

1670–1685 bzw. 1345–1390 cm^{-1} auf. Die Differenz der Wellenzahlen dieser Banden [$\Delta\nu(\text{COO})$], die deutlich größer ist als bei den entsprechenden 2-Hydroxyiminocarboxylat-Komplexen [3–5], läßt auf einen stark kovalenten Charakter der Metall-Sauerstoff-Bindung schließen [4]. Die Koordination des Isoxazol-Stickstoffatoms an das Metall spiegelt sich, wie bei den von uns früher beschriebenen Komplexen mit Hydroxyiminocarbonsäuren und ihren Derivaten [4, 5], in der Verschiebung der $\nu(\text{N}-\text{O})$ -Frequenz um 20–100 cm^{-1} nach größeren Wellenzahlen wieder. Bemerkenswert ist, daß mit größerer Differenz $\Delta\nu(\text{COO})$ auch die $\nu(\text{N}-\text{O})$ -Absorption bei größeren Wellenzahlen auftritt (siehe Experimentellen Teil).

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 3–5 zeigen nur einen Signalsatz, was auf die Anwesenheit nur eines Isomeren hinweist. Die chemischen Verschiebungen der Wasserstoff- und Kohlenstoff-Kerne liegen in den erwarteten Bereichen. Die

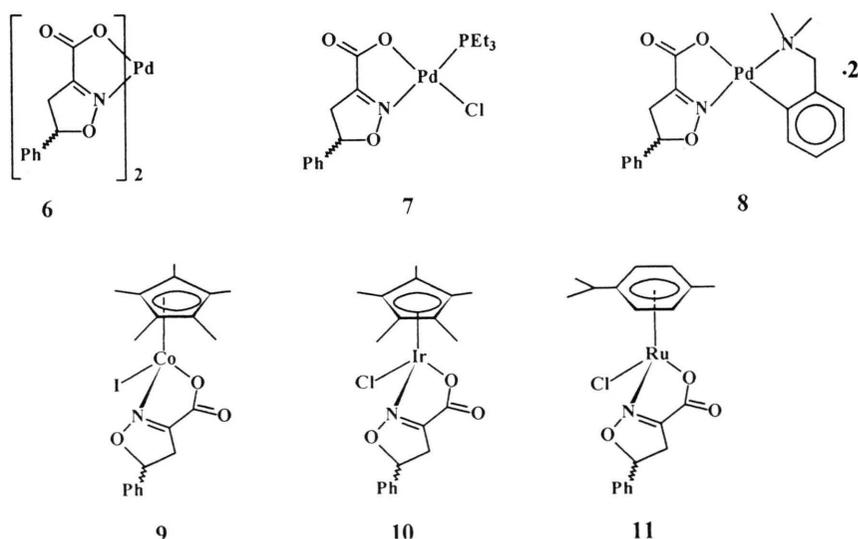
Koordination von 1 an das Metall führt zu nur geringen Änderungen in der Lage der Protonen- und Kohlenstoff-Signale. Eine Ausnahme ist die starke Tieffeldverschiebung des CH-Protons ($\Delta\delta = 0,45$ ppm), was auf eine Wechselwirkung dieses aciden H-Atoms mit DMSO zurückgeführt werden kann. Eine Tieffeldverschiebung ist auch für Carboxyl- und Azomethinkohlenstoffatome zu erkennen.

Die Verbindungen 6–7 entstehen durch Reaktion der 5-Phenyl-isoxazolin-3-carbonsäure 2 mit Na_2PdCl_4 bzw. mit der chlorverbrückten Verbindung $[\text{Pd}(\text{Et}_3\text{P})\text{Cl}_2]_2$ in Gegenwart von NaOMe. Die Umsetzung von 2 mit dem cyclopalladierten Komplex $[\text{PdC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ liefert überraschenderweise Verbindung 8, die ein Molekül der „freien“ Säure enthält, obwohl eine stöchiometrische Menge der Natriummethanolat-Lösung zugesetzt wurde.

Ähnliche Addukte wurden von uns für Pyridinium- und Thallium-2-hydroxyiminopropionate gefunden [9, 10] und durch Röntgenstrukturanalyse [9] charakterisiert.

Die Halbsandwich-Isoxazolinocarboxylat-Komplexe 9–11 wurden in guten Ausbeuten durch Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$, $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ bzw. $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ mit 2 und einer stöchiometrischen Menge von Natriummethanolat erhalten.

