

# Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, CXLXXX [1]. Kationische Bis( $\alpha$ -Aminosäuremethylester)-N,O-Chelatkomplexe von Palladium(II) $[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CHRCO}_2\text{Me})_2]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$

Metal Complexes of Biologically Important Ligands, CXLXXX [1].

Cationic Bis( $\alpha$ -Amino Acid Methylester)-N,O-Chelate Complexes  
of Palladium(II)  $[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CHRCO}_2\text{Me})_2]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$

Jan Schapp und Wolfgang Beck

Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität,  
Butenandtstr. 5-13, D-81377 München

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Beck. E-mail: wbe@cup.uni-muenchen.de

*Herrn Professor Joachim Strähle zum 65. Geburtstag gewidmet*

Z. Naturforsch. **57 b**, 280–284 (2002); eingegangen am 17. Dezember 2001

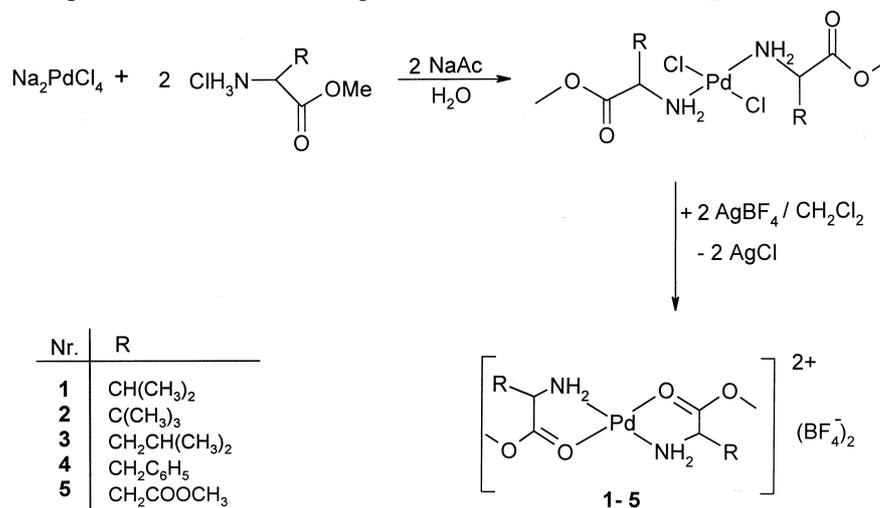
Palladium(II), Complexes,  $\alpha$ -Amino Acid Esters

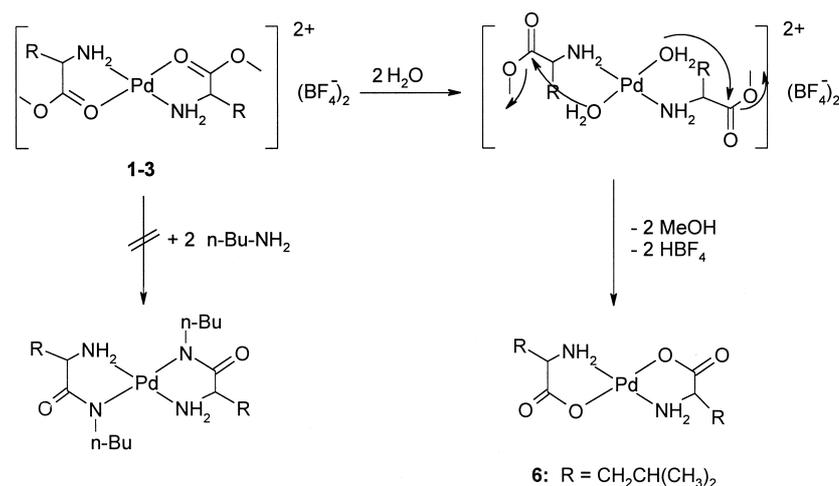
Reactions of the palladium(II) complexes *trans*-Cl<sub>2</sub>Pd(L-NH<sub>2</sub>CHRCO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> with AgBF<sub>4</sub> in dichloromethane give the cationic chelate complexes  $[\text{Pd}(\text{L-NH}_2\text{CHRCO}_2\text{Me})_2]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  (R = CHMe<sub>2</sub>, CMe<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Ph, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me) in which the  $\alpha$ -amino acid methylesters function as bidentate ligands. The complexes **1** - **5** are highly sensitive towards water.

