2	171.58 171.43 $J(\text{Pt},\text{C})$ 171.22	92.58 92.67 $J(\text{Pt},\text{C})$ 183	65.61 65.72 $J(\text{Pt},\text{C})$ 37	37.3 $J(\text{Pt},\text{C})$	55.3	53.5 23.96 20.56 $J(\text{Pt},\text{C})$ 25.94	25.6 4 19 -15 38.15	4 13.23	
2b	$[\text{D}_6]$ -Aceton	171.83 171.82 $J(\text{Pt},\text{C})$ 168.5	94.25 $J(\text{Pt},\text{C})$ 183	66.85 $J(\text{Pt},\text{C})$ 24	36.8 $J(\text{Pt},\text{C})$	51.31 51.33	53.32 13.70 $J(\text{Pt},\text{C})$ $J(\text{Pt},\text{C})$	13.70 39 27 $J(\text{Pt},\text{C})$ 20	7.87 4.3	
2c	CDCl_3	172.08	121.31	verdeckt	44.08	54.18	64.13 14.40	15.33 $J(\text{Pt},\text{C})$	8.15 4	27.55
2d	CDCl_3	170.70 170.64	117.62	65.56	43.76	51.87	62.69 13.75 21.17 $J(\text{Pt},\text{C})$	25.43 23.73 21.17 $J(\text{Pt},\text{C})$ 24.25 $J(\text{Pt},\text{C})$ 14.01	3 -15 38 -15 45	13.26 26.93
2e	CDCl_3	171.76 171.73	116.37	85.19	26.0	53.39	55.19 25.90 24.25 $J(\text{Pt},\text{C})$	3 -15 45	13.42	

Tab. 3. ^1H -NMR-Daten der Verbindungen 2 (δ -Werte, J in Hz)

Verb.	Lösungs-mittel	$\text{H}_2\text{C}=$ m	$=\overset{\text{C}}{\underset{\text{R}^3}{\text{R}}}=\text{H, CH}_3$	NH_2 m	$\alpha\text{-CH}$ m	R^2	CH_2 m	R^1
2a	CDCl_3	4.9 4.6	4.4 $^3J = 14$	4.15	3.9	3.78 s	2.55 ^{a)} 2.7 ^{e)} 0.92 t	1.9 m 1.45 m 9H
2b	$[\text{D}_6]$ -Aceton	4.7 4.6	4.4 $^3J = 15$	5.25	4.3	3.78 s	2.9 ^{a)} 2.4 ^{e)} 1.2 m	2.1 m 1.2 m 9H
2c	CDCl_3	4.6 4.3	2.1 s, 3H	-	4.1	4.15 q 1.2 t (verdeckt)	2.7 ^{a)} 2.3 ^{e)} 1.2 m	2.1 m 6H 9H
2d	CDCl_3	4.4- 4.2	2.17 s, 3H	-	4.0	4.2 q 1.29 t	2.7 ^{a)} 2.4 ^{e)} 1.6 m 0.9 t	2.1 m 12H 9H
2e	CDCl_3	4.8 4.7	4.5 $^3J = 15$	-	4.1	3.77 s	3.0 ^{a)} 2.7 ^{e)} 1.5 m 0.9 t	1.9 m 12H 9H

^{a)} Axial. - ^{b)} Äquatorial.

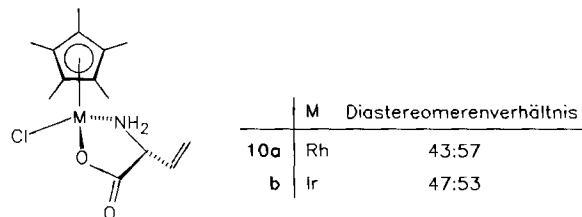
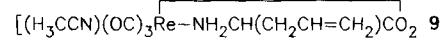
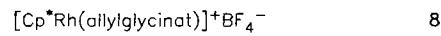
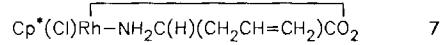
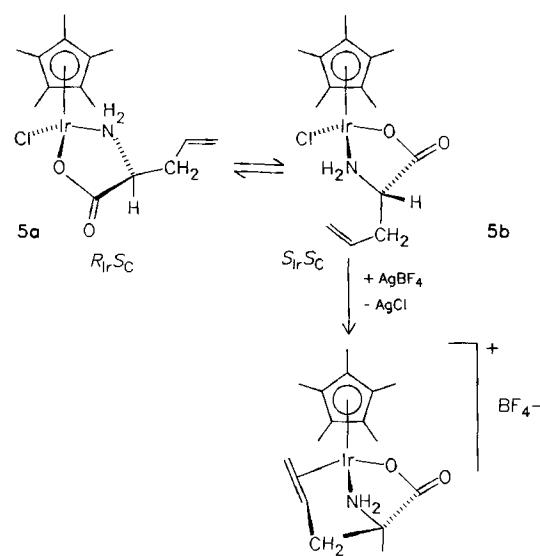
dungen 3 (Tab. 4) erfolgte über DEPT-Pulsfolgen. Das Kohlenstoff-Atom, das direkt an das Platin-Atom gebunden ist, weist eine Kopplungskonstante $^1J(\text{Pt}-\text{C})$ von 770 Hz auf. Durch das DEPT-Spektrum kann man eindeutig erkennen, daß nur der Chelat-Fünfring entstanden ist. Im Falle eines Sechsringes müßte eine CH_2 -Gruppe am Platin-Atom sitzen, was nicht beobachtet wird.

Zur Interpretation des ^1H -NMR-Spektrums von 3d wurde ein zweidimensionales ^1H - ^{13}C -korreliertes Spektrum sowie ein ^1H -Shift-korreliertes 2D-NMR-Spektrum (vgl. Experimenteller Teil) aufgenommen.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum erhöht sich die $^2J(\text{Pt},\text{P})$ -Kopplung von rund 2900 Hz bei den kationischen Ausgangskomplexen 2 auf 4200 Hz bei den neutralen Komplexen 3 (Tab. 5). Der gleiche Gang der Kopplungskonstanten wurde auch beim Übergang von kationischen zu neutralen Thioaminosäure-Komplexen beobachtet²⁰⁾.

