

18. Nov. 93

Inhalt

Contents

**A**

**Teil A: Anorganische und elementorganische Chemie / Part A: Inorganic and Organometallic Chemistry**

- |  |      |   |   |
|--|------|---|---|
| Gleiter, R., Hyla-Kryspin, I., Schmidt, H., Steudel*, R.                 | 2363 | Die Photoelektronen-Spektren von Dimethoxysulfan und Dimethoxydisulfan  | ▶ The Photoelectron Spectra of Dimethoxy-sulfane and Dimethoxydisulfane   |
| Schrauzer*, G. N., Chadha, R. K., Zhang, C., Reddy, H. K.                | 2367 | Octa-, Hexa- und Tetrakoordination in Zinn(IV)-Derivaten von <i>cis</i> - $\beta$ -(Methylthio)stilben- $\alpha$ -thiol   | ▶ Octa-, Hexa-, and Tetracoordination in Tin(IV) Derivates of <i>cis</i> - $\beta$ -(Methylthio)stilbene- $\alpha$ -thiol   |
| Fischer*, H., Troll, C.  | 2373 | ▶ Verknüpfung von Cyanamiden mit einem Carbinliganden – Bildung von $\eta^2$ -( <i>C,N</i> )-Imidazolium- und Ansa-Carben-Komplexen   | ▶ Coupling of Cyanamides with a Carbyne Ligand – Formation of $\eta^2$ -( <i>C,N</i> )-Imidazolium Complexes and Ansa-Carbene Complexes   |
| Krill, J., Shevchenko, I. V., Fischer, A., Jones, P. G., Schmutzler*, R. | 2379 | ▶ Bis[(di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)methyl]methylphosphan   | ▶ Bis[(di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)methyl]methylphosphane  |
| Veith*, M., Woll, K. L.  | 2383 | ▶ Strukturell unterschiedliche Metallamide (Li, Cu, Ag, Cd) mit dem Chelatliganden [ <i>t</i> Bu – N – SiMe <sub>2</sub> – O – C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> – O – SiMe <sub>2</sub> – N – <i>t</i> Bu] <sup>2-</sup>               | ▶ Structurally Different Metal Amides (Li, Cu, Ag, Cd) with the Chelating Ligand [ <i>t</i> Bu – N – SiMe <sub>2</sub> – O – C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> – O – SiMe <sub>2</sub> – N – <i>t</i> Bu] <sup>2-</sup> |
| Schmidbaur*, H., Manhart, S., Schier, A.                                 | 2389 | Neue Organophosphor-Liganden: 1,1,4,4-Tetrakis(diphenylphosphanyl)butatrien und sein Tetrasulfid  | ▶ New Organophosphorus Ligands: 1,1,4,4-Tetrakis(diphenylphosphanyl)butatriene and Its Tetrasulfide   |
| Steinborn*, D., Nünthel, R., Sieler, J., Kempe, R.                       | 2393 | ▶ Zur Synthese und Charakterisierung von Platincyclobutadien-Komplexen durch Reduktion von Hexachloroplatinsäure  | ▶ Synthesis and Characterization of Platinumcyclobutadiene Complexes by the Reduction of Hexachloroplatinic Acid  |
| Geletneky, C., Försterling, F.-H., Bock, W., Berger*, S.                 | 2397 | Ein dynamisches Gleichgewicht bei Oxaphosphetanen   | ▶ A Dynamic Equilibrium of Oxaphosphetanes  |
| Plenio*, H., El-Desoky, H., Heinze, J.                                   | 2403 | Einfache Synthese von Ferrocen-Biskronenethern und Ferrocen-Cryptanden: NMR-Studien zur Komplexierung und das Redox-geschaltete Binden von H <sup>+</sup> und Na <sup>+</sup>   | ▶ Facile Synthesis of Ferrocene Biscrown Ethers and Ferrocene Cryptands: NMR Complexation Studies and the Redox-Switched Bonding of H <sup>+</sup> and Na <sup>+</sup>  |
| Grützmacher*, H., Pritzkow, H.   | 2409 | ▶ Oxidation von Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]stannandiyl mit Triplett- und komplex gebundenem Disauerstoff  | ▶ Oxidation of Bis[2,4,6-tris(trifluoromethyl)phenyl]stannandiyl by Triplet and Complex-Bound Dioxygen  |
| Kraft, T., Jansen*, M.   | 2415 | ▶ Zur Existenz des Hexahydroxoperiodonium-Ions – Kristallzüchtung und Strukturanalyse von $\alpha$ - und $\beta$ -H <sub>6</sub> IO <sub>6</sub> HSO <sub>4</sub>   | ▶ On the Existence of the Hexahydroxiodine(VII) Cation – Crystal Growth and Structure Analysis of $\alpha$ - and $\beta$ -H <sub>6</sub> IO <sub>6</sub> HSO <sub>4</sub>   |
| Krämer, R., Wanjek, H., Polborn, K., Beck*, W.                           | 2421 | ▶ Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, LXVII. – Synthese von $\alpha$ -Aminosäuren aus Palladium(II)- und Rhodium(III)-koordinierten Iminen und Oximen von $\alpha$ -Oxocarboxylaten                                   | ▶ Metal Complexes of Biologically Important Ligands, LXVII. – Synthesis of $\alpha$ -Amino Acids from Palladium(II)- and Rhodium(III)-Coordinated Imines and Oximes of $\alpha$ -Oxocarboxylates                    |
| <b>Notizen / Notes</b>   |      |   |   |
| Bergs, R., Sünkel, K., Beck*, W.   | 2429 | ▶ Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden LXVIII. – Metallorganische Asparaginato-Cobaltkomplexe als Liganden für Alkali-Ionen   | ▶ Metal Complexes of Biologically Important Ligands, LXVIII. – Organometallic Asparaginato Cobalt Complexes as Ligands for Alkaline Metal Ions  |
| Lindner*, E., Schlenker, T., Fawzi, R., Steimann, M.                     | 2433 | ▶ Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, LXXXV. – Konsekutive Insertions- und [2 + 2]-Cycloadditions-Reaktion von Hexafluor-2-butin mit einem ( $\eta^2$ -Thiophosphinito)cobalt-Komplex | ▶ Metal-Containing Heterocycles: Preparation, Properties and Reactions, LXXXV. – Consecutive Insertion and [2 + 2] Cycloaddition Reaction of Hexafluoro-2-butyne with an ( $\eta^2$ -Thiophosphinito)cobalt Complex |
|  |      | ▶ Publikationssprache   | ▶ Language of Publication   |