## Einleitung

Buckingham [2], Collman [3] und Busch [4] gelang die Peptidsynthese aus  $\alpha$ -Aminosäureestern an Amin-Cobalt(III)-Komplexen, wobei das Cobalt(III)-Ion als Aminoschutzgruppe und aktivierend für die Esterfunktion wirkt. Im Zuge unserer Arbeiten über die Bildung von Peptiden [5] und Cyclopeptiden [6] in der Koordinationssphäre von Metallatomen interessierte uns die Synthese von kationischen Palladium-Komplexen mit N,O- $\alpha$ -Aminosäureester-Chelatliganden. In solchen Komplexen

wird durch das Lewis-saure Palladium-Ion die Carbonyl-Gruppe des Esters polarisiert und damit könnte sie einem nukleophilen Angriff, z. B. eines weiteren  $\alpha$ -Aminosäureesters (unter Bildung eines Dipeptids), zugänglich werden. Komplexe mit zweizähligen N,O-Aminosäureester-Liganden wurden seit langem als aktive Species für die Metallionen-katalysierte Hydrolyse von Aminosäureestern [7 - 9, 2b] sowie für die Bildung von Dipeptiden an  $[(\text{amin})_4\text{Co}(\text{NH}_2\text{CHRCO}_2\text{R}')_2]^{3+}$  [2 - 4, 10] diskutiert und erkannt. Über Dipeptid-ester-Palladium-Komplexe und einige Versuche,





offenkettige Peptide am Palladium(II)-Ion aufzubauen, haben wir vor kurzem berichtet [11].

### Ergebnisse und Diskussion

Als Ausgangsverbindungen für kationische  $\alpha$ -Aminosäureester-Komplexe von Pd(II) erwiesen sich die Verbindungen *trans*-Cl<sub>2</sub>Pd(NH<sub>2</sub>CHR-CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> als geeignet, die aus PdCl<sub>2</sub> [12] oder PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> [13, 14] und L- $\alpha$ -Aminosäureestern erhalten werden können. Durch Abstraktion der Chlorid-Liganden aus diesen Komplexen entstehen zwei freie Koordinationsstellen, die von den Carbonylgruppen der Ester besetzt werden. Als geeignetes Lösungsmittel für die Herstellung der Komplexe **1 - 5** erwies sich wasserfreies Dichlormethan; nicht geeignet sind Aceton, Methanol oder Acetonitril. Die Komplexe **1 - 5** sind extrem empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit und zerfließen an Luft augenblicklich.

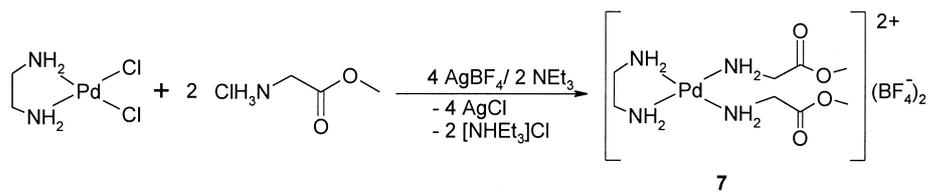
Die IR-Spektren liefern einen zuverlässigen Beweis für die Koordination der Ester-Carbonyl-Gruppe. Die charakteristische Verschiebung der CO-Banden nach kleineren Wellenzahlen wurde bei Komplexen von  $\eta^2$ -koordinierten  $\alpha$ -Aminosäureestern [8, 9, 13, 15] und anderen Carbonsäureestern [16] schon mehrfach beschrieben. Die Verbindungen **1 - 5** zeigen eine besonders große Verschiebung der Ester-IR-Banden (von  $\sim 1730$  bis auf  $1604\text{ cm}^{-1}$ ) auf, da hier am Metall-Zentrum keine weiteren Liganden als Elektronen-Donoren wirken können und der Komplex dikationisch ist. Aus dem starken Elektronenmangel erklärt sich auch die hohe Empfindlichkeit gegenüber Wasser. Die Reaktion