Allylglycinat als dreizähniger Ligand in Ir(III)- und Rh(III)-Komplexen

Bisher haben wir über Komplexe des Allylglycins als zweizähniger Ligand (N,O oder $N,\text{C}=\text{C}$) berichtet^{6,7)}. Durch



Tab. 4. ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen 3 (δ -Werte, J in Hz)

Verb.	Solvans	CH_3 bzw. C_6H_6	CO_2R^2	$\alpha\text{-CH}$	CH_2 (Ring)	PtCH	CH_2	$\begin{matrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{R})_n \\ \text{R} = \text{CH}_3, \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ n = 1, 2 \end{matrix}$	CO_2CH_2	CO_2CH_3	$\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{CH}_3$ $n = 1, 3$	$\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{CH}_3$ $n = 1, 3$
3a	CDCl_3	—	169.47 169.37 173.63	51.02 ${}^2J(\text{Pt},\text{C})$ 98.14 ${}^3J(\text{Pt},\text{C})$ 77.87	41.78 ${}^2J(\text{P},\text{C})$ 5.31 ${}^1J(\text{Pt},\text{C})$ 773.26	18.05 ${}^2J(\text{P},\text{C})$ 40.22	33.86	56.17 ${}^3J(\text{Pt},\text{C})$ 79	61.42 61.48 61.13	53.05 52.30 52.24	14.45	26.29 ${}^3J(\text{Pt},\text{C})$ 24.35 ${}^3J(\text{P},\text{C})$ 22.3 ${}^1J(\text{P},\text{C})$ ${}^2J(\text{Pt},\text{C})$	14.04 19 —15 38 26
3b	CDCl_3	30.06 28.40 173.62 170.27	202.49 201.89 58.63 $J(\text{Pt},\text{C})$	59.08 93 42.07 $J(\text{Pt},\text{C})$	42.28 ${}^2J(\text{P},\text{C})$ 17.03 ${}^2J(\text{P},\text{C})$	16.50 ${}^2J(\text{P},\text{C})$ 5	34.24 34.02	56.60 ${}^3J(\text{Pt},\text{C})$ 79	61.48 61.13	52.30 52.24	14.45	26.89 ${}^3J(\text{Pt},\text{C})$ 24.75 ${}^3J(\text{P},\text{C})$ 22.93 ${}^1J(\text{P},\text{C})$ ${}^2J(\text{Pt},\text{C})$	14.31 19 —15 38 26
3c	C_6D_6	20.26	173.20 173.15 173.74	56.85 $J(\text{Pt},\text{C})$ 39.50	42.79 ${}^2J(\text{P},\text{C})$ ${}^1J(\text{Pt},\text{C})$ 763	16.36 ${}^2J(\text{P},\text{C})$ 4.5	39.60	54.21 61.25 61.42	52.02	14.11	26.58 ${}^3J(\text{Pt},\text{C})$ 24.57 ${}^3J(\text{P},\text{C})$ 22.48 ${}^1J(\text{P},\text{C})$ ${}^2J(\text{Pt},\text{C})$	14.06 16 —14 36.5 21.8	
3d	CDCl_3	137.97 128.54 128.07	173.91 171.19 170.66	56.1	40.82 ${}^2J(\text{P},\text{C})$ ${}^1J(\text{Pt},\text{C})$ 770	16.32 ${}^2J(\text{P},\text{C})$ 5	42.40	62.2 61.43 61.75	52.65	13.96	26.03 ${}^3J(\text{Pt},\text{C})$ 23.93 ${}^3J(\text{P},\text{C})$ 21.8 ${}^1J(\text{P},\text{C})$ ${}^2J(\text{Pt},\text{C})$	13.20 20 14 39 26	
3e	C_6D_6	—	170.05 170.07 173.55	56.70	34.85 ${}^2J(\text{P},\text{C})$	17.55 5	41.68	50.62 — 51.70 51.93	— —	— —	26.50 ${}^3J(\text{Pt},\text{C})$ 24.40 ${}^3J(\text{P},\text{C})$ 22.48 ${}^1J(\text{P},\text{C})$	13.96 20 16 37	
3g	C_6D_6	—	166.32 169.67 169.81	51.15	41.60 ${}^2J(\text{P},\text{C})$	17.72 5	34.42	56.35 61.12 61.22	51.99 14.64 14.10	14.64 15.53 $J(\text{P},\text{C})$	8.12 8.18 8.09		

Tab. 5. ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen 1–3 (J in Hz)

Verb.	$\delta^{31}\text{P}$	${}^1J(\text{Pt},\text{P})$	Verb.	$\delta^{31}\text{P}$	${}^1J(\text{Pt},\text{P})$
1	—6.24	3475	3f	—2.05	4201
2a	3.25	2855		—2.17	4189
2b	6.137	2892		—2.23	4183
2c	9.330	3007		—2.25	4182
2d	0.584	3016	3g	5.89	4227
2e	35.103	—	3h	—1.297	4248
3a	—1.490	4271		—1.186	4251
3b	—0.9207	4247		—5.88	3394
3c	—1.50	4280		4 weitere Iso-	
3d	—1.15	4280		mere zwischen	um
3e	0.80	4180		$\delta = -2$ und +5	4100

Umsetzung des Allylglycinato-*N,O*-Komplexes **5⁷ mit AgBF_4^- erhält man Komplex **6** mit dreizähnigem Allylglycinat.**

Die Bildung von **6** kann aus räumlichen Gründen direkt nur aus dem Diastereoisomer $S_{\text{Ir}}S_{\text{C}}$ -**5b** (bzw. aus $R_{\text{Ir}},R_{\text{C}}$ -**5b**, da D,L-Allylglycin eingesetzt wurde) erfolgen. In Übereinstimmung damit wurde festgestellt, daß rasch ausgefällt das Reaktionsprodukt nur ungefähr zur Hälfte die Verbindung **6** enthält. In der restlichen Substanz ist die Doppelbindung laut ^1H -NMR noch nicht koordiniert. Vermutlich liegt ein Solvens-Komplex $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{D,L-pheO})\text{Cl}]_4$ ²³ vor. Aus dem Diastereoisomer **5a** ($R_{\text{Ir}}S_{\text{C}}$ bzw. $S_{\text{Ir}},R_{\text{C}}$) kann **6** nur durch Inversion am Iridiumatom entstehen, was bei langsamer Kristallisation auch der Fall ist.

Durch Koordination der C,C-Doppelbindung wird die Konfiguration am Ir-Atom ähnlich wie in Histidinato-Komplexen festgelegt^{5,21,22}. Es kann sich nur die Konfiguration $R_{\text{Ir}}S_{\alpha\text{C}}$ bzw. das Spiegelbild $S_{\text{Ir}}R_{\alpha\text{C}}$ bilden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von kristallinem **6** lassen sich dennoch zwei Diastereoisomere nachweisen, die sich durch die Konfiguration am γ -C-Atom unterscheiden. In einem Kristall von **6** wurde röntgenographisch das Diastereoisomer mit der Konfiguration ($R_{\text{Ir}}S_{\alpha\text{C}}R_{\gamma\text{C}}$) festgestellt.

Die Reaktion des zu **5** analogen Rh-Komplexes **7⁷** mit AgBF_4^- führt zu einem Komplex **8** der Zusammensetzung $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{allylglycinat})]^+\text{BF}_4^-$. Plausibel scheint hier eine dimere Struktur, bei der Allylglycin jeweils über die Aminogruppe an ein Rhodium-Atom gebunden ist und die Carboxylatgruppe zwei Rh-Atome verbrückt. Für die Carboxylatbrücken in **8** spricht die C=O-IR-Bande, die im Gegensatz zum Ir-Komplex **6** (1650 cm^{-1}) bei 1580 cm^{-1} erscheint. Nach dem ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum ist die Doppelbindung nicht koordiniert. Die ^{13}C -Spektren deuten auf mindestens fünf Diastereomere hin.

Die Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{D,L-pheO})\text{Cl}]_4$ ²³ zeigte, daß auch hier die Carboxylatgruppe ver-

brückend wirkt. Die C=O-Bande liegt bei diesen Verbindungen ebenfalls im Bereich um 1580 cm^{-1} .