Meier, T., Mews*, R.	2437	▶ Reaktionen von (Fluorsulfonylimino)- $\lambda^6$ -schwefeltetrafluorid FSO <sub>2</sub> N=SF <sub>4</sub>	Reactions of (Fluorosulfonylimino)- $\lambda^6$ -sulfur Tetrafluoride FSO <sub>2</sub> N=SF <sub>4</sub>
<b>Berichtigung / Correction</b>			
Goede, S. J., Bickelhaupt*, F.	2441	Synthese und Reaktionen von <i>P</i> -Supermesityl- <i>C</i> -halophosphaalkenen	▶ Synthesis and Reactions of <i>P</i> -Supermesityl- <i>C</i> -halophosphaalkenes

**B****Teil B: Organische Chemie / Part B: Organic Chemistry**

Catalán*, J., Pérez, P., Elguero, J., Meuterms, W.	2445	Die Solvatochromie sterisch gehinderter Stilbazolium-Betaine und ihre Beziehung zu Reichardt's $E_T(30)$ -Skala: Das Problem von Polaritäts- vs Aciditätsbestimmung bei Alkoholen	▶ Solvatochromism of Sterically Hindered Stilbazolium Betaines and Its Relationship to Reichardt's $E_T(30)$ Scale: The Problem of the Measurement of the Polarity vs the Acidity of Alcohols
Dammast, F., Reißig*, H.-U.	2449	▶ Synthese optisch aktiver 2-Siloxycyclopropan-carbonsäureester durch asymmetrische Katalyse, I. – Katalysatoreinfluß auf die Cyclopropanierung von ( <i>Z</i> )-1-Phenyl-1-(trimethylsilyloxy)prop-1-en	Synthesis of Optically Active Siloxycyclopropanes by Asymmetric Catalysis, I. – Influence of the Catalyst on the Cyclopropanation of ( <i>Z</i> )-1-Phenyl-1-(trimethylsilyloxy)prop-1-ene
Bach*, T., Jödicke, K.	2457	Diastereomerenreine 3-(Silyloxy)oxetane durch eine selektive Paternò-Büchi-Reaktion	▶ Diastereomerically Pure 3-(Silyloxy)oxetanes by a Selective Paternò-Büchi Reaction
Buhmann, M., Möller, M. H., Rodewald, U., Würthwein*, E.-U.	2467	Ungesättigte Ketten mit Heteroatomen, II. – 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraene – Synthesen und Strukturen	▶ Unsaturated Hetero Chains, II. – 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraenes – Syntheses and Structures
Schmohel, E., Ott, F., Breitenbach, J., Nieger, M., Vögtle*, F.	2477	▶ Neue [m.n]Cyclophane durch sukzessive Ketonpyrolyse	New [m.n]Cyclophanes by Successive Ketone Pyrolysis
Schmitz, J., Vögtle*, F., Nieger, M., Gloe, K., Stephan, H., Heitzsch, O., Buschmann, H.-J., Hasse, W., Cammann, K.	2483	▶ <i>all</i> -Homocalixarene: Carbocyclische Wirtverbindungen mit intra- und extraannularen Ligandarmen	<i>all</i> -Homocalixarenes: Carbocyclic Host Compounds with Intra- and Extraannular Ligand Arms
Metzger*, J. O., Blumenstein, M.	2493	Die Stereoselektivität der thermisch initiierten, über freie Radikale verlaufende Kettenaddition von Cyclohexan an 1-Alkine	▶ Stereoselectivity of the Thermally Initiated Free-Radical Chain Addition of Cyclohexane to 1-Alkynes
Yamato*, T., Saruwatari, Y., Doamekpor, L. K., Hasegawa, K., Koike, M.	2501	Darstellung von und Konformationsstudien an Ethylen-verbrückten, Calixarenanalogen, makrocyclischen Metacyclophanen	▶ Preparation and Conformational Studies of Ethylene-Bridged Calixarene-Analogous Macrocylic Metacyclophanes
Yamato*, T., Miyazawa, A., Tashiro*, M.	2505	Mittelgroße Cyclophane, 29. – Synthese und Desulfurierung von 2,11-Dithia[3]metacyclo- und 2,11-Dithia[3]paracyclo[3](4,9)pyrenophanen	▶ Medium-Sized Cyclophanes, 29. – Synthesis and Desulfurization of 2,11-Dithia[3]metacyclo- and 2,11-Dithia[3]paracyclo[3](4,9)pyrenophanes
Banciu*, M. D., Stanescu, M. D., Petride, A., Parvulescu, L., Pop, M.	2513	„Flow-Vacuum“-Pyrolyse polycyclischer Verbindungen, 6. – Pyrolyse von Dibenzo-[CH] <sub>8</sub> -Kohlenwasserstoffen	▶ Flow-Vacuum Pyrolysis of Polycyclic Compounds, 6. – Pyrolysis of Dibenzo [CH] <sub>8</sub> Hydrocarbons
Wang, Q., Amer, A., Troll, C., Fischer, H., Jochims*, J. C.	2519	Über die Reaktion von 1-Aza-2-azoniaallen-Salzen mit Carbodiimiden	▶ On the Reaction of 1-Aza-2-azoniaallene Salts with Carbodiimides
Wegmann, T., Hafner, M., Regitz*, M.	2525	▶ Organophosphorverbindungen, 73. – Der Tri- <i>tert</i> -butyl-2-cyclopropen-1-yl-Rest als kinetisch stabilisierende Gruppe für 1-Aza-3-phosphaallene	Organophosphorus Compounds, 73. – The Tri- <i>tert</i> -butyl-2-cyclopropen-1-yl Substituent as Kinetically Stabilizing Group for 1-Aza-3-phosphaallenes
König, B., Knieriem, B., Rauch, K., de Meijere*, A.	2531	4,5,12,13-Tetrabrom[2.2]paracyclophan – Ein neues Bis(arin)-Äquivalent	▶ 4,5,12,13-Tetrabromo[2.2]paracyclophan – A New Bis(aryne) Equivalent
Duetsch, M., Stein, F., Funke, F., Pohl, E., Herbst-Irmer, R., de Meijere*, A.	2535	Koordinierte 1-Aza-1,3-butadiene: Stabile Zwischenstufen bei der Bildung von Pyridinen aus [( $\beta$ -Aminoethenyl)carben]chrom-Komplexen	▶ Coordinated 1-Aza-1,3-butadienes: Stable Intermediates in the Formation of Pyridines from [( $\beta$ -Aminoethenyl)carbene]chromium Complexes
Schirmer, H., Schlüter*, A.-D., Enkelmann, V.	2543	Ein lösliches Benzodifluoranthen-Derivat durch Dehydratisierung einer Sauerstoffüberbrückten Vorstufe	▶ A Soluble Benzodifluoranthene Derivative by Dehydration of an Oxygen-Bridged Precursor

