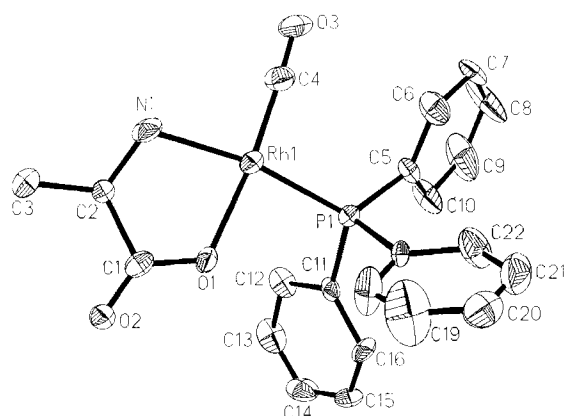


ner mit H_2 (1 bar) gesättigten CD_2Cl_2 -Lösung von **1** bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Hydridkomplexe sollten selbst in geringen Mengen durch Signale im Hochfeldbereich detektierbar sein. Der Zusatz von H_2 führt aber weder bei Raumtemperatur noch bei -80°C zu einer Veränderung des Spektrums.

Röntgenstrukturanalysen von **1** und **2**

Für die Strukturanalyse geeignete Kristalle von **1** wurden durch Übersichten einer Dichlormethan-Lösung mit Pentan erhalten. Die Elementarzelle ist mit vier unabhängigen Molekülen besetzt. Das Rhodium-Atom ist quadratisch-planar von einem Carbonyl-, einem Phosphan- und einem η^2 -L-Alaninat-Liganden umgeben (Abb. 1). Die anionische Carboxylatgruppe (σ -Donor) steht dabei *trans* zu dem Carbonyl-Liganden (π -Akzeptor).

Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [$^\circ$]: Rh–C4 176(2), Rh–N1 211.2(11), Rh–O1 203.8(11), Rh–P1 227.2(5); C4–Rh–O1 175.5(8), C4–Rh–P1 92.6(7), O1–Rh–N1 80.1(5), C4–Rh–N1 96.2(7)



Der *N,O*-Chelat-Fünfring ist nicht planar: Die Kohlenstoff-Atome C1 und C2 liegen etwas über der von N1, O1, P1 und C4 gebildeten Ebene. Die Phenylringe der Triphenylphosphan-Liganden sind teilweise fehlgeordnet. Die Positionen der das Rhodium-Atom umgebenden Atome O1, N1, C4 und P1 sind jedoch vergleichsweise gut definiert. Wegen des kleinen „Bißwinkels“ des α -Aminocarboxylat-Liganden beträgt der O1–Rh–N1-Winkel lediglich $80.1(5)^\circ$. Die Winkelsumme um das Rhodium-Atom beträgt 359.9° , der Rh–N-Abstand 211.2(11) pm und der Rh–O-Abstand 203.8(11) pm. Vergleichbare Bindungslängen und -winkel wurden für $(\text{OC})_2\text{Rh}(\text{aziridin-2-carboxylat})$ beobachtet^[8f]. Im Kristall sind die einzelnen Rh(I)-Komplexe über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden (Abb. 2). Dabei bilden die Amin-Protonen der L-Alaninat-Liganden H-Brücken zu O-Atomen benachbarter Carboxylatgruppen. Die N–O-Abstände liegen mit 288–293 pm in dem für N–H–O-Brücken typischen Bereich^[15]. Dies führt zu einer interessanten Überstruktur im Kristall: Man findet zwei parallele, lineare Ketten entlang der kristallographischen *a*-Achse mit zusätzlichen Querverknüpfungen. Alle Triphenylphosphangruppen sind in der Peripherie dieses Doppelstrangs plaziert und verhindern eine dreidimensionale Verknüpfung.

Von dem Phenylalaninat-Komplex **2** konnten ebenfalls Kristalle erhalten werden (durch Übersichten einer Dichlormethan-Lösung mit Pentan). In der Elementarzelle sind zwei unabhängige Moleküle vorhanden. Die Koordination um das Rhodium-Atom ist annähernd quadratisch-planar (Abb. 3).