Beim Versuch, Allylglycinat durch Umsetzung mit $[(\text{OC})_3\text{Re}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ dreizähnig an das Kation $\text{Re}(\text{CO})_3^+$ zu binden, wurde der Komplex $(\text{H}_3\text{CCN})(\text{OC})_3\text{Re}-\text{NH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CO}_2$ (**9**) mit *N,O*-Koordination isoliert. Histidinat koordiniert dagegen dreizähnig an $\text{Re}(\text{CO})_3^+$ und $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$.^{5,21)} Das Intensitätsverhältnis der beiden CO-Banden im IR-Spektrum spricht für *fac*-Anordnung der drei CO-Liganden (pseudo-C_{3v}) in **9**.

Strukturen von **3c** und **6** im Kristall

Die Konfiguration von **6** im gemessenen Kristall ist $R_M S_{\alpha C} R_{\gamma C}$ (Abb. 2, Tab. 8). Vergleicht man die Bindungswinkel und -längen im $\text{IrNH}_2\text{C}(\text{H})(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CO}_2$ -Ring von **6** mit anderen Chelatkomplexen des Typs $\text{Cp}^*(\text{Cl})-\text{IrNH}_2-\text{CHR}-\text{CO}_2$,^{3,4b)} fallen keine bemerkenswerten Unterschiede auf. Die Koordination der Doppelbindung ist vergleichbar mit der in $\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{IrNH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2$.⁷⁾ In **3c** steht die Aminogruppe *trans* zum Phosphan-Liganden (Abb. 1, Tab. 7). Offensichtlich führt der starke *trans*-Effekt der Trialkylphosphangruppe dazu, daß bei der Bildung von **3c** die gegenüber der Carboxylatgruppe stärker nucleophile Aminogruppe *trans* zum Phosphoratom

eintritt. *trans*-Stellung von Phosphan- und N-Donorliganden wurde z.B. auch in den Produkten der Reaktion von chloroverbrückten Komplexen $\text{PR}_3(\text{Cl})\text{M}(\mu-\text{Cl})_2\text{M}(\text{Cl})\text{PR}_3$ mit Thioglycinat²⁰⁾ und dem Indigo-Anion²⁴⁾ beobachtet. Die Bindungslängen und -winkel von **3c** liegen im zu erwartenden Bereich. Verbindung **3c** kristallisiert als Enantiomerenpaar $R_{\alpha C} S_{\gamma C}$ und $S_{\alpha C} R_{\gamma C}$ (*u*-Diastereoisomer²⁵⁾).

C-Vinylglycinato-(*N,O*)-Komplexe von Rhodium(III) und Iridium(III)

Vinylglycin, das nach verschiedenen Methoden zugänglich ist^{26,27)}, wurde unseres Wissens bisher noch nicht als Ligand eingesetzt. Diese β,γ -ungesättigte α -Aminosäure wurde in Pilzen gefunden²⁸⁾ und war Objekt zahlreicher biochemischer Studien²⁹⁾. Vinylglycin ist nur als Hydrochlorid beständig; dessen Anion wandelt sich rasch in das stabilere α,β -ungesättigte Aminosäure-Anion (Dehydroalaninat) um. Durch Metallkoordination an das bewährte^{3,4b,7)} Cp^*MCl -Fragment ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) läßt sich Vinylglycinat „stabilisieren“. Die Bildung der Komplexe **10a,b** aus $\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{M}(\mu-\text{Cl})_2\text{M}(\text{Cl})\text{Cp}^*$ und Vinylglycinat erfolgt offensichtlich rascher als dessen Isomerisierung, die anhand der spektroskopischen Daten von **10** ausgeschlossen werden kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Degussa AG, Wolfgang, gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Herrn Th. Hauck und Herrn M. Trummer danken wir für experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter N_2 -Schutz und mit absoluten Lösungsmitteln ausgeführt. Die Substanzen wurden im Ölumpenvakuum getrocknet. — IR: Perkin-Elmer 325. — NMR: Jeol GSX 270, Jeol FX 90 Q und Bruker WP 200; die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale wurden gegen Solvens als internen Standard gemessen.

(N-Allylglycin-methylester)dichloro(tri-n-butylphosphan)platin(II) (**1**): Zu einer Lösung von 340 mg (0.36 mmol) $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{PnBu}_3)_2$ ¹⁷⁾ und 111.5 mg (0.73 mmol) Allylglycin-methylester-hydrochlorid in 14 ml THF werden langsam 138.3 μl (0.73 mmol) $\text{N}(n\text{Pr})_3$ in wenig THF getropft. Es wird 1/2 h bei Raumtemp. gerührt und dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Beim Versetzen mit ca. 20 ml Ether geht das Produkt in Lösung, und Tripropylammoniumchlorid fällt als farbloses Pulver aus und kann abgetrennt werden. Nun wird der Ether i. Vak. entfernt und das Produkt aus dem Rückstand, der noch etwas unerwünschtes $\text{HN}(n\text{Pr})_3\text{Cl}$ enthält, mit Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Pentans i. Vak. fällt der Komplex als gelbes Öl an, das in der Kälte langsam kristallisiert.

Allgemeine Darstellungsmethode für die (Allylglycinester-N, π)-chloro(tri-n-butylphosphan)platin(II)- und -palladium(II)-tetrafluoroborate (**2a–e**): 298 mg (0.5 mmol) Pt-Komplex **1** (für **2e** entsprechende Menge Pd-Komplex) und 97 mg (0.5 mmol) AgBF_4 werden 14 h unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß in 10 ml THF gerührt. Entstandenes AgCl wird abzentrifugiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das ölige Produkt wird durch Versetzen mit Ether als farbloses Pulver erhalten. Analysendaten enthält Tab. 6.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Verbindungen 3a–g: Man löst getrennt 0.5 mmol Nucleophil (aus NaH und Malonester-Derivat in THF) und 0.5 mmol Pt-Komplex **2a** oder **b** in jeweils 5 ml THF. Nun kühlte man beide Lösungen unter N_2 auf -78°C ab. Falls eine der beiden Komponenten ausfällt, müssen ca. 2 ml

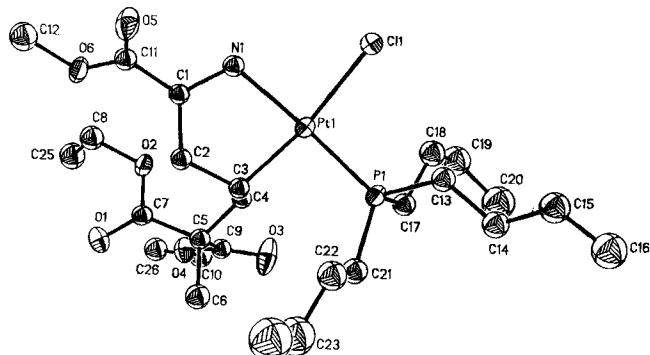


Abb. 1. Molekülstruktur von **3c** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