▶ Publikationssprache

▶ Language of Publication

## Inhalt (Fortsetzung)

## Contents (Continued)

- Tochtermann\*, W., Popp, B.,  
Mattauch, A.-K., Peters, E.-M.,  
Peters, K., von Schnering, H. G. 2547 ▶ Synthese mittlerer und großer Ringe,  
XXXIV. – Stereoselektive Synthese über-  
brückter und verzweigter Methyldeoxyfu-  
ranoside aus 3,6-Hexanooxepin-4,5-di-  
carbonsäure-dimethylester
- Stöckigt, D., Sen, S., Schwarz\*, H. 2553 Ligandeneffekte bei den Gasphasenreak-  
tionen von ( $\pi$ -L)Fe<sup>I</sup>-Komplexen mit *n*-  
Pentannitril
- Ziener, U., Fahmy, N.,  
Hanack\*, M. 2559 Die Synthese von  $\mu$ -Cyano(2,3-naphtha-  
locyaninato)eisen(III) und der Vergleich  
mit  $\mu$ -Cyano(phthalocyaninato)eisen(III)
- Notiz / Note**
- Bulatov, A., Knecht, S.,  
Subramanian, L. R., Hanack\*, M. 2565 Lösliche(Phthalocyaninato)ruthenium(II)-  
Phosphan-Komplexe
- Querverweis / Cross Reference**
- Plenio\*, H. et al. 2403 Ferrocen-Biskronenether und Ferrocen-  
Cryptanden
- ▶ Publikationssprache
- Syntheses of Medium and Large Rings,  
XXXIV. – Stereoselective Synthesis of  
Bridged and Branched Methyl Deoxyfu-  
ranosides from Dimethyl 3,6-Hexanooxe-  
pine-4,5-dicarboxylate
- ▶ Ligand Effects on the Gas-Phase Reac-  
tions of ( $\pi$ -L)Fe<sup>I</sup> Complexes with *n*-Pen-  
tanenitrile
- ▶ Synthesis of  $\mu$ -Cyano(2,3-naphthalocyani-  
nato)iron(III) and Comparison to  $\mu$ -Cya-  
no(phthalocyaninato)iron(III)
- ▶ Soluble (Phthalocyaninato)ruthenium(II)  
Phosphane Complexes
- ▶ Ferrocene Biscrown Ethers and Ferrocene  
Cryptands
- ▶ Language of Publication

## Notiz / Note

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, LXVIII<sup>[1]</sup>

## Metallorganische Asparaginato-Cobaltkomplexe als Liganden für Alkali-Ionen

Ralph Bergs, Karlheinz Sünkel<sup>[2]</sup> und Wolfgang Beck\*Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, 80333 München