Auch bei **2** findet man intermolekulare H-Brückenbindungen zwischen Amin- und Carboxylatgruppen. Die Struktur im Kristall

Abb. 2. Intermolekulare H-Brückenbindungen zwischen den L-Alaninato-Rh(I)-Komplexen im Kristall. Die Arylgruppen der PPh_3 -Liganden sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Bindungsabstände [pm] der über H-Brücken verbundenen N- und O-Atome: N4–O5 293, O11–N2 288, O5–N1 293, O8–N1 290, N3–O2 289

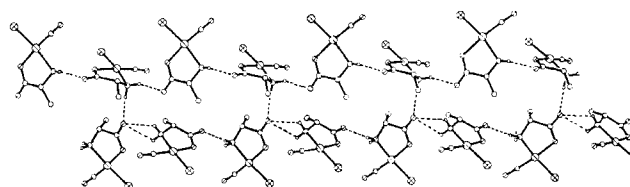
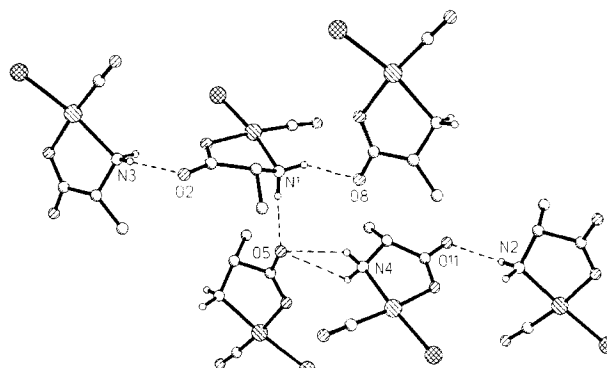
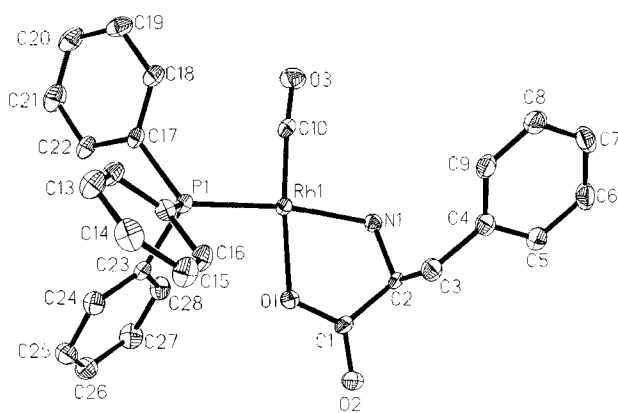
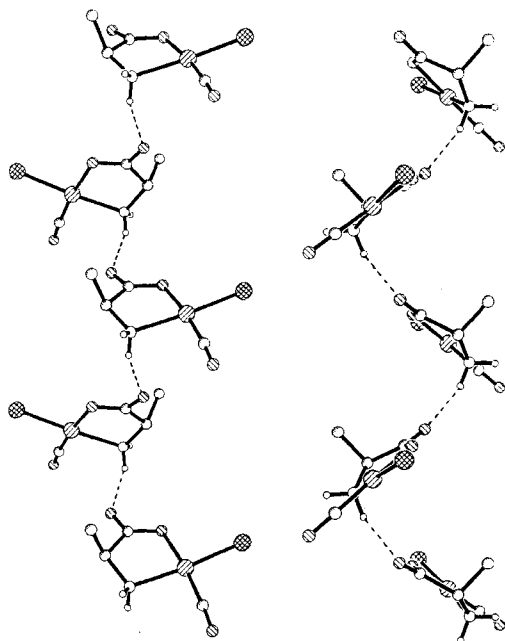


