

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, LXIX [1].

Halbsandwichkomplexe von Cobalt(III), Rhodium(III), Iridium(III) und Ruthenium(II) mit Anionen von α -Hydroxyiminosäuren

Metal Complexes with Biological Important Ligands, LXIX [1].

Half-Sandwich Complexes of Cobalt(III), Rhodium(III), Iridium(III) and Ruthenium(II) with Anions of α -Hydroxyimino Acids

Rostislav Lampeka**, Ralph Bergs, Roland Krämer, Kurt Polborn [2], Wolfgang Beck*

Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität,
Meiserstraße 1, D-80333 München

Z. Naturforsch. **49b**, 225–232 (1994); eingegangen am 16. September 1993

Cobalt, Rhodium, Iridium, Ruthenium, 2-Hydroxyiminocarboxylate

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{X})\text{M}-\text{N}(\text{OH})\text{C}(\text{R})\text{CO}_2$ (M = Co, Rh, Ir) and

$(\eta^6\text{-p-cymene})(\text{Cl})\text{Ru}-\text{N}(\text{OH})\text{C}(\text{R})\text{CO}_2$ have been obtained by reactions of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_2]_2$ (M = Rh, Ir) and $[(\eta^6\text{-p-cymene})\text{RuCl}_2]_2$ with 2-hydroxyiminocarboxylates. These complexes are also accessible by template synthesis from hydroxylamine or O-methylhydroxylamine, α -oxocarboxylate and $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ or $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_2]_2$ (M = Rh, Ir). The structure of the S_{Ru} enantiomer of

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{I})\text{Co}-\text{N}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2$ has been determined by X-ray diffraction.

2-Hydroxyiminocarbonsäuren können als strukturelle Analoga von α -Aminosäuren aufgefaßt werden [3]. Als biochemische Zwischenstufen [4] können sie aus Pflanzen oder Mikroorganismen isoliert [5] bzw. von diesen biologisch verwertet werden [6]. In den letzten Jahren wurde das komplexchemische Verhalten von 2-Hydroxyiminocarboxylaten mit Metall-Ionen der 3 d-Reihe eingehend untersucht [3, 7]. Ein metallorganischer Dicarboxylat(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän-Komplex mit 2-Hydroxyiminocarboxylat wurde von uns beschrieben [8].

Im folgenden berichten wir über 2-Hydroxyiminocarboxylato-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)metall(III)-Komplexe des Cobalts, Rhodiums und Iridiums sowie entsprechende (η^6 -*p*-Cymol)ruthenium(II)-Komplexe. Zur Darstellung von Halbsandwich-Komplexen von Cobalt(III), Rhodium(III), Iridium(III) und Ruthenium(II) mit Chelat-Liganden haben sich $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ [9, 10], $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ (M = Rh, Ir) [9, 11] und

$(\eta^6\text{-Aren})\text{RuCl}_2]_2$ (Aren = Benzol, *p*-Cymol, Mesitylen) [9, 10 a, 12, 13] als Ausgangsverbindungen bewährt.

Ergebnisse und Diskussion

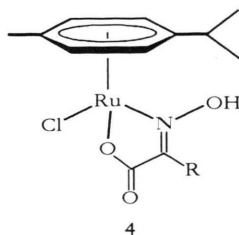
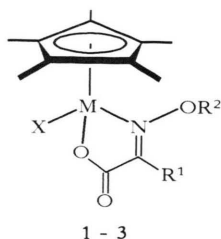
Die Synthese der 2-Hydroxyiminocarboxylato-Komplexe erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen. So können bei der unmittelbaren Umsetzung der metallorganischen Ausgangsverbindungen mit 2-Hydroxyiminocarbonsäuren und einer stöchiometrischen Menge einer methanolischen Natrium-methanolat-Lösung die Komplexe **1–4** in guten Ausbeuten erhalten werden (Methode A).

Gleichartige Verbindungen wurden durch Umsetzung der Natriumsalze von 2-Oxocarbonsäuren mit Hydroxylamin oder O-Methylhydroxylamin und $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ oder $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ hergestellt (Template-Reaktion) (Methode B).

Alle Verbindungen sind mikrokristalline Substanzen, die mit Ausnahme von **1f** an der Luft beständig sind. Sie lösen sich gut in Methanol, Methylenchlorid, Chloroform und Aceton; in Ether, Pentan und Toluol sind sie unlöslich. Bei der Synthese von **1a–h** aus Oxocarbonsäure und Hydroxylamin bzw. O-Methylhydroxylamin hängen Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute von der Natur der verwendeten Oxocarbonsäure ab.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. W. Beck.

** Ständige Adresse: Department of Chemistry, Kiev University, 252017 Kiev, Ukraine.



Ver- bindung	M	X	R ¹	R ²	Darstellungs- methode
1a	Co	I	Me	H	B
1b	Co	I	CH ₂ Ph	H	A, B
1c	Co	I	CH ₂ Me	H	B
1d	Co	I	CH ₂ CHMe ₂	H	B
1e	Co	I	Ph	H	B
1f	Co	I	CH ₂ CHMe ₂	Me	B
1g	Co	I	CH(Me)CH ₂ Me	H	B
2a	Rh	Cl	H	H	B
2b	Rh	Cl	Me	H	A, B
2c	Rh	Cl	CH ₂ Ph	H	A
3a	Ir	Cl	Me	H	A
3b	Ir	Cl	CH ₂ Ph	H	A, B

Ver- bindung	R
4a	Me
4b	CH ₂ Ph

Während die Reaktion für R¹ = CH₃, CH₂-CH₃, CH₂-Ph und CH₂-CH(CH₃)₂ in 6–8 Stunden beendet ist, beträgt die Reaktionsdauer bei Einführung eines weiteren Substituenten am β-C-Atom (**1g**, **h**) 48 Stunden und mehr. Wahrscheinlich verhindert die freie Drehbarkeit der Reste um die C_α-C_β-Bindung einen effektiven Zugang des Hydroxylaminmoleküls zu der Ketogruppe der Ketocarbonsäure. Die langsame Reaktion mit Phenylglyoxylsäure ist wahrscheinlich auf sterische Faktoren zurückzuführen.