Eingegangen am 21. Juli 1993

**Key Words:** Aspartic acid / Asparagine / Diamino carboxylic acid / Cobalt complexes / Alkali complexes / Pentamethylcyclopentadienyl**Metal Complexes of Biologically Important Ligands, LXVIII<sup>[1]</sup>. – Organometallic Asparaginato Cobalt Complexes as Ligands for Alkaline Ions**

The trischelate complexes of the dianion of aspartic acid and  $\beta$ -methylaspartic acid ( $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}[\text{O}_2\text{CC}(\text{H})(\text{NH}_2)\text{C}(\text{H})(\text{R})\text{CO}_2]$  (R = H, Me) form adducts with alkali iodides MI (M = Li, Na, K). The polymeric structure of  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{L-aspar.} - 2\text{H}^+)\text{KI}$  (**1c**) was determined by X-ray diffraction. In the crystal of **1c** the potassium ions are surrounded by five oxygen atoms of

the carboxylate groups whereby two oxygen atoms form bridges between two  $\text{K}^+$  ions. Similarly, trischelate complexes **4** and **5** have been obtained from  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$  and 2,3-diaminopropionic, 2,4-diaminobutyric acid, and asparagine, respectively.

In der letzten Zeit fanden metallorganische Verbindungen von  $\alpha$ -Aminosäuren und Peptiden viel Interesse<sup>[3–6]</sup>. Die Untersuchung der Stereochemie und der Diastereoselektivität bei der Bildung derartiger Komplexe mit diesen optisch aktiven N-,O-Donoren erscheint attraktiv. Metallorganische Komplexe lassen sich auch zur Peptid-Synthese am Metall-Ion nutzen<sup>[7]</sup>.

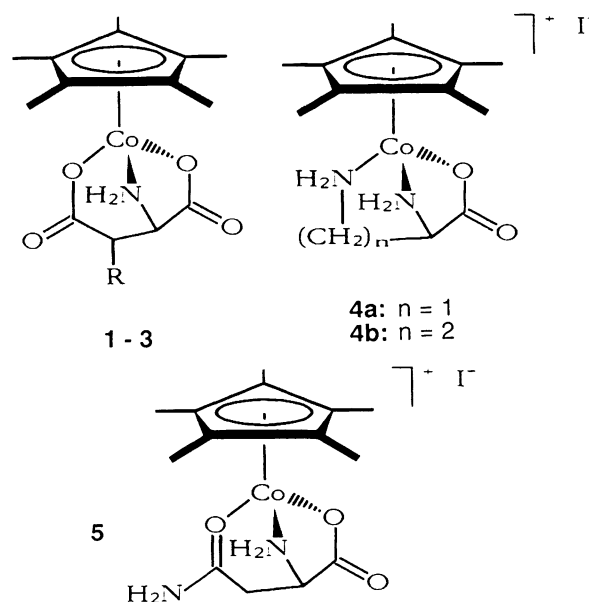
In Fortführung unserer Arbeiten<sup>[4,7]</sup> berichten wir im folgenden über Pentamethylcyclopentadienyl-Cobaltkomplexe mit Anionen von dreizähligen Aminosäuren. Das als Edukt verwendete  $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ <sup>[8]</sup> erwies sich bereits als günstige Ausgangsverbindung für die Darstellung von Peptidester-Komplexen<sup>[4c]</sup>.

**Ergebnisse und Diskussion**

Durch Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$  mit L-Asparaginsäure, D,L-*threo*- $\beta$ -Methylasparaginsäure, D,L-2,3-Diaminopropansäure, L-2,4-Diaminobutansäure sowie mit L-Asparagin und einem bzw. zwei Äquivalenten Alkali-methanolat oder -hydroxid sind die Komplexe **1–5** zugänglich. Entsprechende Rh- und Ir-Komplexe mit Asparaginat wurden von uns früher beschrieben<sup>[4b]</sup>.

Die Komplexe **1** und **3** fallen stets als Addukte mit Alkali-Iodid an, wobei die im Kristall polymere Struktur von **1c** röntgenographisch bestimmt werden konnte. Der KI-freie Komplex **2** entsteht durch Reaktion von **1c** mit  $\text{AgBF}_4$ .

In den IR-Spektren von **1–3** erkennt man zwei  $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ -Banden bei  $1620\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ , die für die  $\alpha$ -Aminocarboxylat-Chelatliganden charakteristisch sind. In den <sup>1</sup>H- und



Verb.	R	in der Struktur enthaltenes Alkaliiodid
<b>1a</b>	H	LiI (1 Äquiv.)
<b>1b</b>	H	NaI (1 Äquiv.)
<b>1c</b>	H	KI (1 Äquiv.)
<b>2</b>	H	–
<b>3a</b>	CH <sub>3</sub>	NaI (1 Äquiv.)
<b>3b</b>	CH <sub>3</sub>	KI (1.5 Äquiv.)

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **1–5** wird nur ein Signalsatz gefunden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1c** zeigt auch bei tiefen Temperaturen ( $-60^\circ\text{C}$ ) nur ein Diastereoisomer, da wie mit Histidinat<sup>[4b]</sup> oder Aspartat<sup>[4b]</sup> aus sterischen Gründen nur eine Konfiguration am stereogenen Cobaltatom möglich ist, die durch die Konfiguration am  $\alpha$ -C-Atom festgelegt wird. Somit entsteht für **1**, **2**, **4b** und **5** jeweils ein Stereoisomer; **3** und **4a** bilden sich als Racemate.