Die IR-Absorptionen im Bereich der $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ und $\nu(\text{NO})$ -Schwingungen sowie die breiten ^1H -NMR-Signale der planaren Verbin-



dung **6** weisen auf *cis*- und *trans*-Isomere hin. Dagegen beobachtet man für die phosphanhaltige Verbindung **7** in den ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren nur einen Signalsatz. Man kann annehmen, daß der π -Akzeptor Phosphan *trans* zum Azomethinstickstoffatom angeordnet ist.

Im IR-Spektrum von **8** sind die Absorptionsbanden des Carboxylats von **2** und der „freien“ 5-Phenyl-Isoxazolin-3-carbonsäure nachzuweisen. Dasselbe gilt auch für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **8**. Vermutlich ist die Säure **2** über Wasserstoffbindungen an das nicht koordinierte Sauerstoffatom des Anions gebunden. Eine weitere Besonderheit dieser Verbindung ist die magnetische Nichtäquivalenz der Methylen-Protonen des cyclopalladierten Liganden, die durch die Stereochemie am C-5-Kohlenstoffatom des Isoxazolin-Rings bedingt ist; erwartungsgemäß tritt für das CH_2 -Kohlenstoffatom nur ein ^{13}C -Signal auf. Das Chiralitätszentrum am C-5-Kohlenstoffatom spiegelt sich in der leichten Verbreiterung der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - ^1H -NMR-Signale wider. Für die beiden Methylgruppen werden im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signale beobachtet.

Aufgrund der Chiralität des Moleküls **2** sind für die Verbindungen **9–11** mit einem weiteren Asymmetrie-Zentrum am Metallatom zwei Diastereoisomere (als Enantiomerenpaare) zu erwarten. Für die Halbsandwich-Komplexe **9–11** werden in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren doppelte Signalsätze für die beiden Diastereoisomere im Intensitätsverhältnis 1:1 gefunden. Eine Stereoselektivität bei der Bildung von **9–11** ist wegen

des großen Abstandes der beiden asymmetrischen Bereiche nicht zu erwarten. [Interessanterweise enthält aber ein ausgewählter Kristall von **10** nur eines der vier möglichen Isomeren (s. u.).]

Durch Koordination des Anions von **2** an das Metall ist eine Tieffeldverschiebung der ^1H -NMR-Signale der CH_2 - und CH -Protonen zu erkennen, besonders deutlich für die Halbsandwich-Komplexe **9–11** ($\Delta\delta_{\text{CH}} = 0,2$ ppm). Diese Verschiebung bei **9–11** kann auf den Anisotropiekegel des aromatischen Rings (Cp^* bzw. *p*-Cymol) zurückgeführt werden. Auch für die ^{13}C -Signale der CO_2 - und $\text{C}=\text{N}$ -Kohlenstoffatome von **9–11** wird eine deutliche Koordinationsverschiebung gefunden ($\Delta\delta_{\text{C}} \approx 3\text{--}5$ ppm).

Struktur von **10** im Kristall

Einkristalle der Verbindung **10** wurden aus Dichlormethan/Pentan erhalten. **10** kristallisiert mit $1/4$ Äquivalent CH_2Cl_2 , das auch im ^1H -NMR-Spektrum nachzuweisen ist.

Die Struktur von **10** kann, wie bei anderen Cp^* -haltigen Komplexen von Co, Rh und Ir [4, 5a, b], als „three-legged piano stool“ bezeichnet werden. Der untersuchte Kristall enthielt nur das $\text{R}_{\text{Ir}}\text{R}_{\text{C}}$ -Enantiomere (Abb. 1). Die Abstände zwischen dem Iridium-Atom und den Liganden entsprechen denen ähnlicher Komplexe [11]. Der Isoxazolinocarboxylat-Ligand ist zweizählig über das Azomethin-Stickstoffatom und die Carboxylatgruppe gebunden. Die $\text{N}-\text{O}$ - und $\text{C}=\text{N}$ -Bindungslängen (1,36 bzw. 1,27 Å) im organischen Anion sind fast