Abb. 3. Struktur von **2** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [$^\circ$]: Rh–C10 178.7(7), Rh–N1 211.5(4), Rh–O1 205.5(4), Rh–P1 225.2(2); C10–Rh–O1 173.7(2), O1–Rh–N1 80.0(2), C10–Rh–N1 93.8(2), C10–Rh–P1 94.7(2)



(Abb. 4) ist hier jedoch vergleichsweise einfach: Man beobachtet eine wellenförmige, unverzweigte Kette entlang der kristallographischen *b*-Achse. Dabei ist ein Molekül über zwei H-Brücken mit zwei weiteren Komplexen verknüpft. Der Abstand des N-Atoms zu dem benachbarten Carboxylat-O-Atom beträgt 285 pm. Eine Ausbildung von Doppelsträngen analog zu **1** ist wegen des erhöhten sterischen Anspruchs der Benzyl-Seitenkette – verglichen mit den Methyl-Seitenketten bei **1** – nicht möglich. Auch bei den Komplexen $[(\text{OC})_4\text{WNH}(\text{R})\text{CH}_2\text{COO}]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) sind nach Arbeiten von Darensbourg im Kristall die Anionen über H-Brücken zu einer eindimensionalen Kette verbunden^[16].

Abb. 4. Intermolekulare H-Brückenbindungen zwischen den L-Phenylalaninato-Rh(I)-Komplexen im Kristall. Die Aryl-Gruppen der PPh₃-Liganden sowie die Benzylgruppen sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (Doktoranden-Stipendium an K. S.) gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet, gereinigt und unter Argon aufbewahrt. Der Ausgangskomplex Rh(Cl)(CO)(PPh₃)₂ wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert^[17]. Die NaOMe-Lösung wurde durch Auflösen von Natrium in Methanol erhalten und deren Konzentration durch Titration bestimmt. – NMR: Jeol EX-400. – IR: Perkin-Elmer 841 und Nicolet 520 FT.

$[(Ph_3P)(OC)RhNH_2CH(CH_3)CO_2]$ (**1**): 138 mg (0.20 mmol) RhCl(CO)(PPh₃)₂ und 78 mg (0.40 mmol) AgBF₄ in 7 ml Acetonitril werden 2 h im Dunkeln gerührt. Die gelbe Lösung wird durch Zentrifugieren vom entstandenen Niederschlag befreit und zu einer Lösung von 19 mg (0.21 mmol) L-Alanin und 0.21 mmol NaOMe in Methanol gegeben. Dann wird weitere 3.5 h unter Lichtausschluss gerührt, zentrifugiert und die Lösung i. Vak. bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in 2 ml Acetonitril aufgenommen und die Lösung 72 h bei –30 °C aufbewahrt. Der gebildete Niederschlag wird isoliert und aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Gelbe Kristalle. Ausb. 35 mg (36%), Schmp. ab 215 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3235 m (NH), 3141 m (NH), 1972 vs (CO), 1631 vs (CO₂). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.53 (d, ³J = 7 Hz, 3H, CH₃), 2.93 (m, 1H, NH₂), 3.64 (m, 2H, NH₂ u. CH), 7.36–7.68 (m, 15H, PPh₃). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.57 (CH₃), 52.01 (CH), 128.45 (d, ³J_{PC} = 11 Hz, Ph), 130.55 (d, ⁴J_{PC} = 2 Hz, Ph), 132.38 (d, ¹J_{PC} = 50 Hz, Ph), 134.16 (d, ²J_{PC} = 12 Hz, Ph), 182.54 (CO₂). – ³¹P-NMR (109.4 MHz, CH₂Cl₂): δ = 42.07 (d, ¹J_{RhP} = 165 Hz). – C₂₂H₂₁NO₃PRh (481.3): ber. C 54.90, H 4.40, N 2.91; gef. C 54.57, H 4.42, N 2.90.