von **1 - 5** mit Wasser (Luftfeuchtigkeit) läßt sich im IR-Spektrum sehr einfach durch die Abnahme der Intensität der Carbonyl-Absorption des koordinierten Esters und der Zunahme der Intensität der „freien“ Ester-Bande bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  verfolgen. Für die Carbonyl-koordinierte Verbindung (Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt-CH<sub>2</sub>-C(O)OMe wurden Banden bei  $1710$  und  $1605\text{ cm}^{-1}$  angegeben [17], wobei vermutlich die Absorption bei höheren Wellenzahlen einer zweiten Verbindung mit nicht koordinierter Ester-Funktion zuzuschreiben ist. Die Absorptionen von **1 - 5** bei  $1015 - 1090\text{ cm}^{-1}$  sind charakteristisch für „freie“ BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind die stark zu tiefem Feld verschobenen Signale der quartären C-Atome der Estergruppen zu beobachten. Z. B. liegt das C<sub>q</sub>-Signal von Cl<sub>2</sub>Pd(LeuOEt)<sub>2</sub> bei  $172.7\text{ ppm}$  [14], während bei **3** mit koordinierter Esterfunktion das entsprechende Signal bei  $189.9\text{ ppm}$  erscheint. Aufgrund der langen Meßzeit ist diese Verschiebung nur für die stabileren Komplexe **1 - 3** zu beobachten.

### Folgereaktionen

Die Aufnahme von Wasser in **1 - 5** führt zu der IR-spektroskopisch eindeutig nachweisbaren Verdrängung der Carbonylgruppe vom Palladium-Ion. Die freien Koordinationsstellen werden von Wasser besetzt. Im IR-Spektrum des ersten Hydrolyseprodukts sind die vormals scharfen NH<sub>2</sub>-Banden im Bereich von  $3150 - 3590$  durch die breiten OH-Absorptionen überlagert. Aus **3** entsteht mit einem Überschuß an Wasser der neutrale Chelat-Komplex **6** [14], wobei möglicherweise die Hydrolyse des Esters durch einen intermolekularen Angriff des



7

Verbindung	Aminosäure-methylester	Rest	$\nu$ C=O koordiniert (cm <sup>-1</sup> )	<sup>13</sup> C-NMR C <sub>q</sub> (ppm)
1	Valin	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1610	189.3
2	<i>tert</i> -Leucin	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1604	189.5
3	Leucin	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1615	189.9
4	Phenylalanin	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1609	169.1
5	Asparaginsäure	CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	1624	170.8

Tab. 1. Spektroskopische Daten von 1 - 5.

koordinierten H<sub>2</sub>O-Moleküls zustandekommt, wie dies auch von Kostic *et al.* [18] für die Hydrolyse (Spaltung) von Peptiden an Pd(II)-Komplexen angenommen wird.

*n*-Butylamin setzt sich mit den Komplexen 1 - 3 nicht zu dem Aminosäureamid-Komplex um, vielmehr wird nur die Esterfunktion aus der Koordination an Pd(II) verdrängt, ohne nach dem von Buckingham *et al.* formulierten Mechanismus [2] zu reagieren. Dies ist aus den IR-Spektren der Lösungen von 1 - 3 nach Zugabe von *n*-Butylamin zu entnehmen, die die charakteristische Bande des „freien“ Esters bei 1730 cm<sup>-1</sup> aufweisen. Nucleophile (Wasser, Amin) greifen also in 1 - 5 zunächst nicht an der Carboxyl-Gruppe an, sondern substituieren die Carbonyl-Gruppen am Pd(II). Terashima *et al.* fanden, daß die Cu(II)-katalysierte Umsetzung von Aminosäureestern mit primären Aminen zu Aminosäureamiden führt [12].