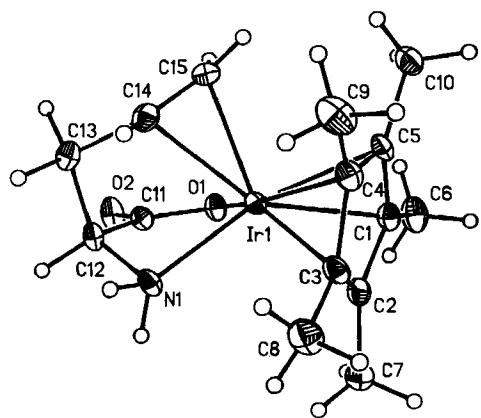


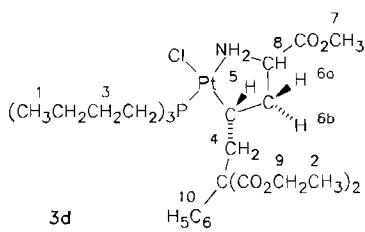
Abb. 2. Molekülstruktur von **6** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 6. Analysendaten von 1–3

Summenformel	Analyse (%)	Ber. Gef.	Ausb. %	Schmp. [°]
1 C ₁₈ H ₂₀ Cl ₂ NO ₂ Ppt (597.1)	C 36.19 C 35.71	H 6.41 H 6.71	N 2.37 N 2.33	74 01
2a C ₁₈ H ₂₀ BClF ₄ NO ₂ Ppt (646.1)	C 33.32 C 34.29	H 5.90 H 6.38	N 2.16 N 2.25	74 98–100
2b C ₁₂ H ₂₂ BClF ₄ NO ₂ Ppt (564.7)	C 25.53 C 25.87	H 4.64 H 4.77	N 2.48 N 2.51	70 105–108
2c C ₁₄ H ₂₀ BClF ₄ NO ₂ Ppt (592.7)	C 28.34 C 27.75	H 5.06 H 4.93	N 2.36 N 2.53	65 90–93
2d C ₂₀ H ₂₄ BClF ₄ NO ₂ Ppt (676.9)	C 35.48 C 34.82	H 6.25 H 6.21	N 2.07 N 2.16	73 88–91
2e C ₁₈ H ₂₀ BClF ₄ NO ₂ PPd (560.2)	C 38.60 C 37.27	H 6.84 H 6.88	N 2.50 N 2.63	50 90–93
3a C ₂₅ H ₄₀ ClNO ₆ Ppt (721.2)	C 41.64 C 41.89	H 6.85 H 7.21	N 1.94 N 1.98	55 80–85
3b C ₂₄ H ₄₂ ClNO ₆ Ppt (691.2)	C 41.71 C 40.98	H 6.85 H 6.90	N 2.03 N 2.19	70 92–97
3c C ₂₆ H ₄₂ ClNO ₆ Ppt (735.2)	C 42.48 C 41.65	H 6.99 H 7.10	N 1.91 N 1.53	66 95–100
3d C ₃₁ H ₅₀ ClNO ₆ Ppt (797.3)	C 46.70 C 45.88	H 6.70 H 6.87	N 1.76 N 1.27	73 85–90
3e C ₂₅ H ₄₅ ClNO ₆ Ppt (693.2)	C 39.86 C 39.77	H 6.54 H 6.70	N 2.02 N 1.78	75 108–115
3f C ₂₂ H ₄₂ ClN ₂ O ₄ Ppt (660.1)	C 40.03 C 41.77	H 6.41 H 7.40	N 4.24 N 3.99	60 01
3g C ₁₉ H ₃₇ ClNO ₆ Ppt (637.0)	C 35.82 C 35.45	H 5.85 H 6.14	N 2.20 N 2.39	68 100–105
3h C ₂₂ H ₄₈ ClN ₂ O ₄ Ppt (634.2)	C 41.67 C 42.34	H 7.63 H 7.45	N 4.42 N 4.21	21 01

DMEU (1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon) als Cosolvans zugesetzt werden. Man vereinigt beide Lösungen und erwärmt langsam auf Raumtemp. Ausgefallenes NaBF₄ wird abzentrifugiert. Zur Lösung werden jetzt jeweils 25 ml Ether und 25 ml Wasser gegeben, und es wird kurz gerührt. Die Etherphase wird erst mit Wasser gewaschen und anschließend mit MgSO₄ getrocknet. Nun wird der Ether i. Vak. entfernt und das verbleibende Öl in Pentan gerührt. Dabei fallen die meisten Verbindungen als farblose Pulver an.

¹H-NMR von 3d (CDCl₃): Es ist auffällig, daß die beiden Methylenprotonen-Signale im Fünfring stark getrennt bei δ = 2.2 und 2.9 erscheinen. Mit Hilfe eines zweidimensionalen COSY-Spektrums zeigte sich, daß nur das Wasserstoff-Atom 6a-H bei δ = 2.9 mit dem Wasserstoff-Atom 5-H koppelt. Da die Kopplungskonstante nach der Karplus-Gleichung bei einem Diederwinkel von 0° am größten ist, kann man annehmen, daß Proton 6a-H in cis-Stellung zum Proton 5-H am Fünfring sitzt. Daraus ergibt sich folgende Zuordnung: δ = 0.8 (s, 1-H), 1.1–1.3 (m, 2-H), 1.1–1.6 (m, 3-H), 1.5 (m, 4-H), 1.8 (m, 5-H), 2.2 (m, 6b-H), 2.9 (m, 6a-H), 3.7 (s, 7-H), 3.9 (m, 8-H), 4.2 (m, 9-H), 7.2–7.4 (m, 10-H).



α-[4,4-Bis(ethoxycarbonyl)-4-phenylbutyl]glycin-methylester-hydrochlorid (4): Durch eine Lösung von 392 mg (0.50 mmol) Komplex

3d in 7 ml Benzol wird 15 min HCl-Gas geleitet. Dabei verfärbt sich die Lösung gelblich. Es wird 3 h bei Raumtemp. gerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nun löst man den Rückstand wieder in MeOH auf, gibt 225 mg (5 mmol) KCN zu, erhitzt 1 h unter Rückfluß und trennt ungelöstes Salz ab. Die Lösung wird nun mit Ether extrahiert, und anschließend werden die vereinigten Extrakte mit MeOH/HCl versücht. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Aminosäureester-hydrochlorid noch mit Ether gewaschen. Ausb. 106 mg (52%), farblose Kristalle, Zers.-P. 93°C. — IR (Nujol/Hostafon): ν = 3400 cm⁻¹ (N—H), 1740 (ss, vC=O), 1600 (8N—H). — ¹³C-NMR (D₃COD): δ = 171.85, 170.72 (C=O), 138.23, 129.21, 129.12, 128.64 (C₆H₅), 69.75 (α-C), 62.77 (O—CH₂CH₃), 53.69 (C—C₆H₅), 53.58 (OCH₃), 36.37, 31.69, 21.61 (—[CH₂]₃—), 14.29 (CH₃).