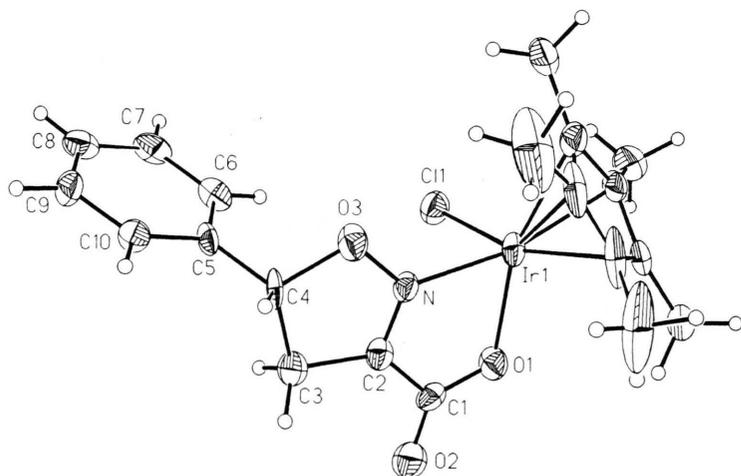


Abb. 1. Struktur von **10** im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$): $\text{Ir1}-\text{N} = 2,09(2)$, $\text{Ir1}-\text{O1} = 2,132(14)$, $\text{Ir1}-\text{C11} = 2,406(6)$, $\text{Ir1}-\text{C}(\text{Cp}^*) = 2,10\text{--}2,15$, $\text{O1}-\text{C1} = 1,27(2)$, $\text{O2}-\text{C1} = 1,22(2)$, $\text{C1}-\text{C2} = 1,47(3)$; $\text{N}-\text{Ir1}-\text{O1} = 75,5(6)$, $\text{N}-\text{Ir1}-\text{C11} = 84,1(4)$, $\text{O1}-\text{Ir1}-\text{C11} = 85,8(5)$, $\text{O3}-\text{N}-\text{C2} = 115(2)$, $\text{N}-\text{C2}-\text{C1} = 116(2)$, $\text{C2}-\text{C1}-\text{O1} = 116(2)$.

gleich groß wie in den früher beschriebenen Komplexen verschiedener Metalle mit 2-Hydroxyiminocarbonsäuren [4]. Der Isoxazolin-Ring ist mit einem Dihedralwinkel zwischen den Ebenen C3, C4, O3 und C3, O3, N, C2 von 2,4° fast planar. Die Carboxylatgruppe und der Isoxazolin-Ring (ausschließlich der C4-Ph-Gruppe) bilden ebenfalls ein planares System.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in getrockneten, mit Stickstoff gesättigten Lösungsmitteln unter N₂-Schutzgas durchgeführt. Alle Substanzen wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeuten sind nicht optimiert. Die Ausgangskomplexe [CoCp*(CO)₂] [12], [IrCp*Cl₂]₂ [13], [Ru(*p*-Cymol)Cl₂]₂ [14], [Pd(C₆H₄CH₂N(CH₃)₂)Cl₂] [15], [Pd(Et₃P)Cl₂]₂ [16] wurden ebenso wie 5-Phenyl-isoxazol- [17] und -isoxazolin-3-carbonsäure [17] nach Literaturvorschriften synthetisiert. Die NaOMe-Lösung wurde durch Auflösen von Natrium in Methanol erhalten und ihre Konzentration durch Titration bestimmt. NMR-Spektren: Jeol EX-400, GSX-270; als Standard dienten TMS (¹H und ¹³C) bzw. H₃PO₄ (³¹P). IR-Spektren: Perkin-Elmer 841 und Nicolet-520FT.

5-Phenyl-isoxazol-3-carbonsäure (1): IR (Nujol), cm⁻¹: 1708 vs ν(C=O); 1609 m, 1571 m ν(C=N + C=C); 1268 vs; 997 s, 950 m (N–O). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃), ppm: δ = 6,95 (s, 1H, CH); 7,52 (m, 3H, C₆H₅); 7,82 (m, 2H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (100,5 MHz, CDCl₃), ppm: δ = 100,23 (CH); 125,92, 129,26 (*o,m*-C₆H₅); 126,78 (*ipso*-C₆H₅); 130,82 (*p*-C₆H₅); 157,91 (C=C); 161,60 (C=N); 171,54 (COO).

5-Phenyl-isoxazolin-3-carbonsäure (2): IR (Nujol), cm⁻¹: 1692 vs ν(C=O); 1591 s ν(C=N); 1497 m, 1476 s, 1443 m δ(CH₂); 1271 s; 926 vs (N–O); 860 m. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃), ppm: δ = 3,19, 3,62 (2×dd, 2×1H, CH₂, ²J = 17,9 Hz; ³J = 11,6 Hz, 9,1 Hz), 5,81 (dd, 1H, CH); 7,34 (m, 5H, C₆H₅); 10,3 (br., OH). – ¹³C-NMR (100,5 MHz, CDCl₃), ppm: δ = 40,76 (CH₂); 85,99 (CH); 126,11, 128,97, 129,08 (*o,m,p*-C₆H₅); 139,24 (*ipso*-C₆H₅); 151,39 (C=N), 164,23 (COO).