Zur Prüfung, ob eventuell eine Peptid-Bildung nach dem von Terashima *et al.* [12] vorgeschlagenen Mechanismus unter Deprotonierung einer koordinierten NH<sub>2</sub>-Gruppe am Pd(II) erfolgt, wurde (en)PdCl<sub>2</sub> mit Glycinmethylester unter Zusatz der Base NEt<sub>3</sub> sowie von AgBF<sub>4</sub> umgesetzt. Bei dieser Reaktion entsteht jedoch – auch bei längerer Reaktionszeit (2 d) – die Verbindung 7 mit zwei über die Aminogruppe koordinierten Glycinestern. Der Einsatz einer starken Base (NaOMe) oder die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 65 °C in Methanol führten lediglich zur Zersetzung von 7 unter Abscheidung von Palladium(0). [Pd(en)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> ist ein wirksamer Katalysator für die Hydrolyse von Aminosäureestern [9,19] und von Peptiden [18]. Di-, Tri- und Tetrapeptide entstehen dagegen bei

der Umsetzung von Cu(GlyOEt)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit Glycinester [12].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei Reaktionen von kationischen  $\alpha$ -Aminosäureester-Komplexen von Pd(II) keine Hinweise für Peptid-Bildung gefunden werden konnten [11]. Dies steht auch im Einklang mit Ergebnissen von Terashima *et al.* [12]. Andererseits erfolgt die Bildung von Cyclotetrapeptiden aus Dipeptidestern an Pd(II) in guten Ausbeuten [6] und die Hydrolyse von Amid-Bindungen [18] – die Umkehrung der Peptid-Bildung – sowie die Hydrolyse von Aminosäureestern [7 - 9, 19] werden durch Pd(II) katalysiert.

#### Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in Schlenk-Rohren unter trockenem Schutzgas (Argon bzw. Stickstoff) und mit getrocknetem Dichlormethan durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen *trans*-Pd(L-Aminosäureester)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [14] wurden durch Deprotonierung von 2 mmol L-Aminosäureester mit 164 mg (2 mmol) Natriumacetat in 10 ml H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> und nachfolgender Zugabe von 294 mg (1 mmol) Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> erhalten. Innerhalb von 1 h scheiden sich die Komplexverbindungen aus der Lösung ab. Nach der Abtrennung von der Lösung durch Filtration erhält man die hellgelben Produkte nach gründlicher Trocknung im Hochvakuum. Ausb. ca. 90 %.

#### [Pd(L-ValOMe)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (1)

423 mg PdCl<sub>2</sub> (L-ValOMe)<sub>2</sub> (0.96 mmol) werden in 6 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und unter Licht- und Luftabschluß zu unter Schutzgas abgewogenen 412 mg (2.1 mmol) AgBF<sub>4</sub> pipettiert. Aus der hellroten Reaktionslösung fällt ein farbloser AgCl-Niederschlag, der abgetrennt wird. Nach Eindampfen des Lösungsmittels im Vakuum erhält

man die sehr hygroskopische Verbindung **1**: Gelbes Pulver, Ausbeute 460 mg (84%). – IR (Nujol):  $\nu = 3304$  w, 3252 w, 3157 w (NH), 1736 w, 1610 vs (C=O), 1057 vs, 1035 vs (BF). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.14$  (t,  $^3J = 9$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.23 (t, 7 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.35 - 2.39 (m, 1H, CH), 4.07 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.91 (m, 1H, CH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (68 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17.4$  ( $\text{CH}_3$ ), 17.8 ( $\text{CH}_3$ ), 31.5 (CH), 57.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 67.4 ( $\alpha\text{-C}$ ), 189.5 ( $\text{COOCH}_3$ ). –  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (560.37): ber. C 25.69, H 5.00, N 5.00; gef. C 25.62, H 4.52, N 4.66.