Die Rolle des Metalls bei diesem Reaktionstyp wird bei Umsetzung mit Glyoxylsäure als einfachste Ketocarbonsäure deutlich. Während mit Rh als Zentralatom in großer Ausbeute ein Hydroxyiminocarboxylato-Komplex entsteht, konnte ein entsprechender Komplex des Cobalts nicht erhalten werden. An dieser Stelle soll auch erwähnt werden, daß die beschriebenen Cobaltverbindungen nicht immer in zufriedenstellender Ausbeute und analysenrein dargestellt werden konn-

ten. Versuche mit Ketocarbonsäuren, die eine weitere koordinationsfähige Gruppe (2-Oxoglutar-säure, Oxalessigsäure, Acetondicarbonsäure und 3-(*p*-Hydroxyphenyl)-2-oxopropionsäure) besitzen, waren erfolglos.

Früher wurde von uns gezeigt, daß 2-Hydroxyiminocarbonsäuren als zweibasige Säuren vorliegen können [3]. Deshalb wurde der Versuch unternommen, die Reaktion von [Cp*Co(CO)I₂] und Hydroxyiminocarbonsäuren mit zwei Äquivalenten Natriummethanolat durchzuführen, wobei unter Abspaltung von Natriumiodid oligo- oder polymere Kobaltkomplexe zugänglich sein sollten. Solche Rhodium- und Rutheniumverbindungen wurden bereits mit dem Anion von Phenylalanin erhalten und spektroskopisch bzw. durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert [14, 15]. Bei unseren Versuchen konnten nur hygroskopische, nicht charakterisierbare Produkte erhalten werden. Die Koordination der oximhaltigen Liganden spiegelt sich in den IR-Spektren der Verbindungen wider. Die den ν_{as}(COO)- und ν_s(COO)-Schwingungen entsprechenden Absorptionsbanden treten bei 1610–1630 und 1360–1380 cm⁻¹ auf. Die große Differenz der Wellenzahlen dieser Banden läßt auf einen stark kovalenten Charakter der Metall-Sauerstoff-Bindung schließen [16]. Es ist bekannt, daß die Koordination des Stickstoffatoms an das Metall zu einer wesentlichen Erhöhung der ν(NO)-Schwingung führt [17]. Die starke ν(NO)-Absorption liegt bei den beschriebenen Komplexen **1–4** bei 1050–1090 cm⁻¹ und ist damit um 30–70 cm⁻¹ gegenüber den freien Liganden zu höheren Wellenzahlen verschoben [17, 18]. Die ν(C=N)-Banden bei 1640–1656 cm⁻¹ sind nur geringfügig zu kleineren Wellenzahlen verschoben (Δν̄(C=N) = 5–10 cm⁻¹). Die für **1** im Bereich 500–600 cm⁻¹ meist paarweise auftretenden schwachen Banden (sie treten im freien Liganden nicht auf) könnten der ν(CoN)- bzw. ν(CoO)-Schwingung zuzuordnen sein.

Aufgrund des sp²-α-Kohlenstoffatoms in den 2-Hydroxyiminocarboxylaten zeigen die NMR-Spektren von **1–4** im Gegensatz zu den meisten Amino-carboxylat-Komplexen [11 a] nur einen Signalsatz. Die chemischen Verschiebungen der Wasserstoff- und Kohlenstoff-Kerne liegen in den zu erwartenden Bereichen. Bei den Komplexen **1b**, **2b** und **3b** mit einer Benzylgruppe am sp²-Kohlenstoffatom liegt die Verschiebung der Pentamethylcyclopenta-

dienylprotonen im Vergleich zu den übrigen Komplexen stets um 0,05–0,2 ppm bei höherem Feld. Dies kann auf den Anisotropie-Kegel der Benzylprotonen zurückgeführt werden und macht sich besonders stark in der Reihe der Cobaltverbindungen bemerkbar.

Eine weitere Besonderheit der Verbindungen **1b**, **2b**, **3b** und **4b** ist die unabhängig von Lösungsmittel und Temperatur (Hochtemperaturspektrum von **3b**) stets beobachtete Diastereotopie der CH₂-Protonen, die bei anderen Cobalt(III)-Komplexen nicht beobachtet wurde [3]. Während die ¹H-NMR-Spektren der genannten Verbindungen zwei deutlich getrennte Dubletts mit einer geminalen Kopplungskonstante von ca. 13 Hz aufweisen, zeigen die vergleichbaren Methylenprotonen der Isobutylgruppe in **1d** und **1f** nur ein Dublett mit der zu erwartenden vicinalen Kopplungskonstante. Im Fall der Benzylverbindungen scheint die freie Drehbarkeit um die C_α–C_β-Bindung eingeschränkt zu sein; die sterisch weniger anspruchsvolle Isobutylgruppe erfährt keinen Einfluß durch den Pentamethylcyclopentadienylring.

Die Signallage in den ¹³C-NMR-Spektren wird wesentlich von der Natur der Metalle beeinflusst. Bei den Rh-Komplexen **2a**, **b** liegen die Signale der Azomethinkohlenstoffatome bei tieferem Feld, die Signale der Carboxylkohlenstoffatome bei höherem Feld als die der entsprechenden Ir- (**3a**, **b**) und Ru-Komplexe (**4a**, **b**).

Bemerkenswert ist auch die wesentliche Hochfeldverschiebung der aromatischen Pentamethylcyclopentadienyl-Kohlenstoffatome der Ir-Komplexe (86–88 ppm) im Vergleich zu den Co- und Rh-Verbindungen (93–95 ppm).