[Pd{C₆H₅CCHC(COO)=NO}₂]₂·1,5H₂O (**3**): Zu einer wässrigen Lösung (5 ml) von 57 mg (0,3 mmol) **1** wird eine wässrige Lösung (3 ml) von 44 mg (0,15 mmol) Natriumtetrachloropalladat zugegeben. Der anfallende Niederschlag wird abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und im Vak. bei 70 °C getrocknet. – Hellgelbes Pulver. – Ausb.

72%. – IR (KBr), cm⁻¹: ν = 1685 vs (ν_{as}COO); 1346 m (ν_sCOO); 1253 vs; 1105 m (NO). – ¹H-NMR (270 MHz, DMSO-d₆), ppm: δ = 7,40 (s, 1H, CH); 7,57 (m, 3H, C₆H₅); 7,93 (m, 2H, C₆H₅).

C₂₀H₁₂N₂O₆Pd·1,5H₂O (509,8)

Ber. C 47,12 H 2,97 N 5,50%,

Gef. C 47,48 H 2,87 N 5,46%.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Komplexe 4 und 5

Eine Suspension von 0,1 mmol von [IrCp*Cl₂]₂ bzw. [Ru(*p*-Cymol)Cl₂]₂ und 38 mg (0,2 mmol) **1** wird mit 0,2 mmol Natriummethanolat in Methanol versetzt und 2 h gerührt. Die klare Lösung wird im Vak. zur Trockne eingedunstet, der Rest in 4 ml Chloroform aufgenommen und vom Natriumchlorid abzentrifugiert; aus den Lösungen wird **4** bzw. **5** mit Pentan ausgefällt. Die Komplexe werden im Vak. bei ca. 70 °C getrocknet.

[IrCp*Cl{C₆H₅CCHC(COO)=NO}]₂·2CHCl₃ (**4**): Gelbe Prismen (aus CHCl₃/Pentan). – Ausb. 75%. – IR (KBr), cm⁻¹: 1681 vs (ν_{as}COO); 1380 m (ν_sCOO); 1275 vs; 1033 m (N–O). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃), ppm: δ = 1,83 (s, 15H, CH₃); 6,95 (s, 1H, CH); 7,53 (m, 3H, C₆H₅); 7,74 (m, 2H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (67,5 MHz, CDCl₃), ppm: δ = 9,39 [C(CH₃)₅]; 77,45 (CHCl₃); 86,50 [C(CH₃)₅]; 100,73 (CH); 125,98 (*ipso*-C₆H₅); 126,26, 129,64 (*o,m*-C₆H₅); 132,13 (*p*-C₆H₅); 158,28 (C=C); 165,76 (C=N); 174,24 (COO).

C₂₀H₂₁ClIrNO₃·2CHCl₃ (789,8)

Ber. C 33,45 H 2,93 N 1,77%,

Gef. C 34,03 H 2,97 N 1,86%.

[Ru(*p*-Cymol)Cl{C₆H₅CCHC(COO)=NO}]₂·2CHCl₃ (**5**): Orangefarbene Nadeln (aus CHCl₃/Pentan). – Ausb. 85% (Kristalle). – IR (KBr), cm⁻¹: 1668 vs (ν_{as}COO); 1389 w (ν_sCOO); 1277 s; 1014 m (N–O). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃), ppm: δ = 1,38 [d, 6H, ³J_{HH} = 6,9 Hz, CH(CH₃)₂]; 2,40 (s, 3H, C₆H₄-CH₃); 3,01 [m, 1H, CH(CH₃)₂]; 5,52 (m, 2H, C₆H₄); 5,78 (m, 2H, C₆H₄); 6,87 (s, 1H, CH); 7,54 (m, 3H, C₆H₅); 7,74 (m, 2H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (67,5 MHz, CDCl₃), ppm: δ = 18,98 (C₆H₄-CH₃); 22,29, 22,63 [CH(CH₃)₂]; 31,45 [CH(CH₃)₂]; 77,52 (CHCl₃); 80,35, 80,97, 82,55, 83,79 (CH von C₆H₄); 99,72, 102,57 (C von C₆H₄); 100,23 (CH); 125,94 (*ipso*-C₆H₅); 126,23, 129,67 (*o,m*-C₆H₅); 132,14 (*p*-C₆H₅); 158,76 (C=C); 165,61 (C=N); 175,45 (COO).