$[\text{Pd}(\text{L-tert-LeuOMe})_2](\text{BF}_4)_2$  (**2**)

175 mg  $\text{PdCl}_2$  ( $\text{L-tert-LeuOMe}$ )<sub>2</sub> (0.37 mmol) werden in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, und unter Lichtausschluß zu 146 mg (0.75 mmol)  $\text{AgBF}_4$  gegeben. Der farblose Niederschlag wird abzentrifugiert und die hellrote Lösung im Hochvakuum zur Trockene eingeengt. Gelbes, stark hygroskopisches Pulver, Ausbeute 90%. – IR (Nujol):  $\nu = 3300$  w, 3256 w, 3151 w (NH), 1735 w (C=O), 1604 vs (C=O), 1087 - 1015 vs (BF). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.18$  (s, 9H), 4.11 (s, 3H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (68 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.3$  ( $\text{CH}_3$ ), 35.5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 57.7 ( $\text{OCH}_3$ ), 70.7 ( $\alpha\text{-C}$ ), 189.3 ( $\text{COOCH}_3$ ). –  $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$  (570.42): ber. C 29.48, H 5.26, N 4.91; gef. C 30.06, H 5.73, N 4.59.

$[\text{Pd}(\text{L-LeuOMe})_2](\text{BF}_4)_2$  (**3**)

150 mg  $\text{PdCl}_2$  ( $\text{L-LeuOMe}$ )<sub>2</sub> (0.32 mmol) werden in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und zu 125 mg (0.64 mmol) unter Schutzgas abgewogenem  $\text{AgBF}_4$  pipettiert. Unter Lichtausschluß läßt man 15 min rühren. Durch Zentrifugieren wird der farblose  $\text{AgCl}$ -Niederschlag abgetrennt und die erhaltene Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingedampft. Gelbes, stark hygroskopisches Pulver, Ausbeute 90%. – IR (Nujol):  $\nu = 3297$  w, 3252 w, 3150 w (NH), 1739 w, 1615 vs (C=O), 1072 vs (BF). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.96$  ( $\psi\text{-t}$ ,  $^3J = 6$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.80 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.00 (t,  $^3J = \text{Hz}$ , 2H, CH), 4.05 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.29 (dd, 2H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 4.97 (s, 4H,  $\text{NH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (68 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.2$ , 22.6 ( $\text{CH}_3$ ), 23.9 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 40.7 ( $\text{CH}_2$ ), 57.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 60.7 ( $\alpha\text{-C}$ ), 189.9 ( $\text{COOCH}_3$ ). –  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$  (570.42): ber. C 29.48, H 5.26, N 4.91; gef. C 28.49, H 4.59, N 4.75.

$[\text{Pd}(\text{L-PheOMe})_2](\text{BF}_4)_2$  (**4**)

457 mg  $\text{PdCl}_2(\text{L-PheOMe})_2$  (0.88 mmol) werden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und zu einer unter Schutzgas abgewogenen Menge von 340 mg  $\text{AgBF}_4$  (1.75 mmol) pipettiert. Man läßt die Suspension 15 min unter Lichtausschluß rühren. Nach Abtrennung des farblosen Niederschlags durch Zentrifugieren erhält man das Produkt durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum. Gelbes,

stark hygroskopisches Pulver, Ausbeute 88%. – IR (Nujol):  $\nu = 3465$  w, 3296 w, 3245 w, 3158 w (NH), 1745 w, 1609 vs (C=O), 1057 vs (BF). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.30$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.84 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.40 (m, 4H, CH), 4.75 (s, 2H, NH), 6.8 (s, 2H, NH), 7.25 (m, 10H, Ar-H). –  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$  (638.46): ber. C 37.62, H 4.07, N 4.39; gef. C 37.25, H 4.48, N 4.11.

$\{\text{Pd}[\text{L-Asp}(\text{OMe})_2]\}_2(\text{BF}_4)_2$  (**5**)

200 mg  $\text{PdCl}_2$  ( $\text{L-Asp}(\text{OMe})_2$ )<sub>2</sub> (0.40 mmol) werden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und zu einer unter Schutzgas abgewogenen Menge von 156 mg (0.80 mmol)  $\text{AgBF}_4$  pipettiert. Unter Lichtausschluß läßt man 15 min rühren. Nach Abtrennung des farblosen  $\text{AgCl}$ -Niederschlags durch Zentrifugieren entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Gelbes, stark hygroskopisches Pulver, Ausbeute 90%. – IR (Nujol):  $\nu = 3300$  w, 3258 w, 3199 w (NH), 1734 s, 1600 vs (C=O), 1054 vs (BF). –  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{Pd}$  (620.34): ber. C 23.92, H 3.65, N 4.69; gef. C 24.91, H 3.76, N 4.78.