Ein Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten von Amino- und Hydroxyiminocarboxylat-Komplexen von Co, Rh und Ir zeigt, daß sich die Elektronenverteilung in den Verbindungen bei Ersatz der Amino- durch die Hydroxyiminogruppe nicht entscheidend ändert.

Struktur von **1a** im Kristall

Im Kristall von **1a** liegt nur das S_{Ru}-Enantiomere vor. Die Struktur dieses Komplexes (Abb. 1) wird wie bei anderen Cp*-haltigen Komplexen von Rh, Ir und Co [9–11 a] als „three-legged piano stool“ bezeichnet. Die Abstände zwischen dem Cobalt-Atom und den Liganden entsprechen denen in den ande-

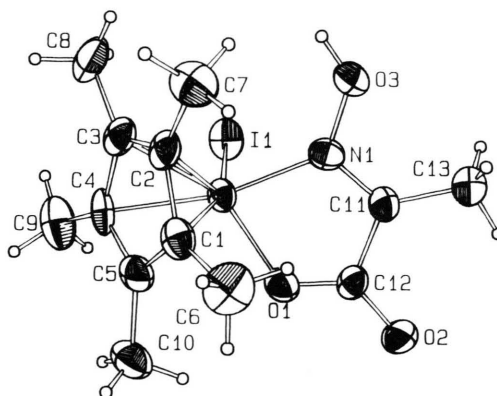


Abb. 1. Struktur von **1a** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Co1–I1 259,17(9), Co1–O1 195,3(4), Co1–N1 195,7(5), Co1–C(1–5) 204–208, O1–C12 125,6(7), O2–C12 124,7(8), O3–N1 136,6(6), N1–C11 128,3(8), O1–Co1–N1 80,3(2), O3–N1–C11 114,6(5), N1–C11–C12 111,6(5), N1–C11–C13 125,4(6), O1–C12–O2 126,0(6), O1–C12–C11 115,7(5).

ren ähnlichen Cobalt-Komplexen [9, 10]. Die Bindungslängen in dem 2-Oximinopropionsäure-Anion sind fast gleich groß wie die in den früher beschriebenen Komplexen von Mn(II) [9], Co(III) [3], Ni(II) [20] und Cu(II) [21]. Bemerkenswert ist, daß die beiden C–O-Bindungen der Carboxylgruppe in **1a** praktisch gleich lang sind (125,6(7) und 124,7(8) pm). In den bisher beschriebenen organometallischen Aminocarboxylat-Komplexen beträgt die Differenz zwischen den C–O-Bindungslängen der Carboxylgruppe ca. 4–10 pm [11 a]. Die Bindungswinkel des 2-Oximinopropionsäure-Anions liegen in einem Bereich, der charakteristisch ist für Komplexe ohne intramolekulare O–H–O-Wasserstoffbrückenbindungen [19, 22]. Das betrachtete Anion ist praktisch eben. Die Torsionswinkel O3–N1–C11–C12 und O3–N1–C11–C13 betragen in **1a** –179,67(0,46) und –1,23(0,90)°. Die Carboxylatgruppe ist in bezug auf das Molekülgerüst um ca. 6° gedreht. Die Kristallstruktur von **1a** ist in Abb. 2 dargestellt. Die Moleküle sind durch Wasserstoffbrücken zwischen den H-Atomen der Oximinogruppe und dem unkoordinierten O-Atom der Carboxylgruppe des benachbarten Komplexes zu polymeren Ketten verbunden. Der Abstand zwischen den Oximino- und Carboxylsauerstoffatomen beträgt 264 pm.

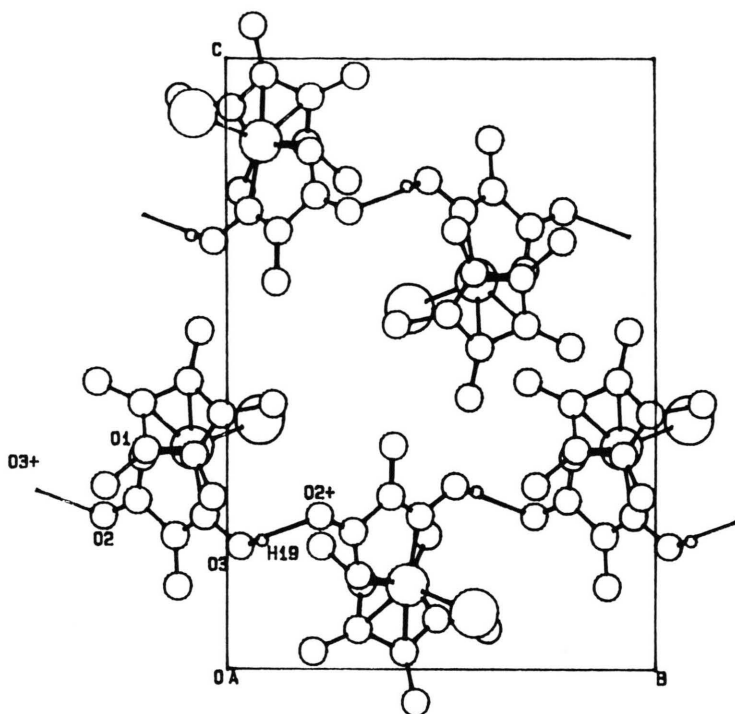


Abb. 2. Projektion der Struktur **1a** auf die *bc*-Ebene.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Methanol (puriss., <0,05% H₂O) wurde unter Argon über Molekularsieb aufbewahrt. Alle Substanzen wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeuten sind nicht optimiert. Die Ausgangskomplexe Cp*Co(CO)I₂ [23], [Cp*RhCl₂]₂ [24], [Cp*IrCl₂]₂ [24] und [(η⁶-C₆H₆)RuCl₂]₂ [25] wurden ebenso wie die 2-Hydroxyiminocarbonsäuren [18] nach Literaturvorschrift synthetisiert. Die verwendete NaOMe-Lösung wurde durch Auflösen von Natrium in Methanol erhalten und deren genaue Konzentration durch Titration bestimmt. NMR-Spektren: Jeol EX-400, GSX-270; als Standard diente TMS. OH-Signale treten in CD₃OD wegen HD-Austausch nicht auf; in CDCl₃ können OH-Signale infolge starker Peakverbreiterung oft nicht aufgefunden werden. IR-Spektren: Perkin-Elmer 841 und Nicolet 520 FT.