C₁₉H₂₈ClNO₆ (401.9) Ber. C 56.78 H 7.02 N 3.49
Gef. C 57.00 H 7.69 N 3.53

(*D,L-C-Allylglycinato-N,O*)chloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) (6): 120 mg (0.25 mmol) (*D,L-C-Allylglycinato-N,O*)chloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) (5)⁷ werden in 7 ml Dichlormethan gelöst. Nun gibt man hierzu unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß 49 mg (0.25 mmol) Silbertetrafluoroborat und läßt 1 h röhren. Dann wird von ausgefallenem AgCl abzentrifugiert und die gelbe Lösung rasch in Ether getropft. Dabei fällt 6 als Rohprodukt aus. — ¹H-NMR (CDCl₃/[D₄]-MeOH): δ = 4.7 und 5.6 (br, =CH₂), 4.4 und 6.1 (br., =CH—), 3.6 (br., α-CH), 2.7 (br., CH₂), 1.68, 1.63, 1.75 [C₅(CH₃)₅, rel. Intensitäten 2:4:5]. — ¹³C-NMR (CDCl₃/[D₄]MeOH): δ = 97.91 und 98.46 [C₅(CH₃)₅, rel. Intensitäten 2:5], 8.32 und 8.27 [C₅(CH₃)₅, rel. Intensitäten 2:5]. Das Rohprodukt wird nun wieder in Ethanol gelöst und die Lösung mit Hexan überschichtet, wobei 6 langsam und vollständig auskristallisiert. Ausb. 105.6 mg (79%), gelbe Kristalle, Zers. 205–210°C. — ¹H-NMR (CDCl₃/[D₄]MeOH): δ = 4.8 (br, =CH₂), 4.4 (br, =CH—), 3.6 (br, α-C-H), 2.6 (br, CH₂), 1.54 [C₅(CH₃)₅]. — ¹³C-NMR: δ = 182.34 (C=O), 96.4, 96.27 [C₅(CH₃)₅, relative Intensitäten 5:4], 8.55 [C₅(CH₃)₅], 82.2, 82.5 (CH=), 69.1, 69.3 (CH₂=). — IR (Nujol/Hostafon): ν = 3260 cm⁻¹ (m, N—H), 1650 (ss, vC=O), 1590 (NH), 1050 (ss, BF₄).

C₁₅H₂₃BF₄IrNO₂ (528.4) Ber. C 34.10 H 4.39 N 2.65
Gef. C 34.58 H 4.65 N 2.69

Umsetzung von (*D,L-C-Allylglycinato-N,O*)chloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III) (7) mit AgBF₄ zu Verbindung 8: 200 mg (0.49 mmol) 7⁷ werden in 10 ml Dichlormethan gelöst. Nun gibt man 96 mg (0.49 mmol) AgBF₄ unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß hinzu. Nach 1 h zentrifugiert man ein gelbes Gemisch aus AgCl und Produkt ab. Das Produkt kann mit MeOH herausgelöst werden. Tropft man die Lösung in Ether, so fällt 8 aus. Ausb. 198 mg (77%), orangefarbenes Pulver, Zers. 180–185°C. — ¹H-NMR ([D₇]DMF): δ = 5.2 (br, =CH₂), 5.8 (br, =CH—), 3.3 (br, α-CH), 2.4 (m, CH₂), 1.87 und 1.74 [C₅(CH₃)₅, relative Intensitäten 36:100]. — ¹³C-NMR ([D₇]DMF): δ = 180.23 (C=O), 57.67 und 57.55 (α-C, relative Intensitäten 2:1), 38.25 und 38.15 (CH₂, relative Intensitäten 3/2), 118.34 und 116.55 (CH=, relative Int. 3:2), 135.46 und 133.73 (=CH₂, relative Int. 1:1), 94.7, 94.52, 94.39, 94.21, 94.10 [C₅(CH₃)₅], 8.36 und 8.58 [C₅(CH₃)₅, relative Int. 1:2]. — IR (Nujol/Hostafon): ν = 3280 cm⁻¹, 3320 (s, N—H), 1580 (ss, C=O), 1050 (br, ss, BF₄).

C₁₅H₂₃BF₄NO₂Rh·1/3 AgCl (522.0)
Ber. C 37.06 H 4.77 N 2.88
Gef. C 37.10 H 4.72 N 2.83

(Acetonitril) (*D,L-C-allylglycinato-N,O*)tricarbonylrhenium(I) (9): 0.30 mmol (160 mg) [(CH₃CN)₂Re(CO)₃]⁺PF₆⁻³⁰ werden in 7 ml Methanol suspendiert und dazu unter Rühren 0.3 mmol

Tab. 7. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] in 3c

Pt(1)-Cl(1)	242.6 (8)	Pt(1)-P(1)	222.5 (3)
Pt(1)-N(1)	211.4 (7)	Pt(1)-C(3)	208.5 (8)
Pt(1)-Cl(1)	242.6 (8)	P(1)-C(17)	183.4 (12)
P(1)-C(13)	182.6 (11)	C(1)-C(2)	152.0 (11)
P(1)-C(21)	182.9 (10)	C(2)-C(3)	154.5 (13)
N(1)-C(1)	147.1 (11)	C(4)-C(5)	157.0 (12)
C(1)-C(11)	151.6 (14)	C(11)-O(5)	121.1 (14)
C(3)-C(4)	153.8 (15)	O(6)-C(12)	145.6 (15)
C(5)-C(6)	154.9 (14)	C(5)-C(7)	153.2 (14)
C(11)-O(6)	131.0 (13)	C(7)-O(1)	122.2 (10)
Cl(1)-Pt(1)-P(1)	95.4 (1)	C(4)-C(5)-C(7)	112.3 (7)
P(1)-Pt(1)-N(1)	177.1 (2)	C(1)-C(11)-O(6)	112.3 (9)
P(1)-Pt(1)-C(3)	93.8 (8)	C(1)-C(11)-O(S)	122.4 (9)
P(1)-Pt(1)-C(13)	113.8 (8)	C(16)-C(5)-C(9)	107.7 (8)
Cl(1)-Pt(1)-N(1)	87.3 (2)	C(4)-C(5)-C(6)	110.9 (9)
Cl(1)-Pt(1)-C(3)	170.7 (3)	C(2)-C(3)-C(4)	114.7 (8)
N(1)-Pt(1)-C(3)	83.5 (3)	Pt(1)-C(3)-C(2)	105.4 (6)
Pt(1)-P(1)-C(17)	113.9 (4)	C(2)-C(1)-C(11)	113.5 (7)
Pt(1)-P(1)-C(21)	115.7 (4)	N(1)-C(1)-C(2)	108.1 (7)
C(17)-P(1)-C(21)	104.1 (5)	C(13)-C(14)-C(15)	112.9 (10)
Pt(1)-N(1)-C(1)	111.7 (5)	Pt(1)-C(3)-C(4)	107.9 (5)
N(1)-C(1)-C(11)	109.6 (8)	C(3)-C(4)-C(5)	119.4 (7)
C(1)-C(2)-C(3)	110.8 (7)	P(1)-C(17)-C(18)	115.0 (8)

(36 mg) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Unter Eiskühlung wird nun Ether zugetropft. Nach Abzentrifugieren von ausgefallenem KPF₆ wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand in Pentan gerührt. Nach Abkühlen auf -78°C verfestigt sich dieser und wird im Hochvak. getrocknet. Hellbraunes Pulver, Ausb. (74%), Schmp. 154°C . — ¹H-NMR (CD₃OD): $\delta = 4.5$ (m, b, C=CH), 5.0 (=CH₂), 2.4 (m, CH₂), 2.15 (s, CH₃). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3400\text{ cm}^{-1}$, 3320, 3210 w (NH₂), 2390 (CN), 2010 s, 1885 (ss, CO), 1630 (s, C=O).