$[\text{Pd}(\text{L-LeuO})_2]$  (**6**)

100 mg  $\text{Pd}(\text{L-LeuOMe})_2(\text{BF}_4)_2$  (0.17 mmol) werden in 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Nach kurzer Zeit scheidet sich aus der hellgelben Lösung ein farbloser Niederschlag ab. Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand mit wenig Wasser gewaschen. Farbloses Pulver, Ausbeute 90%. – IR (Nujol):  $\nu = 3437$  s (OH), 3287 w, 3152 w (NH), 1646 s (C=O). –  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$  (366.75): ber. C 39.30, H 6.60, N 7.64; gef. C 38.91, H 6.62, N 7.55.

$[\text{Pd}(\text{en})(\text{GlyOEt})_2](\text{BF}_4)_2$  (**7**)

100 mg  $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2$  (0.42 mmol) werden zusammen mit 118 mg  $\text{GlyOEt}\cdot\text{HCl}$  (0.84 mmol) in 10 ml Methanol gelöst. Unter Schutzgas abgewogene 328 mg  $\text{AgBF}_4$ -Salz (1.70 mmol) gibt man zu und läßt unter Lichtausschluß 2 d rühren. Nach dem Abtrennen des  $\text{AgCl}$ -Niederschlags fällt man das Produkt mit Diethylether aus. Im Hochvakuum wird das erhaltene Produkt getrocknet. Farbloses Pulver, Ausbeute 82%. – IR (Nujol):  $\nu = 3274$  s, 3174 s (NH), 1742 s (C=O), 1034 s (BF). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 2.72$  (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.34 (s, 2H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 3.54 (s, 2H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 3.80 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (68 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 44.83$  ( $\text{CH}_2$ ), 46.29 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 51.79 ( $\text{OCH}_3$ ), 170.71 ( $\text{COOCH}_3$ ). –  $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$  (518.04): ber. C 18.53, H 4.25, N 10.81; gef. C 18.62, H 4.27, N 10.72.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für großzügige Förderung.