Darstellung von **1b** aus 2-Hydroxyiminocarbonsäure

190 mg (0,40 mmol) Cp*Co(CO)I₂ und 80 mg (0,40 mmol) des Natriumsalzes der 2-Hydroxyimino-3-phenylpropionsäure werden 3 h in 10 ml

Methanol gerührt. Die tiefgrüne Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingengt und der Rückstand in 5 ml Methylenchlorid unter Zugabe von wenigen Tropfen Methanol gerührt. Das unlösliche NaI wird durch Zentrifugieren entfernt und die klare Lösung mit ca. 50 ml Pentan überschichtet. Schwarzgrüne Tafeln oder Nadeln. – Ausb. 50 mg (25%). – NMR- und IR-Spektren sind identisch mit dem aus 2-Oxocarbonsäure und Hydroxylamin dargestellten Komplex.

C₁₉H₂₃CoINO₃ (499,2)

Ber. C 45,71 H 4,64 N 2,81%,

Gef. C 44,55 H 4,74 N 2,85%.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Verbindungen **1a–h** aus 2-Oxocarbonsäuren und Hydroxylamin

190 mg (0,40 mmol) Cp*Co(CO)I₂, 0,80 mmol 2-Oxocarbonsäure und 56 mg (0,80 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid [bzw. für **1f** 67 mg (0,80 mmol) O-Methylhydroxylamin-hydrochlorid] werden in 10 ml Methanol suspendiert und mit 1,6 mmol Natriummethanolat-Lösung versetzt. Die Reaktionszeit richtet sich nach der eingesetzten Ketocarbonsäure. Nach Abtrennen von den unlöslichen Bestandteilen durch Zentrifugieren wird die

klare, tiefgrüne Lösung im Vakuum zur Trockne eingengt und der Rückstand mit 5 ml Chloroform (und evtl. einigen Tropfen Methanol) gerührt. Der meist weiße unlösliche Anteil wird durch Zentrifugieren abgetrennt, das Produkt durch Zugabe von ca. 50 ml Pentan ausgefällt und im Vakuum bei ca. 80 °C getrocknet.

*Cp*CoI[OOC(Ph)=N-OH]* (**1a**): 16 h Rühren; durch Übersichten einer CH₂Cl₂-Lösung mit Pentan konnten wenig schwarzgrüne sargähnliche Kristalle isoliert werden, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten. – Ausb. 15 mg (9%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1649 cm⁻¹s (C=N), 1625 vs (COO, as.), 1603 s (C=C?), 1375 (COO, sy.), 1069 s (NO), 554 w, 542 w. – ¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD): δ = 1,62 [s, 15 H, C₅(CH₃)₅], 2,06 (s, br, 3 H, CH₃).

C₁₃H₁₉CoINO₃ (423,1)

Ber. C 36,90 H 4,53 N 3,31%,
Gef. C 36,78 H 4,40 N 3,84%.

*Cp*CoI[OOC(CH₂Ph)=N-OH]* (**1b**): 20 h Rühren; aus CHCl₃/Pentan entstehen kleine, schwarzblaue verwachsene Säulen. – Ausb. 59 mg (30%), Schmp. 205 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1643 cm⁻¹s (C=N), 1618s (COO, as.), 1598 (C=C, Aromat), 1374 s, br (COO, sy.), 1078 m (NO), 564 w, 523 w. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1,53 [s, 15 H, C₅(CH₃)₅], 3,86 (d, ²J = 12,5 Hz, 1 H, CH₂), 3,96 (d, ²J = 12,5 Hz, 1 H, CH₂), 7,20–7,48 (m, 5 H, C₆H₅). – ¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD): δ = 1,50 [s, br, 15 H, C₅(CH₃)₅], 3,6–4,0 (m, br, 2 H, CH₂), 7,1–7,7 (m, br, 5 H, C₆H₅).

C₁₉H₂₃CoINO₃ (499,2)

Ber. C 45,71 H 4,64 N 2,81%,
Gef. C 45,71 H 4,55 N 2,52%.

*Cp*CoI[OOC(CH₂Me)=N-OH]* (**1c**): 20 h Rühren; aus CH₂Cl₂/Pentan erhält man dunkelgrüne Prismen. – Ausb. 50 mg (24%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1643 cm⁻¹vs (C=N), 1628 vs (COO, as.), 1376 s (COO, sy.), 1080 m (NO), 542 w, 511 w. – ¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD): δ = ca. 1,1 (br, 3 H, CH₃–CH₂), 1,58 [s, br, 15 H, C₅(CH₃)₅], ca. 2,6 (vbr, 2 H, CH₃–CH₂). – ¹³C-NMR (68 MHz, CD₃OD): 10,36 [C₅(CH₃)₅], 94,71 [C₅(CH₃)₅], weitere Signale konnten nicht beobachtet werden.

C₁₄H₂₁CoINO₃ · 1/2 CH₂Cl₂

Ber. C 36,28 H 4,62 N 2,92%,
Gef. C 33,93 H 4,32 N 3,06%.