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen von **1** und **2**^[18]

	1	2
Summenformel	C ₂₂ H ₂₁ NO ₃ PRh	C ₂₈ H ₂₅ NO ₃ PRh
Molmasse [g mol ⁻¹]	481.28	557.37
Kristallgröße [mm]	0.55 0.23 0.15	0.5 0.5 0.3
a [Å]	11.027(3)	9.989(3)
b [Å]	19.921(7)	8.9970(10)
c [Å]	19.985(6)	28.464(5)
β [°]	93.22(2)	90.06(2)
V [Å ³]	4383.2(24)	2558.1(9)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)	P2(1)
Z	8	4
Dichte _{ber.} [g cm ⁻³]	1.459	1.447
Diffraktometer	Syntex R3	Syntex R3
μ [mm ⁻¹]	0.873	0.759
F(000)	1952	1136
T [K]	293(2)	293(2)
Meßbereich [°]	4.08 ≤ 2 θ ≤ 43.08	5.72 ≤ 2 θ ≤ 45.10
Meßverfahren	ω -scan	ω -scan
h, k, l	-11 → 11, 0 → 20, -20 → 20	-10 → 0, -9 → 9, -30 → 30
gemessene Reflexe	10440	7193
unabhängige Reflexe	5225	6740
beobachtete Reflexe	3845	6442
Verfeinerung	SHELXL (Sheldrick 1993)	SHELXL (Sheldrick 1993)
Parameter	922	613
min/max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-0.378/0.564	-0.738/0.697
R	0.0486	0.0353
wR2	0.0886	0.0928
Gewichtsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0291P)^2$ + 1.4262P mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0500P)^2$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$[(Ph_3P)(OC)RhNH_2CH(CH_2Ph)CO_2]$ (**2**): 104 mg (0.15 mmol) RhCl(CO)(PPh₃)₂ und 58 mg (0.30 mmol) AgBF₄ in 7 ml Acetonitril werden 2 h bei Raumtemp. im Dunkeln gerührt. Die gelbe Lösung wird durch Zentrifugieren vom entstandenen Niederschlag befreit und zu einer Lösung von 25 mg (0.15 mmol) Phenylalanin und 0.15 mmol NaOMe in 1 ml Methanol gegeben. Dann wird weitere 2 h unter Lichtausschluss gerührt, die Lösung i. Vak. auf 4 ml eingengt und 48 h bei –30 °C aufbewahrt. Der gebildete Niederschlag wird isoliert und aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Gelbe Kristalle. Ausb. 47 mg (52%), Schmp. ab 191 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3303 cm⁻¹ m (NH), 3223 w (NH), 1969 vs (CO), 1626 s (CO₂). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.86 (m, 1H, NH), 3.06 (dd, ²J = 14, ³J = 11 Hz, 1H, CH₂), 3.28 (m, 1H, NH), 3.53 (dd, ²J = 14, ³J = 3 Hz, 1H, CH₂), 3.82 (m, 1H, NH), 7.29–7.65 (m, 15H, PPh₃). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 40.70 (CH₂), 57.58 (CH), 127.39–136.77 (m, PPh₃ u. Ph), 181.11 (CO₂), CO; nicht beobachtet. – ³¹P-NMR (109.4 MHz, CH₂Cl₂): δ = 41.68 (d, ¹J_{RhP} = 167 Hz). – C₂₈H₂₅NO₃PRh · 1/2 CH₂Cl₂ (599.9): ber. C 57.07, H 4.36, N 2.34; gef. C 56.78, H 4.58, N 2.58.

[1] K. Severin, S. Mihan, W. Beck, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1117–1125, voranstehend.

[2] Röntgenstrukturanalyse.