### Struktur von **1c** im Kristall

Im Kristall finden sich zwei symmetrieeunabhängige Moleküle, die über zwei KI-Einheiten miteinander verbrückt sind. Sie unterscheiden sich bezüglich Stellung des Pentamethylcyclopentadienyl-Ringes, wobei Bindungslängen und Bindungswinkel in beiden Molekülen nur geringfügig voneinander abweichen (Abb. 1 zeigt eines der symmetrieeunabhängigen Moleküle). Jedes Co-Atom besitzt die erwartete pseudotetraedrische Umgebung mit Cp\* und O,N,O'-Donoren. Die Molekülkomplexe besitzen  $S_{C(\text{Asp})}S_{\text{Co}}$ -Konfiguration. Die Co–O- und Co–N-Abstände in **1c** sind vergleichbar mit denen von  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{glyglyOEt})\text{I}]^{+ [4c]}$ . Diese dimeren Einheiten sind derart über  $\text{K}^+$ -Ionen assoziiert, daß in Richtung der  $x$ -Achse Ketten entstehen, die ihrerseits über die Iodid-Ionen zusammengehalten werden.

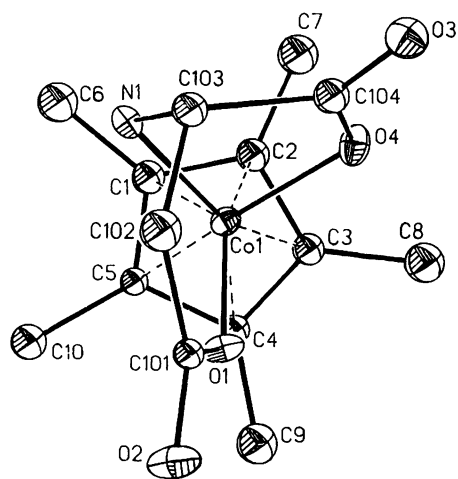


Abb. 1. Struktur eines unabhängigen Moleküls von **1c** im Kristall (Anordnung um das Co-Atom). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Co1–N1 195.2(11), Co1–O1 194.6(11), Co1–O4 195.1(11); O1–Co1–N1 89.3(4), O1–Co1–O4 89.1(4), N1–Co1–O4 82.4(4)

Wie Abb. 2 zeigt (der Übersichtlichkeit halber wurden Cp\*-Einheiten und Co-Atome weggelassen), ist dabei jedes K-Atom von fünf Carboxylat-O-Atomen umgeben, die von drei verschiedenen Asparaginato-Komplexen stammen. Jedes Komplexmolekül koordiniert an ein  $\text{K}^+$ -Ion über beide O-Atome einer Carboxylatgruppe; die zweite  $\text{CO}_2$ -Gruppe wirkt als unsymmetrische Brücke zwischen zwei Kalium-Ionen.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carboxylatgruppe treten jeweils sowohl verbrückend als auch an ein  $\text{K}^+$ -Ion gebunden auf.

Die Kalium-Sauerstoff-Abstände variieren stark im Bereich von 263–316 pm. Schmidbaur et al.<sup>[9]</sup> fanden im Kri-

stall von Kaliumhydrogen-L-aspartat vergleichbare Werte (277–319 ppm); in  $\{\text{Kalium-[18]-Krone-6}\}^+$  betragen die K–O-Abstände 277–283 pm<sup>[10]</sup>. Eine zu **1c** ähnliche Struktur liegt in  $\text{K}[\text{Pt}(\text{Pyridin-2,6-dicarboxylat})\text{I}] \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[11]</sup> vor. Hier ist das  $\text{K}^+$ -Ion neben einem Iod von sechs verschiedenen Carboxylat-O-Atomen umgeben, von denen drei verbrückend zwischen zwei  $\text{K}^+$ -Ionen wirken. Die K–O-Abstände liegen hier im Bereich 271–296 pm; der K–I-Abstand beträgt 376–397 pm. Letzterer ist in **1c** mit 343–350 pm deutlich kürzer und ist vergleichbar mit dem KI-Abstand im KI-Kristall (352.6 pm). In  $\text{NaH}\{\text{Pd}[\text{SCON}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_4\}$  zeigen nach Arbeiten von Nöth et al. die  $\text{Na}^+$ -Ionen eine ähnliche Koordination durch Thiocarbamat-Liganden<sup>[12]</sup>. Die Carbonylgruppen eines neutralen, malonylverbrückten Komplexes<sup>[13]</sup> sowie Nickel-Cluster<sup>[13b]</sup> wirken als Liganden für Lithium-Ionen.

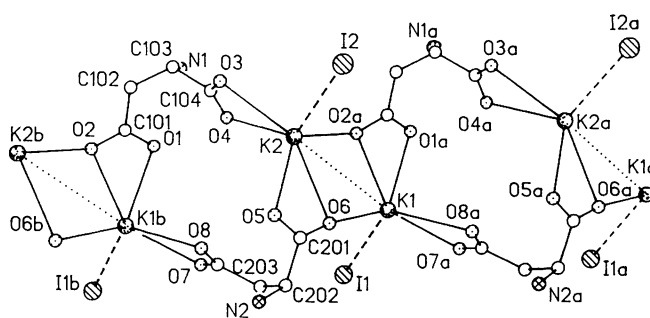


Abb. 2. Struktur von **1c** im Kristall (Anordnung um die K-Ionen). Weitere ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: I1–K1 343.4(4), I2–K2 349.7(4), K1–K2 435.4(6), K1–O6 263.3(14), K1–O1a 289.9(10), K1–O2a 275.9(10), K1–O7a 273.7(12), K1–O8a 315.7(12), K2–O3 286.3(11), K2–O4 295.7(11), K2–O5 276.0(10), K2–O6 297.2(12), K2–O2a 261.8(13). – I1–K1–K2 111.1(1), I2–K2–K1 109.5(1), K1–O2a–K2 108.1(4), K1–O6–K2 101.7(4)

Dem Fonds der Chemischen Industrie (Doktoranden-Stipendium an R. B.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Wacker-Chemie, München, gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung.