C₂₀H₂₀ClIrNO₃Ru·2CHCl₃ (697,7)

Ber. C 38,87 H 3,18 N 2,01%,

Gef. C 38,78 H 3,40 N 1,97%.

$[Pd\{C_6H_5\overline{CHCH_2C(COO)=NO}\}_2] \cdot 2H_2O$ (6): Eine wäßrige Lösung (3 ml) von 114 mg (0,15 mmol) Na_2PdCl_4 wird mit einer wäßrigen Lösung (5 ml) von 57 mg (0,3 mmol) **2** und 0,3 mmol Natriummethanolat versetzt und 1 h gerührt. Der gelbe Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und im Vak. bei ca. 70 °C getrocknet. Braunes Pulver; Ausb. 61%. – IR (Nujol), cm^{-1} : $\nu = 1673$ vs, 1621 vs ($\nu_{as}COO$); 1380 sh, 1364 s (ν_sCOO); 1247 vs; 1057 s, 1029 s (N–O). – 1H -NMR (270 MHz, DMSO- d_6), ppm: $\delta = 3,1$ – $3,8$ (m, br., 2H, CH_2); 5,8–6,0 (m, br., 1H, CH); 7,25–7,55 (m, br., 5H, C_6H_5).

$C_{20}H_{16}N_2O_6Pd \cdot 2H_2O$ (522,8)

Ber. C 45,94 H 3,85 N 5,36%,
Gef. C 45,23 H 3,31 N 5,30%.

$[Pd\{Et_3P\}Cl\{C_6H_5\overline{CHCH_2C(COO)=NO}\}]$ (7): Eine methanolische Suspension (4 ml von 118 mg (0,2 mmol) $[Pd(Et_3P)Cl_2]_2$ wird mit einer methanolischen Lösung (5 ml) von 76 mg (0,4 mmol) **2** und 0,4 mmol NaOMe versetzt und 4 h gerührt. Die klare Lösung wird zur Trockne eingengt, der Rückstand mit 5 ml $CHCl_3$ gerührt (der weiße Rückstand wird verworfen) und das Rohprodukt durch Zugabe von Pentan ausgefällt. Der Komplex wird durch zweimaliges Umfällen aus Chloroform mit Pentan gereinigt. Gelbes Pulver. – Ausb. 39%. – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$), ppm: $\delta = 1,09$ – $1,40$ (m, 9H, CH_3); 1,8–2,0 (m, 6H, CH_2); 3,25–3,75 (2×dd, 2H, CH_2); 5,90 (m, 1H, CH); 7,30–7,50 (m, 5H, C_6H_5). – ^{13}C -NMR (100,5 MHz, $CDCl_3$), ppm: $\delta = 7,65$ (d, $^2J_{PC} = 3$ Hz, CH_3); 14,93 (d, $^1J_{PC} = 31$ Hz, CH_2); 40,36 (CH_2); 86,58 (CH); 126,42, 128,97 (*o,m*- C_6H_5); 129,34 (*p*- C_6H_5); 137,29 (*ipso*- C_6H_5); 158,07 (C=N); 166,22 (COO). – ^{31}P -NMR (109 MHz, $CDCl_3$), ppm: $\delta = 41,30$.

$C_{16}H_{23}ClNO_3PPd$ (450,2)

Ber. C 42,68 H 5,15 N 3,11%,
Gef. C 41,15 H 4,48 N 3,09%.

$[Pd\{C_6H_4CH_2N(CH_3)_2\}\{C_6H_5\overline{CHCH_2C(COO)=NO}\}] \cdot \{C_6H_5\overline{CHCH_2C(COO)=NO}\} \cdot C_6H_5\overline{CHCH_2C(COOH)=NO} \cdot H_2O$ (8): Eine methanolische Suspension (5 ml) von $[Pd(C_6H_4CH_2N(CH_3)_2Cl)_2]$ (72 mg, 0,13 mmol) wird mit einer Lösung von **2** (50 mg, 0,26 mmol) in 5 ml Chloroform und mit methanolischer NaOMe-Lösung (0,26 mmol) versetzt und 3 h gerührt. Die klare, gelbe Lösung wird im Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 5 ml $CHCl_3$ gerührt. Nach Abzentrifugieren von NaCl wird die Lösung mit Pentan versetzt. Das ausgefallene, gelbe Pulver wird im Vak. bei ca. 70 °C getrocknet.