- [1] 142. Mitteilung: K. Haas, W. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [2] a) D. A. Buckingham, L. G. Marzilli, A. M. Sargeson, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2772, 4539 (1967); b) Übersicht: R. J. Browne, D. A. Buckingham, Ch. R. Clark, P. A. Sutton, Adv. Inorg. Chem. **49**, 307 (2000).
- [3] J. P. Collman, E. Kimura, J. Am. Chem. Soc. **89**, 6096 (1967).
- [4] Y. Wu, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4115 (1972).
- [5] W. Beck, R. Krämer, Angew. Chem. **103**, 1492 (1991); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **30**, 1467 (1991); R. Krämer, M. Maurus, K. Polborn, K. Sünkel, C. Robl, W. Beck, Chem. Eur. J. **2**, 1518 (1996); W. Hoffmüller, M. Maurus, K. Severin, W. Beck, Eur. J. Inorg. Chem. **1998**, 729; K. Haas, W. Beck, Eur. J. Inorg. Chem. 2485 (2001).
- [6] K. Haas, W. Ponikwar, H. Nöth, W. Beck, Angew. Chem. **110**, 1200 (1998); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **37**, 1086 (1998); K. Haas, E.-M. Ehrenstorfer-Schäfers, K. Polborn, W. Beck, Eur. J. Inorg. Chem. 465 (1999).
- [7] H. Kroll, J. Am. Chem. Soc. **74**, 2036 (1952); M. L. Bender, B. W. Turnquest, J. Am. Chem. Soc. **79**, 1889 (1957).
- [8] M. D. Alexander, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1130 (1966).
- [9] R. W. Hay, P. J. Morris, Met. Ions Biol. Syst. **5**, 173 (1976); M. M. A. Mohamed, M. M. Shoukry, Polyhedron **21**, 167 (2002).
- [10] N. Mensi, St. S. Isied, Inorg. Chem. **25**, 147 (1986); H. Wautier, D. Marchal, J. Fastrez, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2484 (1981); H. Wautier, V. Daffe, M. Smets, J. Fastrez, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2479 (1981).
- [11] W. Hoffmüller, R. Krämer, M. Maurus, K. Polborn, W. Beck, Z. Naturforsch. **55b**, 855 (2000).
- [12] S. Yamada, M. Wagatsuma, Y. Takeuchi, S. Terashima, Chem. Pharm. Bull. **19**, 2380 (1971); S. Terashima, M. Wagatsuma, S. Yamada, Tetrahedron **29**, 1487 (1973); M. Wagatsuma, S. Terashima, S. Yamada, Tetrahedron **29**, 1497 (1973); M. Wagatsuma, S. Terashima, S. Yamada, Chem. Pharm. Bull. **21**, 422 (1973); S. Yamada, S. Terashima, M. Wagatsuma, Japan. Kokai, JP 48032802, 19730502; C. A. 442838 (1973); A. Brack, D. Leouembe, G. Spach, Origin of Life **6**, 407 (1975).
- [13] M. P. Springer, C. Curran, Inorg. Chem. **2**, 1270 (1963); R. W. Hay, L. J. Porter, Aust. J. Chem. **20**, 675 (1967).
- [14] U. Taubald, U. Nagel, W. Beck, Chem. Ber. **117**, 1003 (1984).
- [15] A. Böhm, W. Beck, J. Organomet. Chem. **588**, 247 (1999); B. Schreiner, R. Urban, A. Zografidis, K. Sünkel, K. Polborn, W. Beck, Z. Naturforsch. **54b**, 970 (1999); A. Böhm, K. Sünkel, K. Polborn, W. Beck, J. Organomet. Chem. **552**, 237 (1998); A. Böhm, B. Schreiner, N. Steiner, R. Urban, K. Sünkel, K. Polborn, W. Beck, Z. Naturforsch. **53b**, 191 (1998); R. Bergs, R. Krämer, M. Maurus, B. Schreiner, R. Urban, C. Missling, K. Polborn, K. Sünkel, W. Beck, Z. Naturforsch. **51b**, 187 (1996); K. Severin, S. Mihan, W. Beck, Chem. Ber. **128**, 1117 (1995); R. Krämer, M. Maurus, R. Bergs, K. Polborn, K. Sünkel, B. Wagner, W. Beck, Chem. Ber. **126**, 1969 (1993).
- [16] R. W. Hay, Aust. J. Chem. **17**, 759 (1964); M. I. Bruce, A. H. White, Aust. J. Chem. **43**, 949 (1990); I. Saura-Lamas, D. M. Dalton, A. M. Arif, J. A. Gladysz, Organometallics **11**, 683 (1992); J. Milke, C. Missling, K. Sünkel, W. Beck, J. Organomet. Chem. **445**, 219 (1993); G. J. Sunley, P. del C. Menanteau, H. Adams, N. A. Bailey, P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2415 (1989); Y. Ishii, K. Ogio, M. Nishio, M. Retboll, S. Kuwata, H. Matsuzaka, M. Hidai, J. Organomet. Chem. **599**, 221 (2000); H. Werner, J. Bank, B. Windmüller, O. Gevert, W. Wolfsberger, Helv. Chim. Acta **84**, 3162 (2001).
- [17] C. Sorato, L. M. Venanzi, Inorg. Synth. **26**, 138 (1989).
- [18] N. Milovic, N. M. Kostic, Met. Ions Biol. Syst. **38**, 145 (2001); T. N. Parac, G. M. Ullmann, N. M. Kostic, J. Am. Chem. Soc. **121**, 3127 (1999) und dort zitierte Literatur.
- [19] M.-C. Lim, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 15, 1398 (1977); 726 (1978); R. W. Hay, P. Banerjee, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 362 (1981); H. Chakraborty, M. L. Rahman, Trans. Met. Chem. **19**, 481 (1994).