### Experimenteller Teil

Das für die Umsetzungen verwendete Methanol (puriss., < 0.05%  $\text{H}_2\text{O}$ ) wurde über Molekularsieb getrocknet; alle weiteren Lösungsmittel wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt, die erhaltenen Kristalle aber an Luft getrocknet. Die Ausbeuten sind nicht optimiert. Der Ausgangskomplex  $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$  wurde nach Literaturvorschrift<sup>[8]</sup> synthetisiert. NaOMe- und KOH-Lösungen wurden durch Auflösen von Na bzw. KOH in getrocknetem Methanol erhalten, und die genaue Konzentration wurde durch Titration bestimmt. – NMR: Jeol EX-400 bzw. GSX-270, TMS interner Standard. – IR: Perkin-Elmer 841 und Nicolet 520 FT.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Verbindungen **1a–c** und **3a–b**: 286 mg (0.60 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$  und 80 mg (0.60 mmol) L-Asparaginsäure bzw. 88 mg (0.60 mmol) DL-threo- $\beta$ -Methylasparaginsäure werden in 10 ml Methanol suspendiert. Die Suspension wird mit 1.20 mmol Base versetzt und 15 h gerührt. Dann wird zentrifugiert und die klare tiefviolette Lösung mit ca. 30 ml Diethylether überschichtet. Die Verbindungen **1a–c** zeigen ebenso wie

**3a, b** jeweils identische IR-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, so daß die Daten lediglich für die Kaliumiodid-Addukte **1c** und **3b** wiedergegeben werden.

$[Cp^*Co(OOC-CH(NH_2)-CH_2-COO)] \cdot LiI$  (**1a**): Als Base wird LiOH · H<sub>2</sub>O verwendet; es werden tiefviolette, nadelförmige Kristalle isoliert, Ausb. 53 mg (18%). Schmp.: bis 250°C keine Veränderung zu beobachten. — C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>CoLiNO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (495.1): ber. C 33.96, H 4.89, N 2.83; gef. C 33.92, H 5.04, N 2.78.

$[Cp^*Co(OOC-CH(NH_2)-CH_2-COO) \cdot NaI$  (**1b**): Als Base wird eine frisch titrierte, methanolische NaOMe-Lösung verwendet; violette, oktaedrische Kristalle, Ausb. 163 mg (53%), Schmp. 240°C (Zers.). — C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>CoINaO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (511.2): ber. C 32.89, H 4.73, N 2.74; gef. C 33.35, H 4.86, N 2.80.

$[Cp^*Co(OOC-CH(NH_2)-CH_2-COO)] \cdot KI$  (**1c**): Als Base wird eine frisch titrierte, methanolische KOH-Lösung verwendet; violette Kristallbüschel, Ausb. 201 mg (68%), Schmp. 240°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3238 \text{ cm}^{-1}$  m, 3187 m, 3099 m, 3086 m (NH); 1648 s, 1627 s (COO, Koord.), 1594 s [ $\delta$ (NH)]. — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 1.47$  [s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 2.00 (dd, <sup>2</sup>J = 18, <sup>3</sup>J = 2 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.39 (dd, <sup>2</sup>J = 18, <sup>3</sup>J = 5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.18 (dd, <sup>3</sup>J<sub>(11)} = 5, <sup>3</sup>J<sub>(21)} = 2 Hz, 1H, CH), 5.22 (br., 1H, NH<sub>2</sub>), 5.90 (br., 1H, NH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 9.27$  [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 37.14 (CH<sub>2</sub>), 54.64 (CH), 92.56 [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 177.38, 183.80 [COO]. — C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>CoIKNO<sub>4</sub> (491.25): ber. C 34.23, H 4.10, N 2.85; gef. C 34.50, H 4.48, N 3.08.</sub></sub>

$[Cp^*Co(OOC-CH(NH_2)-CH(CH_3)-COO)] \cdot NaI$  (**3a**): Als Base wird eine frisch titrierte, methanolische NaOMe-Lösung verwendet; tiefviolette Nadeln, Ausb. 25 mg (12%), Schmp. 210°C (Zers.). — C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>CoINaO<sub>4</sub> · 5/2 H<sub>2</sub>O (534.2): ber. C 33.73, H 5.09, N 2.62; gef. C 33.60, H 5.04, N 2.65.