[3] [3a] H. Brunner, B. Reiter, G. Riepl, *Chem. Ber.* **1984**, *117*,

- 1330–1354. — ^[3b] L. Marko, Z. Nagy-Magos, P. Kvintovics, *Abstracts IX. Int. Conference on Organomet. Chem.*, Dijon, **1979**. — ^[3c] P. Kvintovics, B. R. James, B. Heil, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1810–1811. — ^[3d] K. Severin, K. Sünkel, W. Beck, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 615–620. — ^[3e] K. Severin, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1995**, *50*, 275–279.
- [4] ^[4a] T. M. Klapötke, H. Köpf, I. C. Tornieporth-Oetting, P. S. White, *Organometallics* **1994**, *13*, 3628–3683. — ^[4b] T. M. Klapötke, H. Köpf, I. C. Tornieporth-Oetting, P. S. White, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1587–1589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1518. — ^[4c] I. C. Tornieporth-Oetting, P. S. White, *Organometallics* **1995**, *14*, 1632–1636.
- [5] ^[5a] G. Jaouen, A. Vessieres, I. S. Butler, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 361–369, und dort zitierte Literatur. — ^[5b] A. J. Gleichmann, J. M. Wolff, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1549–1554.
- [6] ^[6a] W. Beck, R. Krämer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1492–1495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1467–1469. — ^[6b] M. Maurus, Dissertation, Universität München, **1994**.
- [7] ^[7a] R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 767–778. — ^[7b] D. Carmona, A. Mendoza, F. J. Lahoz, L. A. Oro, M. P. Lamata, E. San Jose, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, C17–C21. — ^[7c] R. Krämer, M. Maurus, R. Bergs, K. Polborn, K. Sünkel, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1969–1980. — ^[7d] E. Schuhmann, C. Robl, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1994**, *49*, 1569–1579.
- [8] ^[8a] D. Dowerah, M. M. Singh, *Transition Met. Chem.* **1976**, *1*, 294–295. — ^[8b] Z. Nagy-Magos, P. Kvintovics, L. Markó, *Transition Met. Chem.* **1980**, *5*, 186–188. — ^[8c] D. Dowerah, M. M. Singh, *J. Chem. Research (S)* **1979**, 38; *J. Chem. Research (M)* **1979**, 0258–0272. — ^[8d] D. Dowerah, M. M. Singh, *J. Indian Chem. Soc.* **1980**, 368–371. — ^[8e] K. Sharma, V. S. Darshane, P. T. Manoharah, S. Bhaduri, *Chem. Sci.* **1992**, *104*, 535–542. — ^[8f] Th. Hauck, K. Sünkel, W. Beck, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 391–396.
- [9] ^[9a] L. Vaska, J. Peone, Jr., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 418–419. — ^[9b] L. Vaska, J. Peone, Jr., *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 65–67; R. Schlodder, S. Vogler, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1972**, *27*, 463–465.
- [10] ^[10a] J. Peone, Jr., L. Vaska, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 497–498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 511. — ^[10b] J. Peone, Jr., B. R. Flynn, L. Vaska, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 71–73.
- [11] Silberhalogenide bilden mit Phosphanen Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Ag}(\text{PR}_3)_n\text{X}]_n$. Einen Überblick gibt R. J. Lancashire in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Ed.: G. Wilkinson), Pergamon Press, **1987**, Bd. 5, S. 798.
- [12] Für $\text{Ir}(\text{O}_2\text{CCHPhNH}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ beobachtet man im IR-Spektrum eine $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1953 und eine $\nu(\text{COO})_{\text{as}}$ -Bande bei 1647 cm^{-1} . Läßt man den Feststoff (!) an Luft stehen, so findet man bereits nach wenigen Stunden eine zusätzliche $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 2017 cm^{-1} . Vermutlich erfolgt hierbei eine oxidative Addition von O_2 .
- [13] J. P. Collman, L. S. Hege, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1987**, S. 279ff.
- [14] Bedingt durch eine günstige Spin-Verteilung erhält man bei der Verwendung von para-Wasserstoff verstärkte Hydridsignale: S. B. Duckett, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5292–5293.
- [15] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1988**, S. 63ff.
- [16] D. J. Darensbourg, E. V. Atnip, K. K. Klausmeyer, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5230–5237.
- [17] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1968**, *11*, 99–101.
- [18] Die Phenylgruppen von **1** sind stark fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 59042, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[95085]