*Cp*CoI[OOC(CH₂CH(Me))=N-OH]* (**1d**): 20 h Rühren; aus CH₂Cl₂/Pentan erhält man dunkelgrüne Stäbchen. – Ausb. 40 mg (18%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1643 cm⁻¹vs (C=N), 1620 s, sh (COO, as.),

1375 (COO, sy.), 1095 s (NO), 541 w, 517 w. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0,93 [d, ³J = 6,7 Hz, 3 H, CH(CH₃)₂], 0,94 [d, ³J = 6,7 Hz, 3 H, CH(CH₃)₂], 1,69 [s, 15 H, C₅(CH₃)₅], 2,15 [m, 1 H, CH(CH₃)₂], 2,49 (d, ³J = 6,2 Hz, 2 H, CH₂), 5,30 (s, 1 H, CH₂Cl₂), 8,5 (s, br, 1 H, OH). – ¹³C-NMR (100,5 MHz, CDCl₃): δ = 10,43 [C₅(CH₃)₅], 23,22 und 23,43 [CH(CH₃)₂], 28,55 (CH₂), 37,10 [CH(CH₃)₂], 94,74 [C₅(CH₃)₅], weitere Signale konnten nicht beobachtet werden.

C₁₆H₂₅CoINO₃ · 1/2 CH₂Cl₂ (507,7)

Ber. C 39,04 H 5,16 N 2,76%,
Gef. C 36,98 H 4,93 N 2,90%.

*Cp*CoI[OOC(Ph)=N-OH]* (**1e**): 72 h Rühren; grünes Pulver. – Ausb. 30 mg (15%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1651 cm⁻¹vs (C=N), 1638 vs (COO, as.), 1596 vs (C=C, Aromat), 1072 m [NO]. – ¹H-NMR (270 MHz, [D₆] Aceton): δ = 1,72 [s, 15 H, C₅(CH₃)₅], 7,50 (m, 3 H, C₆H₅), 7,95 (m, 2 H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (100,5 MHz, [D₆] Aceton): δ = 10,41 [C₅(CH₃)₅], 93,3 [C₅(CH₃)₅], 129,1, 129,8, 132,7, 133,1 (C₆H₅), weitere Signale konnten nicht beobachtet werden.

C₁₈H₂₁CoINO₃ (485,2)

Ber. C 44,56 H 4,36 N 2,89%,
Gef. C 45,07 H 4,16 N 3,71%.

*Cp*CoI[OOC(CH₂CH(Me))=N-OCH₃]*

(**1f**): 3 h Rühren; aus CH₂Cl₂/Pentan entstehen dunkelgrüne Prismen, die sich jedoch langsam an der Luft zersetzen. – Ausb. 60 mg (32%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1656 cm⁻¹vs (C=N, COO, as.), 1355 s (COO, sy.), 1085 s, 1032 s [NO], 462 w, 430 w. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0,95 [d, ³J = 6,7 Hz, 3 H, CH(CH₃)₂], 0,97 [d, ³J = 6,7 Hz, 3 H, CH(CH₃)₂], 1,67 [s, 15 H, C₅(CH₃)₅], 2,12 [m, 1 H, CH(CH₃)₂], 2,52 (d, ³J = 7,4 Hz, 2 H, CH₂), 4,22 (s, 3 H, OCH₃). – ¹³C-NMR (100,5 MHz, CDCl₃): δ = 10,47 [C₅(CH₃)₅], 22,80 und 22,92 [CH(CH₃)₂], 27,77 (CH₂), 37,29 [CH(CH₃)₂], 65,80 (OCH₃), 93,15 [C₅(CH₃)₅], 168,04 (C=N), 172,04 (COO).

C₁₇H₂₇CoINO₃ (479,2)

Ber. C 42,61 H 5,70 N 2,92%,
Gef. C 41,88 H 5,39 N 2,86%.

*Cp*CoI[OOC(CH(Me)CH₂CH₃)=N-OH]*

(**1g**): 72 h Rühren; aus CHCl₃/Pentan erhält man ein dunkelgrünes Pulver. – Ausb. 25 mg (11%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1649 cm⁻¹vs (C=N), 1629 vs (COO, as.), 1376 s (COO, sy.), 591 w. – ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ = 0,80 [t, ³J = 7,5 Hz, 3 H, CH₃CH₂], 0,91 [t, ³J = 7,5 Hz, 3 H, CH₃CH₂], 1,06 [d, ³J = 6,8 Hz, 3 H, CH₃CH], 1,18 [d, ³J = 6,8 Hz, 3 H, CH₃CH], 1,65

[s, 15 H, $C_5(CH_3)_5$], 1,3–1,5 [m, 2 H, CH_2], 2,85 [m, 1 H, CH]. – ^{13}C -NMR (100,5 MHz, CD_3OD): δ = 10,22 [$C_5(CH_3)_5$], 93,37 [$C_5(CH_3)_5$], weitere Signale konnten nicht beobachtet werden.

$C_{16}H_{25}CoINO_3 \cdot CHCl_3$ (584,6)

Ber. C 34,92 H 4,48 N 2,40%,

Gef. C 32,12 H 5,33 N 2,89%.

$Cp^*CoI[OOCC(CH(Me)_2)=N-OH]$ (**1h**): 72 h Rühren; aus CH_2Cl_2 /Pentan erhält man dunkelgrünes Pulver. – Ausb. 25 mg (14%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1640 cm^{-1} sh (C=N), 1635 vs (COO, as.), 1380 s (COO, sy.), 1061 m (N–O), 505 w. – 1H -NMR (270 MHz, CD_3OD): δ = 1,63 [s, br, 15 H, $C_5(CH_3)_5$], 1,21 [s, br, 6 H, $(CH_3)_2CH$].

$C_{15}H_{23}CoINO_3$

Ber. C 39,93 H 5,14 N 3,10%,

Gef. C 39,49 H 6,02 N 3,52%.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Verbindungen **2** und **3** aus 2-Hydroxyiminocarbonsäuren

62 mg (0,10 mmol) $[Cp^*RhCl_2]_2$ bzw. 80 mg (0,10 mmol) $[Cp^*IrCl_2]_2$ und 0,40 mmol der 2-Hydroxyiminocarbonsäure werden in 5 ml Methanol suspendiert und langsam mit 0,40 mmol methanolischer NaOMe-Lösung versetzt. Nach 3 h Rühren wird die klare orange oder gelbe Lösung im Vakuum zur Trockne eingengt und das entstandene Öl in 3 ml $CHCl_3$ gerührt. Der unlösliche weiße Rückstand wird durch Zentrifugieren entfernt und das Produkt durch Zugabe von ca. 40 ml Pentan gefällt.