$[Cp^*Co(OOC-CH(NH_2)-CH(CH_3)-COO)] \cdot 3/2 KI$  (**3b**): Als Base wird eine frisch titrierte, methanolische KOH-Lösung verwendet; tiefviolette, lange, verwachsene Nadeln, Ausb. 127 mg (34%), Schmp. 214°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3194 \text{ cm}^{-1}$  m, 3106 m (NH); 1634 vs, 1592 vs, br [COO, koord.;  $\delta$ (NH)]. — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD): 0.90 (d, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 [s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 2.33 (m, 1H, CH-CH<sub>3</sub>), 3.06 (m, 1H, CH-NH<sub>2</sub>), 5.15 (br., 1H, NH<sub>2</sub>), 5.97 (br., 1H, NH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (67.94 MHz, CD<sub>3</sub>OD): 9.11 [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 15.82 (CH<sub>3</sub>), 42.38 (CHCH<sub>3</sub>), 60.31 (CH-NH<sub>2</sub>), 92.55 [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 181.04, 182.50 (COO). — C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>CoI<sub>1.5</sub>K<sub>1.5</sub>NO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (606.3): ber. C 29.72, H 3.99, N 2.31; gef. C 29.92, H 4.03, N 2.43.

$[Cp^*Co(OOC-CH(NH_2)-CH_2-COO)]$  (**2**): Eine Lösung von 68 mg (0.138 mmol) **1c** in 5 ml Methanol wird mit 27 mg (0.138 mmol) AgBF<sub>4</sub> (als methanolische Lösung) versetzt. Nach 1 h wird zentrifugiert und die abgetrennte violette Lösung mit viel Ether überschichtet. Tiefviolette, säulenförmige Kristalle, Ausb. 26 mg (53%), Schmp. 123°C (Zers.). — IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren unterscheiden sich nicht von denen von **1c**. — C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>CoNO<sub>4</sub> · 3/2 H<sub>2</sub>O (352.3): ber. C 47.73, H 6.58, N 3.98; gef. C 47.64, H 6.62, N 3.95.

$[Cp^*Co(OOC-CH(NH_2)-CH_2-NH_2)]I$  (**4a**): Eine Suspension von 190 mg (0.40 mmol) Cp\*Co(CO)I<sub>2</sub> und 56 mg (0.40 mmol) DL-2,3-Diaminopropionsäure-hydrochlorid in 8 ml Methanol wird mit 0.80 mmol einer methanolischen KOH-Lösung versetzt und 15 h gerührt. Dann wird zentrifugiert und das Zentrifugat i.Vak. zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in einer Mischung aus 8 ml CHCl<sub>3</sub> und 4 ml CH<sub>3</sub>OH gerührt, das ungelöste Salz abgetrennt und die Lösung mit ca. 40 ml Pentan überschichtet. Violette, nadelförmige Kristalle, Ausb. 55 mg (17%). Schmp.: bis 250°C keine Veränderung beobachtbar. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3194 \text{ cm}^{-1}$  m, 3128 m,

3077 m (NH); 1645 s, br (COO, koord.), 1599 m, sh [ $\delta$ (NH)]. — <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 1.61$  [s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 2.14 (d, <sup>2</sup>J = 13 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.41 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.87 (br, 1H, CH), 7.92 (s, 1H, CHCl<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 9.51$  [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 41.34 (H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>CH), 59.45 (H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>CH), 79.55 (CHCl<sub>3</sub>), 93.31 [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 180.06 [COO]. — C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>CoIN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · CHCl<sub>3</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O (552.6): ber. C 30.43, H 4.38, N 5.07; gef. C 30.46, H 4.34, N 5.22.

$[Cp^*Co(OOC-CH(NH_2)-CH_2CH_2-NH_2)]I$  (**4b**): 286 mg (0.60 mmol) Cp\*Co(CO)I<sub>2</sub>, 115 mg (0.60 mmol) L-2,4-Diaminobutansäure-dihydrochlorid, 8 ml Methanol und 1.80 mmol einer methanolischen KOH-Lösung werden 15 h gerührt. Nach Zentrifugieren wird die violette Lösung i.Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand in 8 ml Chloroform, dem einige Tropfen Methanol beigefügt werden, gerührt. Das verbleibende Salz wird abgetrennt und die klare Lösung mit viel Pentan überschichtet. Innerhalb von 2 d entstehen lange, rotviolette Kristalle, Ausb. 248 mg (71%), Schmp. 235°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3202 \text{ cm}^{-1}$  m, br, 3114 m, br (NH), 1647 s, br (COO, koord.). — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 1.37-1.80$  (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH), 1.47 [s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 2.74 (m, 1H, H<sub>2</sub>N-CH), 4.45 (m, 1H, H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>), 5.04 (m, 1H, H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>), 7.91 (s, 1H, CHCl<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (67.94 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 9.45$  [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 27.29 (H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH), 37.93 (H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH), 56.55 (H<sub>2</sub>N-CH-COO), 79.60 (CHCl<sub>3</sub>), 93.52 [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 183.21 (COO). — C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>CoIN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · CHCl<sub>3</sub> · 3/2 H<sub>2</sub>O (584.6): ber. C 30.82, H 4.66, N 4.79; gef. C 30.58, H 4.48, N 4.82.