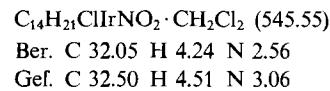
$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_5\text{Re}$ (425.4) Ber. C 28.23 H 2.61 N 6.59
Gef. C 29.15 H 3.48 N 6.39

Chloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(L-C-vinylglycinato-N,O)rhodium(III) · 0.5 CH₂Cl₂ (10a): 138 mg (1.0 mmol) L-C-Vinylglycin-hydrochlorid²⁶ und 238 mg (2.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat werden in 3 ml Methanol gelöst. 308 mg (0.5 mmol) Cp*ClRh(μ -Cl)₂RhClCp*³¹ werden in 7 ml Dichlormethan gelöst und rasch unter Rühren mit obiger Lösung vereinigt. Nach 0.5 h wird von ausgefallenem KCl abzentrifugiert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit Hexan überschichtet. Langsam kristallisiert das orangefarbene Produkt aus. Ausb. 165 mg (40%), Schmp. $170-175^{\circ}\text{C}$. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.1$ (m, =CH), 5.3–5.1 (m, =CH₂), 4.0 (br, α -CH), 1.71 und 1.69 (43:57, s, cp-CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 178.17$, 178.15 (C=O), 137.27, 136.31 (CH=), 117.8, 117.3 (=CH₂), 93.23, 93.17 (C₅Me₅), 59.80, 59.20 (α -CH), 9.21 (cp-CH₃). — IR (Nujol/Hostaflon): $\tilde{\nu} = 3200\text{ cm}^{-1}$, 3100 (br, NH₂), 1630 (s, C=O).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ClNO}\text{Rh} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (414.1)
Ber. C 42.05 H 5.35 N 3.38
Gef. C 42.49 H 5.53 N 4.19

Chloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(L-C-vinylglycinato-N,O)iridium(III) · CH₂Cl₂ (10b): Darstellung analog zu 10a. Ausb. 245 mg (45%), Schmp. $180-185^{\circ}\text{C}$. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.1$ (m, =CH), 5.4–5.2 (m, =CH₂), 3.7 (m, α -CH), 1.71, 1.69 (47:53, s, cp-CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 179.8$ (C=O), 98.0, 97.8

(C₅Me₅), 9.27, 9.56 (cp-CH₃). — IR (Nujol, Hostaflon): $\tilde{\nu} = 3200\text{ cm}^{-1}$, 3110 (br, NH₂), 1640 (ss, C=O).



*Kristallstrukturbestimmung von 3c*³²: 3c wurde aus Ether durch langsames Eindiffundieren von Hexan kristallisiert. Kristalldaten: Größe des Kristalls $0.4 \times 0.1 \times 0.1$ mm, C₂₆H₅₁ClNO₆PPt, $M = 735.19$ g/mol, Raumgruppe P $\bar{1}$, $a = 1152.7(6)$, $b = 1240.4(5)$, $c = 1253.2(7)$ pm, $\alpha = 104.10(4)$, $\beta = 98.93(4)$, $\gamma = 103.35(4)$, $V = 1.688(1)$ nm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.446\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}_{\alpha}) = 4.35\text{ mm}^{-1}$.

— Datensammlung und Auswertung: Nicolet-R3-Diffraktometer, Meßtemperatur 25°C , ω -Scan, 2 Θ -Bereich $4-50^{\circ}$, Scangeschwindigkeit $4-30^{\circ}/\text{min}$ (Minimum bei $I < 300$, Maximum bei $I > 4000$ counts/s), 9471 Reflexe gemessen, zu 5666 unabhängigen gemittelt, davon 4202 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], empirische Absorptionskorrektur anhand von 11 Messungen im ψ -Scan (min. relative Trans-

Tab. 8. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische Parameter (pm² · 10⁻¹) von 3c (* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U -Tensors)

	x	y	z	U
Pt(1)	497(1)	1342(1)	2297(1)	52(1)*
Cl(1)	-829(2)	-554(2)	1789(2)	73(1)*
P(1)	-428(2)	1972(2)	3797(2)	59(1)*
C(13)	-1153(9)	849(9)	4454(8)	68(3)
C(14)	-1842(10)	1237(10)	5469(10)	85(3)
C(15)	-2448(12)	263(11)	5953(11)	107(4)
C(16)	-3228(14)	631(14)	6903(13)	145(6)
C(17)	-1640(9)	2626(9)	3540(9)	69(3)
C(18)	-2660(10)	1832(10)	2784(10)	89(4)
C(19)	-3713(13)	2324(13)	2599(12)	124(5)
C(20)	-4314(16)	2747(15)	3619(14)	161(7)
C(21)	515(9)	3057(9)	4907(9)	76(3)
C(22)	1521(11)	2602(11)	5301(11)	96(4)
C(23)	2500(16)	3555(15)	5973(16)	163(7)
C(24)	3493(17)	2997(17)	6338(17)	189(8)
N(1)	1452(6)	810(6)	903(6)	56(2)
C(1)	2416(7)	1752(8)	736(7)	53(2)
C(2)	2838(8)	2570(8)	1855(7)	55(2)
C(3)	1768(7)	2881(8)	2498(8)	53(2)
C(4)	1190(7)	3710(7)	2074(7)	52(2)
C(5)	1940(8)	4954(8)	2131(8)	58(2)
C(6)	2551(10)	5534(10)	3295(9)	82(3)
C(7)	2886(8)	4974(8)	1271(8)	59(2)
O(1)	3932(6)	5490(7)	1465(7)	85(3)*
O(2)	2428(6)	4352(6)	292(5)	69(3)*
C(8)	3222(10)	4323(10)	-626(10)	83(3)
C(25)	3299(11)	5338(11)	-1072(11)	100(4)
C(9)	1065(9)	5648(8)	1914(8)	60(3)
O(3)	114(8)	5596(9)	2315(9)	129(6)*
O(4)	1497(6)	6342(6)	1293(6)	78(3)*
C(10)	705(10)	7018(10)	1001(10)	82(3)
C(26)	1308(11)	7606(11)	170(10)	95(4)
C(11)	3399(9)	1271(9)	135(8)	61(3)
O(5)	3536(7)	332(6)	138(8)	97(4)*
O(6)	4073(6)	1992(6)	-351(7)	86(3)*
C(12)	5030(11)	1597(11)	-969(11)	98(4)