Hellgelbes Pulver; Ausb. 39%. – IR (KBr) cm^{-1} : 1715 m (C=O von COOH); 1652 vs, 1614 vs, 1594 vs, 1579 vs; 1408 m (ν_sCOO); 1252 vs; 993 m (N–O des Anions); 922 m (N–O der Säure). – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$), ppm: $\delta = 2,93$ [s, br, 6H, $N(CH_3)_2$]; 3,22, 3,66 (2×dd, 2H, CH_2 der Säure, $^2J = 18$ Hz, $^3J = 11$ und 9 Hz); 3,32, 3,73 (2×dd, 2H, CH_2 des Anions, $^2J = 19$ Hz, $^3J = 10$ und 9 Hz); 3,97 (dd, 2H, $^2J = 11$ Hz, CH_2); 4,3 (br, 2H, H_2O); 5,82 (dd, 1H, CH der Säure, $^3J = 11$ und 9 Hz); 5,91 (dd, 1H, CH des Anions, $^3J = 10$ und 9 Hz); 7,00 (m, 3H, 4,5,6- C_6H_4); 7,31–7,51 (m, 11H, C_6H_5 der Säure und des Anions (10H)+3- C_6H_4 (1H)). – ^{13}C -NMR (67,5 MHz, $CDCl_3/CD_3OD$), ppm: $\delta = 41,50$, 41,60 (CH_2 Säure/Anion); 52,17, 52,23 (N- CH_3); 72,73 (CH_2); 85,50, 86,32 (CH Säure/Anion); 122,34, 125,78, 125,84, 125,95, 126,30, 126,50, 129,06, 129,12, 129,26, 129,51, 129,69, 129,78, 134,32, 138,33, 139,99, 143,32, 148,20, 152,52 (C=N?), 160,42, 162,57, 165,49 (die Signale lassen sich nur schwierig zuordnen).

$C_{19}H_{20}N_2O_3Pd \cdot C_{10}H_9NO_3 \cdot 2H_2O$ (640,0)

Ber. C 54,42 H 4,88 N 6,57%,
Gef. C 53,85 H 4,58 N 6,58%.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Komplexe 9–11

0,1 mmol von $[CoCp^*(CO)_I_2]$, $[IrCp^*Cl_2]_2$ bzw. $[Ru(p\text{-Cymol})Cl_2]_2$, 0,2 mmol **2** und 0,2 mmol einer methanolischen NaOMe-Lösung werden 10–20 h gerührt und die klare Lösung wird anschließend zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in 5 ml $CHCl_3$ gerührt und durch Zentrifugieren vom unlöslichen NaCl abgetrennt. Aus der $CHCl_3$ -Lösung werden die Produkte mit Pentan ausgefällt und im Vak. bei ca. 70 °C getrocknet. Im Falle des Ru-Komplexes bildet sich eine ölige Substanz, die in Pentan bis zur vollständigen Umwandlung in ein Pulver gerührt wird.

$[CoCp^*I\{C_6H_5\overline{CHCH_2C(COO)=NO}\}] \cdot 1,5CHCl_3$ (9): Schwarz-grünes Pulver. – Ausb. 65%. – IR (KBr), cm^{-1} : $\nu = 1652$ vs, br ($\nu_{as}COO$); 1374 m (ν_sCOO); 1287 m, 1268 m, 1015 m, 999 m (N–O). – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$), ppm: $\delta = 1,68$, 1,73 (2 s, 15H, CH_3); 2,95 (dd, 0,5H, CH_2); 3,44 (m, 1H, CH_2); 3,68 (dd, 0,5H, CH_2); 5,98–6,13 (m, 1H, CH), 7,35–7,60 (m, 5H, C_6H_5). – ^{13}C -NMR (67,5 MHz, $CDCl_3$), ppm: $\delta = 11,07$, 11,21 [$C(CH_3)_5$]; 77,45 ($CHCl_3$); 93,61, 93,72 [$C(CH_3)_5$]; 127,19, 127,70, 129,23, 129,62, 130,16 (*o,m,p*- C_6H_5); 137,18, 138,50 (*ipso*- C_6H_5); (weitere Signale können nicht beobachtet werden).

$C_{20}H_{23}CoINO_3 \cdot 1,5 CHCl_3$ (690,3)
Ber. C 37,41 H 3,58 N 2,03%,
Gef. C 36,69 H 3,75 N 2,29%.