$[Cp^*Co(OOC-CH(NH_2)-CH_2C(O)NH_2)]I$  (**5**): Eine Suspension von 286 mg (0.60 mmol) Cp\*Co(CO)I<sub>2</sub> und 90 mg (0.60 mmol) L-Asparagin-monohydrat in 10 ml Methanol wird mit 0.60 mmol einer methanolischen NaOMe-Lösung versetzt und 15 h gerührt. Nach Zentrifugieren und Abtrennen des Rückstandes wird die klare Lösung mit viel Ether überschichtet. Nach ca. 7 d sind rotviolette Kristalle entstanden. Ausb. 85 mg (30%), Schmp. 200°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3395 \text{ cm}^{-1}$  m, 3314 m, 3233 m, 3173 m, 3100 m (NH), 1652 s, br [Amid I + COO, koord.], 1587 s [Amid II +  $\delta$ (NH)]. — <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 1.48$  [s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 2.25 (d, <sup>2</sup>J = 18 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.69 (dd, <sup>2</sup>J = 18, <sup>3</sup>J = 2 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.23 (m, br., 1H, CH), 5.43 (m, br., 1H, NH<sub>2</sub>), 6.12 (m, br., 1H, NH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 9.40$  [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 33.41 (CH<sub>2</sub>), 53.18 (br, CH), 93.31 [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 178.39, 182.75 (COO, CONH<sub>2</sub>). — C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>CoIN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3/2 H<sub>2</sub>O (479.2): ber. C 35.09, H 5.26, N 5.85; gef. C 35.12, H 5.20, N 6.04.

**Röntgenstrukturanalyse von 1c**<sup>[14]</sup>: C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>CoIKNO<sub>4</sub>, *M* = 491.25; Kristallgröße 0.30 × 0.37 × 0.50 mm; monoklin; P2<sub>1</sub>; *a* = 856.3(3), *b* = 2316.0(8), *c* = 922.7(4) pm; *V* = 1.820(1) nm<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\mu$ (Mo-K<sub>α</sub>) = 2.862 mm<sup>-1</sup>; *d*<sub>ber.</sub> = 1.793 g cm<sup>-3</sup>. — Datensammlung: Diffraktometer Syntex R3; 18°C;  $\omega$ -Scan; 2 $\theta$ -Bereich 4–45°;  $\pm h$ ,  $-k$ ,  $\pm l$ ; Scangeschwindigkeit 3.97–10.19°/min; Scanbreite 1.2°; 5013 Reflexe gemessen, 2458 unabhängig (*R*<sub>int</sub> = 2.75%), davon 2136 beobachtet [*I* > 4 $\sigma$ (*I*)]; Absorptionskorrektur semiempirisch; min./max. Transmission 0.308/0.975. Programm SHELXTL-PLUS; 256 verfeinerte Parameter, H-Atome geometrisch positioniert, Co, K, I, O, N anisotrop; *R* = 0.0433, *R*<sub>w</sub> = 0.0543; max./min. Restelektronendichte 1.19/–0.56 · 10<sup>-6</sup> e · pm<sup>-3</sup>.

[1] LXVII. Mitteilung: R. Krämer, H. Wanjek, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2421–2427, voranstehend.

[2] Röntgenstrukturanalyse.

[3] D. F. Dersnah, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, C55.

[4] [4a] W. Petri, J. Meder, M. Girnth-Weller, K. Bartel, V. Bejenke, G. Huttner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 846. — [4b] R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 767, und dort zitierte Literatur. — [4c] I. Zahn, K. Polborn,

- B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1065. — <sup>[4d]</sup> R. Krämer, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2429. — <sup>[4e]</sup> R. Krämer, M. Maurus, R. Bergs, K. Polborn, K. Sünkel, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1969–1980.
- <sup>[5]</sup> H. Werner, T. Daniel, O. Nürnberg, W. Knaup, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 229.
- <sup>[6]</sup> W. S. Sheldrick, R. Exner, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *166*, 213; W. S. Sheldrick, R. Exner, *ibid.* **1990**, *175*, 261; W. S. Sheldrick, R. Exner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *386*, 375; W. S. Sheldrick, R. Exner, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *195*, 1; W. S. Sheldrick, S. Heeb, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 357; W. S. Sheldrick, S. Heeb, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *168*, 93.
- <sup>[7]</sup> W. Beck, R. Krämer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1467.
- <sup>[8]</sup> S. A. Frith, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 273.
- <sup>[9]</sup> H. Schmidbaur, I. Bach, D. L. Wilkinson, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1427; H. Schmidbaur, H. G. Classen, J. Helbig, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1090; vergleiche auch: H. Schmidbaur, I. Bach, J. Riede, G. Müller, J. Helbig, G. Hopf, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 867; **1988**, *121*, 795; H. Schmidbaur, I. Bach, D. L. Wilkinson, G. Müller, *ibid.* **1989**, *122*, 1427, 1439, 1445; H. Schmidbaur, P. Mikalcik, G. Müller, *ibid.* **1990**, *123*, 1599.
- <sup>[10]</sup> P. Seiler, M. Dobler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1974**, *30*, 2750.
- <sup>[11]</sup> G. Chessa, G. Marangoni, B. Pitteri, V. Bertolasi, G. Gilli, B. Ferretti, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *185*, 201.
- <sup>[12]</sup> G. Besenyei, E. Herdtweck, S. Holly, D. Männig, H. Nöth, L. I. Simandi, P. Viski, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3201.
- <sup>[13]</sup> <sup>[13a]</sup> J. M. O'Connor, R. Uhrhammer, A. L. Rheingold, D. L. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7633; J. M. O'Connor, R. Uhrhammer, A. L. Rheingold, D. L. Staley, R. K. Chadha, *ibid.* **1990**, *112*, 7585. — <sup>[13b]</sup> O. F. Schall, K. Robinson, J. L. Atwood, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5962.
- <sup>[14]</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57463, der Autoren-Namen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[237/93]