Tab. 9. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] in 6

Ir(1)-O(1)	208.5(8)	Ir(1)-C(14)	223.5(13)
Ir(1)-C(1)	223.4(13)	O(1)-C(11)	130.0(10)
Ir(1)-C(15)	223.7(12)	N(1)-H(1A)	109.3(79)
O(2)-C(11)	121.7(10)	N(1)-C(12)	149.0(8)
N(1)-H(1B)	90.3(86)	C(11)-C(12)	152.2(8)
C(1)-C(2)	146.1(14)	C(12)-C(13)	153.0(10)
C(13)-C(14)	152.1(14)	C(13)-H(13B)	116.4(87)
C(14)-C(15)	139.1(15)	C(14)-H(14A)	135.8(88)
C(15)-H(15B)	87.3(90)	C(15)-H(15A)	120.7(80)
Ir(1)-N(1)	210.7(7)		
O(1)-Ir(1)-N(1)	75.7(3)	O(2)-C(11)-C(12)	121.7(7)
N(1)-Ir(1)-C(14)	75.0(4)	N(1)-C(12)-C(13)	105.8(5)
O(1)-Ir(1)-C(15)	80.1(4)	C(12)-C(13)-C(14)	109.9(7)
C(1)-Ir(1)-C(15)	114.5(4)	Ir(1)-C(14)-H(14A)	102.5(35)
Ir(1)-O(1)-C(11)	114.5(6)	C(13)-C(14)-C(15)	123.5(10)
Ir(1)-N(1)-C(12)	102.9(4)	Ir(1)-C(15)-C(14)	71.8(7)
O(1)-C(11)-C(12)	114.1(6)	C(14)-C(15)-H(15B)	127.9(64)
N(1)-C(12)-C(11)	106.0(4)	Ir(1)-C(14)-C(15)	72.0(6)
C(11)-C(12)-C(13)	109.9(5)	H(14A)-C(14)-C(15)	138.2(36)
Ir(1)-C(14)-C(13)	108.6(7)	Ir(1)-C(15)-H(15A)	110.3(36)
N(1)-Ir(1)-C(15)	106.2(4)	Ir(1)-C(15)-H(15B)	108.7(66)
C(14)-Ir(1)-C(15)	36.2(4)	H(15A)-C(15)-H(15B)	97.8(75)
O(1)-C(11)-O(2)	124.2(8)		

Tab. 10. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische Parameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] von 6. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Ir(1)	9996	8409(1)	8	29(1)
O(1)	10386(3)	9394(3)	-1405(3)	37(1)
O(2)	11613(3)	10581(4)	-1964(3)	54(2)
N(1)	10679(4)	9819(4)	780(4)	38(1)
C(1)	8396(7)	7928(8)	-699(7)	38(2)
C(2)	8330(5)	8650(5)	315(6)	42(2)
C(3)	8815(5)	8086(5)	1314(5)	40(2)
C(4)	9232(6)	7071(5)	907(5)	42(2)
C(5)	8964(5)	6977(5)	-347(5)	39(2)
C(6)	7984(6)	8179(6)	-1892(6)	63(3)
C(7)	7745(6)	9710(7)	369(8)	64(3)
C(8)	8837(7)	8489(6)	2541(6)	63(3)
C(9)	9764(7)	6202(6)	1661(6)	67(3)
C(10)	9175(6)	6026(6)	-1123(6)	59(3)
C(11)	11196(5)	10034(5)	-1214(5)	36(2)
C(12)	11616(5)	10026(5)	44(5)	38(2)
C(13)	12353(5)	9044(6)	242(6)	48(2)
C(14)	11709(7)	7991(9)	287(8)	44(3)
C(15)	11338(6)	7436(7)	-701(8)	57(3)
B(1)	5301(7)	7787(7)	545(7)	53(3)
F(1)	4609(5)	6942(4)	478(6)	100(3)
F(2)	6176(5)	7484(6)	1216(6)	137(3)
F(3)	4906(8)	8620(5)	957(14)	222(8)
F(4)	5705(9)	7929(14)	-464(9)	230(7)

mission 0.277). — Strukturanalyse und Verfeinerung: Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson- und Fourier-Recycling, 190 Parameter verfeinert, H-Atome geometrisch positioniert, $R = 0.0513$, $R_w = 0.0501$ [$w = 1/(\sigma^2(F) + 0.00005 \cdot F^2)$], maximale Restelektronendichte $0.81 \times 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$. Weitere Daten: Tab. 7 und 8.

Kristallstrukturbestimmung von 6³²: 6 wurde aus Ethanol durch langsames Eindiffundieren von Hexan kristallisiert. Kristalldaten: $[\text{IrO}_2\text{NC}_{15}\text{H}_{23}]^+\text{BF}_4^-$, $M = 528.4 \text{ g/mol}$, monoklin, Raumgruppe Cc (Nr. 9), $a = 1261.8(3)$, $b = 1219.5(4)$, $c = 1145.5(3) \text{ pm}$, $\beta = 91.44(2)^\circ$, $V = 1.7621 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\mu = 75.9 \text{ cm}^{-1}$, $Q_{\text{ber.}} = 1.992 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. — Datensammlung an einem $27 \times 30 \times 53 \text{ mm}$ großen Kristall (Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Meßtemperatur 25°C , ω -Scan, $4^\circ < 2\Theta < 46^\circ$, Scan-Breite $0.90 + 0.349 \tan \Theta, \pm h, \pm k, \pm l$, 2584 Reflexe gemessen, 2451 unabhängig, 2439 mit $I > 2\sigma(I)$, max. Meßzeit 60 s, empirische Absorptionskorrektur (minimale/maximale Transmission 0.709/0.995). — Lösung: SHELXS-86, Verfeinerung: SHELXTL-PLUS, alle Nichtwasserstoffatome

I. Zahn, K. Polborn, B. Wagner, W. Beck

anisotrop, alle H-Atome des Aminosäurerestes in der Differenz-Fourier-Analyse gefunden und „reitend“ verfeinert (U fixiert auf 0.08), alle H-Atome des Cp^* -Ringes in berechneten Positionen „reitend“, $U = 0.08$ fixiert. 215 Parameter, $R = 0.0146$, $R_w = 0.0136$, $w = 1/\sigma^2(F)$, max. Restelektronendichte $0.82 - 0.91 \times 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$. Das Enantiomer mit $S_{\text{Ir}}, R_{\alpha\text{C}}S_{\gamma\text{C}}$ -Konfiguration kann auf Grund der Werte $R = 0.0356$ und $R_w = 0.0480$ ausgeschlossen werden. Weitere Daten: Tab. 9 und 10.