$Cp^*Rh(Cl)[OOCC(Me)=N-OH]$ (**2b**): Aus $CHCl_3$ /Pentan können kleine orangefarbene, zu Büscheln verwachsene Kristalle erhalten werden. – Ausb. 66 mg (88%), Schmp. 212 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1649 cm^{-1} s (C=N), 1606 vs, 1594 vs (COO, as.), 1377 s, 1358 s (COO, sy.), 1066 (NO). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 283 cm^{-1} w (Rh–Cl). – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 1,70 [s, 15 H, $C_5(CH_3)_5$], 2,20 [s, 3 H, $(CH_3)_2$]. – ^{13}C -NMR (68 MHz, $CDCl_3$): δ = 9,03 [$C_5(CH_3)_5$], 13,99 (CH_3), 94,90 [d, $^2J_{CRh}$ = 8 Hz, $C_5(CH_3)_5$], 160,59 (C=N), 168,87 (COO).

$C_{13}H_{19}ClIrNO_3Rh$ (375,7)

Ber. C 41,56 H 5,10 N 3,73%,

Gef. C 41,53 H 5,02 N 3,92%.

$Cp^*Rh(Cl)[OOCC(CH_2Ph)=N-OH]$ (**2c**): Aus $CHCl_3$ /Pentan können kleine orangefarbene Kriställchen erhalten werden. – Ausb. 58 mg (62%, Schmp. 169–171 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1632 cm^{-1} s, br (C=N+COO, as. + C=C, Aromat), 1376 m (COO, sy.), 1077 w, 1054 m (NO). – IR (PE):

$\tilde{\nu}$ = 275 cm^{-1} w, 262 w (Rh–Cl). – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$ + 1 Tr. CD_3OD): δ = 1,58 [s, 15 H, $C_5(CH_3)_5$], ca. 2,5 (vbr, 2 H, H_2O), 3,88 (d, 2J = 12,7 Hz, 1 H, CH_2), 4,03 (d, 2J = 12,6 Hz, 1 H, CH_2), 7,17–7,41 (m, 5 H, C_6H_5). – ^{13}C -NMR (68 MHz, $CDCl_3$ + 1 Tr. CD_3OD): 8,69 [$C_5(CH_3)_5$], 33,23 (CH_2), 94,93 [d, $^2J_{CRh}$ = 8,9 Hz, $C_5(CH_3)_5$], 126,83, 128,55, 129,31, 135,50 (C_6H_5), 162,36 (C=N), 168,25 (COO).

$C_{19}H_{23}ClIrNO_3Rh \cdot H_2O$ (469,8)

Ber. C 48,56 H 5,39 N 3,12%,

Gef. C 48,58 H 5,36 N 2,98%.

$Cp^*Ir(Cl)[OOCC(Me)=N-OH]$ (**3a**): Durch langsames Verdunsten einer $CHCl_3$ -Lösung entstehen schön ausgebildete gelbe durchsichtige Kristallquader. – Ausb. 82 mg (88%), Schmp. 203 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1641 cm^{-1} s (C=N), 1615 vs, 1590 vs (COO, as.), 1356 vs (COO, sy.), 1090 s (NO). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 299 cm^{-1} w (Ir–Cl). – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 1,71 [s, 15 H, $C_5(CH_3)_5$], 2,25 (s, 3 H, CH_3). – ^{13}C -NMR (68 MHz, $CDCl_3$): δ = 9,09 [$C_5(CH_3)_5$], 14,18 (CH_3), 86,67 [$C_5(CH_3)_5$], 158,33 (C=N), 171,74 (COO).

$C_{13}H_{19}ClIrNO_3$ (465,0)

Ber. C 33,58 H 4,12 N 3,01%,

Gef. C 33,64 H 4,18 N 3,30%.

$Cp^*Ir(Cl)[OOCC(CH_2Ph)=N-OH]$ (**3b**): Aus $CHCl_3$ /Pentan entstehen lange, teilweise verwachsene gelbe Nadeln. – Ausb. 71 mg (54%), Schmp. 202 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1646 cm^{-1} vs (C=N), 1619 (COO, as. + C=C, Aromat), 1382 s, br (COO, sy.), 1077 m, 1032 m (NO). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 299 cm^{-1} w, 253 w [Ir–Cl]. – 1H -NMR (270 MHz, CD_3OD): δ = 1,64 [s, 15 H, $C_5(CH_3)_5$], 3,85 (d, 2J = 13,3 Hz, 1 H, CH_2), 4,01 (d, 2J = 13,3 Hz, 1 H, CH_2), 7,18–7,33 (m, 5 H, C_6H_5), 7,90 (s, 1 H, $CHCl_3$). – ^{13}C -NMR (68 MHz, CD_3OD): δ = 8,99 [$C_5(CH_3)_5$], 33,84 (CH_2), 79,50 ($CHCl_3$), 88,13 [$C_5(CH_3)_5$], 127,93, 129,64, 130,00, 136,58 (C_6H_5), 159,76 (C=N), 173,22 (COO).

$C_{19}H_{23}ClIrNO_3 \cdot CHCl_3$ (660,5)

Ber. C 36,37 H 3,66 N 2,12%,

Gef. C 36,39 H 3,62 N 2,27%.