$[IrCp*Cl\{C_6H_5\overline{CH}CH_2C(COO)=NO\}]$ (**10**):
Gelbes Pulver (aus CH_2Cl_2 /Pentan lange gelb-orange Nadeln). – Ausb. 95%. – IR (KBr), cm^{-1} : $\nu = 1663$ vs, br (as. COO); 1382 m, 1368 m (sy. COO); 1255 s, 1034 m, 1006 m, 997 m (N–O). – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$), ppm: $\delta = 1,74, 1,77$ (2 s, 15H, CH_3); 3,17–3,92 (4×dd, 2H, CH_2); 5,94–6,09 (2×dd, 1H, CH), 7,39 (m, 5H, C_6H_5). – ^{13}C -NMR (67,5 MHz, $CDCl_3$), ppm: $\delta = 9,28, 9,33$ [$C(CH_3)_5$]; 40,00, 41,42 (CH_2); 86,80, 86,88 [$\underline{C}(CH_3)_5$]; 88,66, 88,95 (CH); 126,54, 126,76, 129,36, 129,53 (*o,m*- C_6H_5); 129,67, 129,98 (*p*- C_6H_5); 137,85, 138,50 (*ipso*- C_6H_5); 155,23, 155,61 (C=N); 167,24, 167,41 (COO).

$C_{20}H_{23}ClIrNO_3$ (553,1)
Ber. C 43,43 H 4,19 N 2,53%,
Gef. C 43,15 H 4,32 N 2,48%.

$[Ru(p-Cymol)Cl\{C_6H_5\overline{CH}CH_2C(COO)=NO\}] \cdot 0,5 CHCl_3$ (**11**): Orangefarbenes Pulver. – Ausb. 76%. – IR (KBr), cm^{-1} : $\nu = 1657$ vs, 1641 sh, 1619 m, 1388 m, 1376 m (sy. COO); 1280 s, 1257 s, 999 m (N–O). – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$), ppm: $\delta = 1,30$ [m, 6H, $CH(CH_3)_2$]; 2,30, 2,33 (2×s, 3H, $C_6H_4-CH_3$); 2,94 [m, 1H, $\underline{CH}(CH_3)_2$]; 3,10–3,90 (4×dd, 2H, CH_2); 5,46 (br., 2H, C_6H_4); 5,67 (br., 2H, C_6H_4); 6,01 (m, 1H, CH); 7,39, 7,47 (br., 5H, C_6H_5). – ^{13}C -NMR (67,5 MHz, $CDCl_3$), ppm: $\delta = 18,99$ ($C_6H_4-\underline{CH}_3$); 22,30, 22,36, 22,51, 22,57 [$\underline{CH}(CH_3)_2$]; 31,28, 31,33 [$\underline{CH}(CH_3)_2$]; 39,50, 41,02 (CH_2); 80,57, 80,63, 81,42, 81,45, 82,45, 82,78, 83,67, 84,35 (CH von C_6H_4); 88,34, 88,92 ($\underline{CH}-C_6H_5$); 99,91, 99,95, 102,73, 103,15 (C von C_6H_4); 126,65, 126,81, 129,30, 129,51, 129,57,

129,96 (CH von C_6H_5); 137,70, 138,71 (*ipso*- C_6H_5); 155,74, 156,29 (C=N); 166,48, 166,61 (COO).

$C_{20}H_{22}ClNO_3Ru \cdot 0,5 CHCl_3$ (520,6)
Ber. C 47,29 H 4,35 N 2,69%,
Gef. C 47,90 H 4,45 N 2,81%.

Kristallstrukturbestimmung von **10**

$C_{20}H_{23}ClIrNO_3 \cdot 1/4 CH_2Cl_2$, $M = 547,28$, orangefarbene Nadel, Kristallgröße $0,60 \times 0,25 \times 0,20$ mm, hexagonal, Raumgruppe $P6(1)$, $a = b = 22,901(3)$, $c = 8,097(2)$ Å, $\gamma = 120^\circ$, $V = 3677,6(11)$ Å³, $Z = 6$, Absorptionskoeffizient $5,626$ mm⁻¹, $d_{ber.} = 1,556$ g/cm³, Diffraktometer Syntex R3, $T = 293(2)$ K, Scan-Typ: ω , Meßbereich $4,10 \leq 2\theta \leq 43,08^\circ$; $\pm h + k \pm l$; 6116 gemessene Reflexe, 2821 unabhängige Reflexe, 2339 beobachtete Reflexe [$F > 4\sigma(F)$]; Lösung mit SHELXTL-PLUS 4.11/V nach der Patterson-Methode, Verfeinerung mit SHELXL (Sheldrick 1993); 252 Parameter, H-Atome geometrisch positioniert (riding model), max/min Restelektronendichte $1,402/-0,422$ eÅ⁻³, $R = 0,0551$, $wR2 = 0,1330$ [$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0,0947P)^2 + 6,0948P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$], Flack-faktor 0,02(3). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 59061, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Post-Doktoranden-Stipendium an R. L.), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG, Frankfurt, gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung.