CAS-Registry-Nummern

- 1: 132204-70-7 / **2a** (Isomer 1): 132204-72-9 / **2a** (Isomer 2): 132295-61-5 / **2b** (Isomer 1): 132204-74-1 / **2b** (Isomer 2): 132295-63-7 / **2c** (Isomer 1): 132204-76-3 / **2c** (Isomer 2): 132295-65-9 / **2d** (Isomer 1): 132204-78-5 / **2d** (Isomer 2): 132338-96-6 / **2e** (Isomer 1): 132232-92-9 / **2e** (Isomer 2): 132338-98-8 / **3a**: 132204-79-6 / **3b** (Isomer 1): 132228-99-9 / **3b** (Isomer 2): 132204-80-9 / **3c**: 132204-81-0 / **3d**: 132204-82-1 / **3e**: 132204-83-2 / **3f** (Isomer 1): 132204-84-3 / **3f** (Isomer 2): 132295-66-0 / **3f** (Isomer 3): 132295-67-1 / **3f** (Isomer 4): 132295-68-2 / **3g**: 132204-85-4 / **3h**: 132232-93-0 / **4**: 132204-69-4 / **5a**: 131487-77-9 / **5b**: 131428-98-3 / **6**: 132204-87-6 / **7** (Isomer 1): 131487-76-8 / **7** (Isomer 2): 131428-97-2 / **8**: 132232-95-2 / **9**: 132204-88-7 / **10a** (Isomer 1): 132204-89-8 / **10a** (Isomer 2): 132295-69-3 / **10b** (Isomer 1): 132204-90-1 / **10b** (Isomer 2): 132339-00-5 / $\text{H}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$: 105-53-3 / $\text{H}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})(\text{CO})\text{CH}_3$: 141-97-9 / $\text{H}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$: 609-08-5 / $\text{PhCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$: 83-13-6 / $\text{H}_2\text{C}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$: 105-34-0 / HNEt_2 : 109-89-7 / $\text{H}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$: 108-59-8 / $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{PnBu})_2$: 15670-38-9 / $[(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Re}(\text{CO})_3]^+\text{PF}_6^-$: 66610-18-2 / $\text{Cp}^*\text{ClRh}(\mu-\text{Cl})_2\text{RhClCp}^*$: 12354-85-7 / DL-Allylglycin-methylester-hydrochlorid: 115289-55-9 / DL-Allylglycin-ethylester: 132204-68-3 / L-C-Vinylglycin-hydrochlorid: 75266-38-5

¹⁾ In memoriam Professor Josef Goubeau.
LVII. Mitteilung: Th. Pill, W. Beck, *Chem. Ber.* **124** (1991) 713.
²⁾ Röntgenstrukturanalyse.

³⁾ R. Krämer, K. Polborn, H. Wanek, I. Zahn, W. Beck, *Chem. Ber.* **123** (1990) 767, und dort zitierte Literatur.
⁴⁾ Neuere Literatur: ^{a)} N. V. Podbereckskaya, V. A. Maksakov, V. A. Ershova, S. P. Zubov, *Sov. J. Coord. Chem.* **13** (1987) 461; V. A. Maksakov, V. A. Ershova, V. P. Kirin, J. F. Golovanceva, A. Ya. Mikhailova, A. P. Klyagina, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **299** (1988) 1142; G. Süss-Fink, T. Zenke, H. Heitz, M. A. Pellinghelli, A. Tripicchione, *J. Organomet. Chem.* **379** (1989) 311; R. M. Moriarty, Y. Y. Ku, U. S. Gill, *ibid.* **362** (1989) 187; W. S. Sheldrick, S. Heeb, *ibid.* **377** (1989) 357; *Inorg. Chim. Acta* **168** (1990) 93; W. S. Sheldrick, R. Exner, *ibid.* **166** (1989) 213; *J. Organomet. Chem.* **386** (1990) 375. — ^{b)} D. Carmona, A. Mendoza, F. J. Lahoz, L. A. Oro, M. Pilar, E. San Jose, *J. Organomet. Chem.* **396** (1990) C17.

- 5) W. Petri, H. J. Meder, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **191** (1980) 73.
- 6) N. Steiner, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1759; H. Wanek, U. Nagel, W. Beck, *ibid.* **121** (1988) 1021.
- 7) I. Zahn, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **394** (1990) 601.
- 8) St. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, *Tetrahedron* **34** (1978) 3047; *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Erg.-Werk, Bd. 13b, S. 755, Thieme, Stuttgart 1974.
- 9) Reviews: P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **200** (1980) 207; L. A. P. Kane-Maguire, E. D. Honig, D. A. Sweigart, *Chem. Rev.* **84** (1984) 525; R. C. Bush, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2735; J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley 1987; L. S. Hegedus in *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond* (F. R. Hartley, S. Patai, Eds.), Bd. 2, Wiley Interscience, New York 1985; J.-E. Bäckvall, J. L. Davidson, St. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, J. A. S. Howell, P. Powell in *Reactions of Coordinated Ligands* (P. S. Braterman, Ed.), Bd. 1, Plenum Press, New York 1986.
- 10) P. Lennon, A. M. Rosan, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 846.
- 11) R. Palumbo, A. De Renzi, A. Panunzi, G. Paiaro, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 3874.
- 12) H. Takahashi, J. Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 2387.

- ¹³⁾ R. A. Holton, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8083.
¹⁴⁾ R. A. Holton, R. A. Kjonaas, *J. Organomet. Chem.* **142** (1977) C15.
¹⁵⁾ R. A. Holton, R. G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4175; R. A. Holton, R. A. Kjonaas, *ibid.* **99** (1977) 4177.
¹⁶⁾ R. N. Haszeldine, R. J. Lunt, R. V. Parish, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3705.
¹⁷⁾ J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2787.
¹⁸⁾ ^{18a)} S. Shinoda, Y. Sudo, Y. Yamaguchi, T. Iwayanagi, Y. Saito, *J. Organomet. Chem.* **121** (1976) 93. Vgl. auch L. E. Erickson, D. C. Brower, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 838. — ^{18b)} D. Schmidt, E. Gil-Av, *J. Organomet. Chem.* **307** (1986) 377.
¹⁹⁾ J. S. Hallock, A. S. Galiano-Roth, D. B. Collum, *Organometallics* **7** (1988) 2486.
²⁰⁾ I. Zahn, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **122** (1989) 253.
²¹⁾ H. J. Meder, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1247.
²²⁾ S. T. Clow, C. A. MacAuliffe, *Progr. Inorg. Chem.* **19** (1975) 51.
²³⁾ W. S. Sheldrick, R. Exner, *Inorg. Chim. Acta* **166** (1989) 213.
²⁴⁾ W. Beck, C. Schmidt, R. Wienold, M. Steimann, B. Wagner, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1529.
²⁵⁾ D. Seebach, V. Prelog, *Angew. Chem.* **94** (1982) 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 654.
²⁶⁾ A. Afzali-Ardakani, H. Rapopat, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 4817.
²⁷⁾ P. Friis, P. Helboe, P. O. Larsen, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **28** (1974) 317; J. E. Baldwin, S. B. Haber, C. Hoskins, L. I. Kruse, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 1239; K. B. Sharpless, M. W. Young, R. F. Lauer, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1979.
²⁸⁾ G. Dardenne, J. Casimir, M. Marlier, P. O. Larsen, *Phytochemistry* **13** (1974) 1897.
²⁹⁾ M. Flavin, C. Slaughter, *J. Biol. Chem.* **235** (1960) 1112; B. I. Posner, M. Flavin, *ibid.* **247** (1972) 6402; B. W. Metcalf, K. Jund, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3689.
³⁰⁾ P. V. Petrovskii, A. Zh. Zhakaeva, *J. Organomet. Chem.* **148** (1978) 63.
³¹⁾ J. W. Kang, K. Moseley, P. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5970; B. L. Booth, R. N. Haszeldine, M. Hill, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1299; W. P. Fehlhammer, W. Herrmann, K. Öfele in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Ed.), Bd. 3, S. 1961, 1963, F. Enke, Stuttgart 1961.
³²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55120, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[376/90]