Darstellung von **2a** und **2b** aus Hydroxylamin und Glyoxal- bzw. Brenztraubensäure

31 mg (0,05 mmol) $[Cp^*RhCl_2]_2$, 7 mg (0,10 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid und 0,10 mmol Oxocarbonsäure-Natriumsalz werden in 2 ml Methanol (Puriss.) aufgeschlämmt mit 0,10 mmol NaOMe-Lösung versetzt. Nach 5 h Rühren wird die rote

Lösung zur Trockne eingengt, der Rückstand in 3 ml Methylenchlorid aufgenommen und der NaCl-Niederschlag abzentrifugiert. Die Produkte werden mit viel Hexan als orangefarbene Pulver gefällt und 3 h bei 60 °C getrocknet. Durch Übersichten einer Methylenchlorid-Lösung mit Hexan können auch Kristalle gezüchtet werden.

$Cp^*(Cl)Rh[OOCCH(H)=NOH]$ (**2a**): Ausb. 32 mg (88%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1628 cm^{-1} s, 1623 sh, 1561 m (C=N+COO, as.). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 283 cm^{-1} m (Rh–Cl). – 1H -NMR (CD_3OD , 400 MHz): δ = 1,71 [s, 15 H, $C_5(CH_3)_5$], 7,45 (s, 1 H, CH).

$C_{12}H_{17}ClNO_3Rh$ (361,6)

Ber. C 39,86 H 4,74 N 3,87%,

Gef. C 39,51 H 4,70 N 4,00%.

$Cp^*(Cl)Rh[OOCCH(Me)=NOH]$ (**2b**): Ausb. 20 mg (53%).

$C_{13}H_{19}ClNO_3Rh$ (375,7)

Ber. C 41,56 H 5,10 N 3,73%,

Gef. C 40,42 H 5,09 N 3,99%.

Darstellung von **3b** aus Phenylbrenztraubensäure und Hydroxylamin

80 mg (0,10 mmol) $[Cp^*IrCl_2]_2$, 66 mg (0,40 mmol) Phenylbrenztraubensäure und 28 mg (0,40 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid werden in 5 ml Methanol suspendiert und mit 0,80 mmol methanolischer NaOMe-Lösung versetzt. Nach 3 h wird die klare gelbe Lösung zur Trockne eingengt, das entstandene Öl in 4 ml $CHCl_3$ gerührt und der unlösliche weiße Rückstand abzentrifugiert. Es wird mit Pentan überschichtet, und nach 2 d können lange gelbe Nadeln isoliert werden. – Ausb. 66 mg (50%), Schmp. 201 °C (Zers.). – IR- und NMR-Spektren sind identisch mit dem aus der Hydroxyiminosäure dargestellten **3b**.

$C_{19}H_{23}ClIrNO_3 \cdot CHCl_3$ (660,5)

Ber. C 36,37 H 3,66 N 2,12%,

Gef. C 36,22 H 3,97 N 2,25%.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Verbindungen **4** aus den 2-Hydroxyimino-carbonsäuren

62 mg (0,10 mmol) $[(p\text{-Cymol})RuCl_2]_2$ und 0,20 mmol der 2-Hydroxyiminocarbonsäure werden in 5 ml Methanol suspendiert und mit 0,20 mmol einer methanolischen NaOMe-Lösung versetzt. Nach 3 h Rühren wird die klare orangefarbene Lösung im Vakuum zur Trockne eingengt, das entstandene Öl in 5 ml $CHCl_3$ gerührt und der unlösliche weiße Rückstand durch Zentrifugieren abge-

trennt. Durch Zugabe von 40 ml Pentan wird das Produkt ausgefällt.

$(p\text{-Cymol})Ru(Cl)[OOCCH(Me)=N-OH]$ (**4a**): Aus $CHCl_3$ /Pentan entstehen gelb-orangefarbene Tafelchen. – Ausb. 50 mg (67%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1656 cm^{-1} vs (C=N), 1626 (COO, as.), 1377 s (COO, sy.), 1066 s (NO). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 351 cm^{-1} w, 276 w (RuCl). – 1H -NMR (270 MHz, CD_3OD): δ = 1,26 und 1,27 [2 d, 3J = 6,9 Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$], 2,08 (s, 3 H, N=C– CH_3), 2,27 (s, 3 H, C_6H_4 – CH_3), 2,83 [m, 1 H, $CH(CH_3)_2$], 5,39 (d, 3J = 6,0 Hz, 1 H, C_6H_4), 5,60 (d, 3J = 5,9 Hz, 1 H, C_6H_4), 5,73 (d, 3J = 6,1 Hz, 1 H, C_6H_4), 5,84 (d, 3J = 6,0 Hz, 1 H, C_6H_4). – ^{13}C -NMR (68 MHz, CD_3OD): 13,16 (N=C– CH_3), 19,11 (C_6H_4 – CH_3), 22,41 und 22,60 [$CH(CH_3)_2$], 32,61 [$CH(CH_3)_2$], 81,33, 82,21, 83,01, 85,85 (CH, Aromat), 102,54, 104,60 (C, Aromat), 157,43 (C=N), 172,85 (COO).

$C_{13}H_{18}ClNO_3Ru$ (372,8)

Ber. C 41,88 H 4,87 N 3,76%,

Gef. C 41,18 H 4,85 N 3,88%.

$(p\text{-Cymol})Ru(Cl)[OOCCH(CH_2Ph)=N-OH]$ (**4b**): Hellgelbes Pulver. – Ausb. 61 mg (67%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1656 cm^{-1} vs (C=N), 1650 vs (COO, as.), 1384 (COO, sy.), 1076 m (NO). – IR (PE): $\tilde{\nu}$ = 314 cm^{-1} w, 280 w (Ru–Cl). – 1H -NMR (270 MHz, CD_3OD): 1,05 [d, 3J = 6,9 Hz, 3 H, $CH(CH_3)_2$], 1,11 [d, 3J = 6,9 Hz, 3 H, $CH(CH_3)_2$], 2,23 (s, 3 H, C_6H_4 – CH_3), 2,67 [m, 1 H, $CH(CH_3)_2$], 3,74 (d, 3J = 13,1 Hz, 1 H, CH_2), 3,97 (d, 3J = 13,0 Hz, 1 H, CH_2), 5,33 (d, 3J = 6,0 Hz, 1 H, C_6H_4), 5,57 (d, 3J = 6,2 Hz, 1 H, C_6H_4), 5,67 (d, 3J = 6,0 Hz, 1 H, C_6H_4), 5,78 (d, 3J = 6,5 Hz, 1 H, C_6H_4), 7,20–7,33 (m, 5 H, Ph).