- [1] 84. Mitteilung. R. Bergs, R. Krämer, M. Maurus, B. Schreiner, R. Urban, Ch. Missling, K. Polborn, K. Sünkel, W. Beck, Z. Naturforsch. **51b**, 187 (1996).
[2] Röntgenstrukturanalyse.
[3] R. Krämer, H. Wanjek, K. Polborn, W. Beck, Chem. Ber. **126**, 2421 (1993).
[4] R. Lampeka, R. Bergs, R. Krämer, K. Polborn, W. Beck, Z. Naturforsch. **49b**, 225 (1994) und dort zitierte Literatur.

- [5] a) R. Lampeka, R. Bergs, R. F. de Bobadilla, K. Polborn, Sh. Mihan, W. Beck, J. Organomet. Chem. **491**, 203 (1995);
b) R. Bergs, R. Lampeka, Ch. Robl, W. Beck, Z. Naturforsch. **49b**, 483 (1994);
c) R. Lampeka, Z. D. Uzakbergenova, V. V. Skopenko, Z. Naturforsch. **48b**, 409 (1993) und dort zitierte Literatur;
d) R. Lampeka, H. Wanjek, W. Beck, Z. Naturforsch., im Druck.

- [6] G. Regnier, Y. Charton, J. Duhault, J. Espinal, Eur. Pat. Appl. EP 593,348; F. Lepage, F. Tombret, G. Guvier, A. Marivain, J. M. Gillardin, Eur. J. Med. Chem. **27**(6), 581 (1992); D. Simoni, S. Manfredini, M. A. Tabrizi, R. Bazzanini, Drug Des. Discovery **8**(3), 165 (1992); W. Schwab, H. Anagnostopulos, E. Porsche-Wiebkling, J. Grome, Eur. Pat. Appl. EP 451,790; T. F. Frickel, A. Nuerrrenbach, H. Theobald, Ger. Offen. DE 3,434,947; R. Imhof, E. Kyburz, Ger. Offen. DE 3,530,046; M. Varasi, P. Pevarello, R. Amici, N. Carfagna, A. Bonsignori, Ger. Offen. DE 4,401,159.
- [7] D. Babin, M. Benoit, J. P. Demoute, PCT Int. Appl. WO 9,316,054; W. Hallenbach, H. J. Santel, K. Luerssen, R. R. Schmidt, Eur. Pat. Appl. EP 551,821; H. Wolf, R. Kirsten, H. J. Santel, K. Luerssen, R. R. Schmidt, Eur. Pat. Appl. EP 459,244; P. A. Cain, S. M. Cramp, D. A. Roberts, Eur. Pat. Appl. EP 487,357.
- [8] S. D. Abbot, P. Lane-Bell, K. P. S. Sidhu, J. C. Vederas, J. Am. Chem. Soc. **116**, 6513 (1994); S. Yang, W. Hayden, H. Griengl, Monatsh. Chem. **125**, 469 (1994); S. K. Armstrong, E. W. Collington, J. G. Knight, A. Naylor, S. Warren, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1433 (1993); S. Auricchio, A. Ricca, Tetrahedron **43**(17), 3983 (1987).
- [9] T. Sliva, Dissertation, Kiev (1990).
- [10] R. Lampeka, Z. D. Uzakbergenova, unveröffentlichte Daten.
- [11] E. Bergs, Dissertation, München (1994) und dort zitierte Literatur.
- [12] S. A. Frith, J. L. Spencer, Inorg. Synth. **23**, 15 (1983).
- [13] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, Inorg. Synth. **29**, 228 (1992).
- [14] M. A. Bennet, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, Inorg. Synth. **22**, 74 (1982).
- [15] A. C. Cope, E. C. Friedrich, J. Am. Chem. Soc. **90**, 909 (1968).
- [16] F. R. Hartley, Organomet. Chem. Rev. **6**, 119 (1970).
- [17] G. S. King, P. D. Magnus, H. S. Rzepa, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 437 (1972).