$C_{19}H_{22}ClNO_3Ru$ (448,9)

Ber. C 50,83 H 4,94 N 3,12%,

Gef. C 50,55 H 4,92 N 3,17%.

Kristallstrukturbestimmung von **1a** [26]

Einkristalle von **1a** wurden aus Dichlormethan durch langsames Eindiffundieren von Pentan erhalten. Kristalldaten: $C_{13}H_{19}CoINO_3$, $M = 423,1$ g/mol, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_1$ (Nr. 19), $a = 785,3(2)$, $b = 1189,3(3)$, $c = 1664,4(5)$ pm, $V = 1,5510$ nm³, $Z = 4$, $\mu = 30,727$ cm^{−1}, $\rho_{\text{ber.}} = 1,810$ g cm^{−3}. – Datensammlung an einem $0,13 \times 0,17 \times 0,40$ mm³ großen Kristall (Enraf-Nonius-CAD 4-Diffraktometer), $T = 295$ K, ω -Scan, $4^\circ < 2\theta < 46^\circ$, Scan-Breite $0,60 + 0,35 \tan\theta$, max. Meßzeit 60s, 2367 Reflexe gemessen, 2171 unabhängig, 2069 mit $I > 2\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur (minimale/maximale Transmission) 0,846/0,999. – Lösung: SIR, Verfeinerung: MolEN, alle Nichtwasserstoffatome

anisotrop, H-Atome in berechneten Positionen. Das Molekül besitzt keine Symmetrieachse. 172 Parameter, $R = 0,0357$, $R_w = 0,0469$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$, Restelektronendichte $1,927 - 0,608 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$, absolute Struktur bestimmt ($\eta = 1,000$).

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

- [1] 68. Mitteilung: R. Bergs, K. Sünkel, W. Beck, *Chem. Ber.* **126**, 2429 (1993).
- [2] Röntgenstrukturanalyse.
- [3] R. D. Lampeka, Z. D. Uzakbergenova, V. V. Skopenko, *Z. Naturforsch.* **48b**, 409 (1993) und dort zitierte Literatur.
- [4] A. Ahmad, I. D. Spenser, *Can. J. Chem.* **38**, 1625 (1960) und dort zitierte Literatur.
- [5] A. I. Virtanen, T. Laine, *Biochem. J.* **33**, 412 (1939); A. I. Virtanen, A. A. Arhimo, J. Sundman, L. Jannes, *J. Prakt. Chem.* **162**, 71 (1943); A. I. Virtanen, N. E. Saris, *Acta Chem. Scand.* **9**, 337 (1955).
- [6] J. H. Quastel, P. G. Scholefield, J. W. Stevenson, *Biochem. J.* **51**, 278 (1952).
- [7] R. Krämer, H. Wanjek, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **126**, 2421 (1993).
- [8] J. Meder, W. Petri, W. Beck, *Chem. Ber.* **117**, 827 (1984).
- [9] R. Krämer, M. Maurus, R. Bergs, K. Polborn, K. Sünkel, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **126**, 1969 (1993).
- [10] R. Bergs, K. Sünkel, W. Beck, *Chem. Ber.* **126**, 2429 (1993).
- [11] a) R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, *Chem. Ber.* **123**, 767 (1990);
b) I. Zahn, K. Polborn, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **124**, 1065 (1991);
c) R. Krämer, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **124**, 2429 (1991).
- [12] W. S. Sheldrick, S. Heeb, *Inorg. Chim. Acta* **168**, 93 (1990); W. S. Sheldrick, S. Heeb, *J. Organomet. Chem.* **377**, 357 (1989).
- [13] L. Carter, D. L. Davies, J. Fawcett, D. R. Russell, *Polyhedron* **12**, 1599 (1993).
- [14] R. Krämer, K. Polborn, Ch. Robl, W. Beck, *Inorg. Chim. Acta* **198–200**, 415 (1992).
- [15] W. S. Sheldrick, R. Exner, *Inorg. Chim. Acta* **166**, 213 (1989).
- [16] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York (1986).
- [17] R. D. Lampeka, V. V. Skopenko, T. Yu. Sliva, H. Hennig, *Ukrain. Khim. Zh.* **54**, 675 (1988); V. V. Skopenko, R. D. Lampeka, T. Yu. Sliva, D. J. Stakhov, *Ukrain. Khim. Zh.* **56**, 675 (1990).
- [18] A. Ahmad, J. D. Spenser, *Can. J. Chem.* **39**, 1340 (1961).
- [19] V. V. Skopenko, T. Yu. Sliva, Yu. A. Simonov, A. A. Dvorkin, M. D. Mazus, R. D. Lampeka, *Russ. J. Inorg. Chem.* **35**, 993 (1990).
- [20] A. A. Dvorkin, Yu. A. Simonov, T. Yu. Sliva, R. D. Lampeka, M. D. Mazus, V. V. Skopenko, *Russ. J. Inorg. Chem.* **34**, 1475 (1989).
- [21] Yu. A. Simonov, T. Yu. Sliva, M. D. Mazus, A. A. Dvorkin, R. D. Lampeka, *Russ. J. Inorg. Chem.* **34**, 489 (1989).
- [22] R. D. Lampeka, N. M. Dudarenko, V. V. Skopenko, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- [23] S. A. Frith, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **23**, 15 (1983).
- [24] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.* **29**, 228 (1992).
- [25] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **21**, 74 (1982).
- [26] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57941, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.