Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, LXXII [1]

Halbsandwichkomplexe von Iridium(III) und Ruthenium(II) mit Dianionen von 2-Hydroxyiminocarbonsäuren

Metal Complexes of Biologically Important Ligands, LXXII [1]

Half Sandwich Iridium(III) and Ruthenium(II) Complexes with Dianions of 2-Hydroxyiminocarboxylic Acids

Ralph Bergs, Rostislav Lampeka**, Christian Robl [2], Wolfgang Beck*

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

Z. Naturforsch. **49b**, 483–488 (1994); eingegangen am 16. Dezember 1993

Iridium, Ruthenium, 2-Oxyiminocarboxylate, Pentamethylcyclopentadienyl, *p*-Cymene

Chiral chelate complexes with dianions of 2-hydroxyiminocarboxylic acids $(\mu^5\text{-Cp}^*)(\text{Do})\text{Ir-N(O)=C(R)CO}_2$ (**1**) und $(\mu^6\text{-}p\text{-cymene})(\text{Do})\text{Ru-N(O)=C(R)CO}_2$ (**2**) are obtained by deprotonation of the compounds $(\mu^5\text{-Cp}^*)(\text{Cl})\text{Ir-N(OH)=C(R)CO}_2$ and $(\mu^6\text{-}p\text{-cymene})(\text{Cl})\text{Ru-N(OH)=C(R)CO}_2$ in the presence of a donor ligand (Do = PR_3 , P(OMe)_3 , py). The structure of $(\mu^5\text{-Cp}^*)(\text{Me}_3\text{P})\text{Ir-N(O)=C(Me)CO}_2$ has been determined by X-ray diffraction.

Vor kurzem berichteten wir über die Halbsandwich-Komplexe von Cobalt(III), Rhodium(III), Iridium(III) und Ruthenium(II) mit dem Monoanion von α -Hydroxyiminocarbonsäuren [3], die strukturelle Analoga von α -Aminosäuren sind [4]. Die Koordination erfolgt dabei über ein Carboxylsauerstoff-Atom und das Stickstoff-Atom der Hydroxyiminogruppe. Im folgenden berichten wir über die Darstellung von Halbsandwich-Komplexen des Iridiums(III) und Rutheniums(II) mit den Dianionen von α -Hydroxyiminocarbonsäuren. Werner *et al.* berichteten kürzlich über metallorganische Verbindungen mit Oxim- und Oximat-Liganden [4].

$(\mu^5\text{-Cp}^*)(\text{Do})\text{Ir-N(O)=C(R)CO}_2$ (**1**) und $(\mu^6\text{-}p\text{-Cymol})(\text{Do})\text{Ru-N(O)=C(R)CO}_2$ (**2**) mit dem Dianion von 2-Hydroxyiminocarbonsäuren gelang jetzt durch Umsetzung der früher beschriebenen Komplexe $(\mu^6\text{-}p\text{-Cymol})(\text{Cl})\text{Ru-N(OH)=C(R)CO}_2$ und $(\mu^5\text{-Cp}^*)(\text{Cl})\text{Ir-N(OH)=C(R)CO}_2$ mit Donor-Liganden (Do = PR_3 , P(OMe)_3 , py) in Gegenwart von Base (NaOMe).

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktionen von $\text{Cp}^*\text{Co(CO)I}_2$ und Hydroxyiminocarbonsäuren mit zwei Äquivalenten Natriummethanolat führten zu hygroskopischen, nicht charakterisierbaren Produkten [3]. Die Synthese der Komplexe

Verb.	[M]	R	Do
1a	Cp^*Ir	CH_3	P(OMe)_3
1b	Cp^*Ir	CH_3	PMe_3
1c	Cp^*Ir	CH_3	PEt_3
1d	Cp^*Ir	CH_3	PPr_3
1e	Cp^*Ir	CH_3	PPh_3
1f	Cp^*Ir	CH_3	py
1g	Cp^*Ir	CH_2Ph	PEt_3
1h	Cp^*Ir	CH_2Ph	PPh_3
1i	Cp^*Ir	CH_2Ph	py
2a	$(p\text{-Cymol})\text{Ru}$	CH_3	PMe_3
2b	$(p\text{-Cymol})\text{Ru}$	CH_3	py

Die überwiegend als Öl entstehenden Komplexe wurden durch mehrstündiges Rühren in Pentan in ein mikrokristallines Pulver überführt. Die Ruthe-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. W. Beck.

** Ständige Adresse: Kiev T. G. Shevchenko State University, Fac. of Chemistry, Vladimirska Str. 60, SU-252017 Kiev, Ukraine.

nium(II)-Verbindungen sind hygroskopisch; alle Iridium(III)-Komplexe sind an der Luft beständig. Sie sind in Methanol, Aceton, Methylenchlorid und Chloroform gut, in Ether, Pentan und Toluol schwer löslich.

Die Deprotonierung der Hydroxyiminogruppe macht sich im IR-Spektrum nur geringfügig in der Lage der $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ - und $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ -Banden bemerkbar. Im Vergleich zu den Ausgangskomplexen mit den Monoanionen der Hydroxyiminocarbonsäuren ist eine Vergrößerung der Differenz der Wellenzahlen dieser Banden um $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Ganz anders verhalten sich die Absorptionsbanden, die den $\nu(\text{NO})$ - und $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen entsprechen. Die intensive $\nu(\text{NO})$ -Absorption, die für die protonierte koordinierte Hydroxyiminogruppe bei $1060\text{--}1095\text{ cm}^{-1}$ erscheint [3, 5–7], tritt in den IR-Spektren von **1** und **2** bei $1235\text{--}1245\text{ cm}^{-1}$ auf. Diese Verschiebung weist auf die Erhöhung der NO-Bindungsordnung hin. Eine damit korrelierende Erniedrigung der C=N-Bindungsordnung wird durch eine starke Verschiebung der $\nu(\text{CN})$ -Bande zu niedrigeren Wellenzahlen belegt: Während sie im Fall der protonierten Verbindung bei $1640\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten ist, tritt sie bei den Verbindungen **1** und **2** im Bereich von $1495\text{--}1515\text{ cm}^{-1}$ auf. Eine eindeutige Zuordnung dieser Banden erfolgte durch Synthese der ^{15}N -markierten Verbindung von **1b**.

Die ^{13}C -NMR-Signale des Azomethin-Kohlenstoffatoms der protonierten und am Metall koordinierten Hydroxyiminogruppe treten im Bereich $157\text{--}162\text{ ppm}$ auf. Sie sind damit im Vergleich zu freien Hydroxyiminocarbonsäuren [8] um *ca.* 10 ppm tieffeldverschoben, was auf die Entschirmung des Hydroxyimino-Kohlenstoffs durch Elektronendichte-Übertragung von der Azomethingruppe auf das Metallatom zurückgeführt werden kann. Eine Deprotonierung der Hydroxyiminogruppe sollte zu einer Abschirmung des Azomethin-Kohlenstoff-Atoms führen. In der Tat lassen sich die ^{13}C -NMR-Signale der Hydroxyiminogruppe bei $140\text{--}145\text{ ppm}$ beobachten, also um *ca.* $15\text{--}20\text{ ppm}$ bei höherem Feld als die der entsprechenden halogenhaltigen Komplexe. Eine entsprechende Hochfeldverschiebung ist auch für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Methyl- bzw. Methylengruppe zu beobachten (siehe Exp. Teil). Aus der Abspaltung des Hydroxyimino-Protons resul-

tiert eine Tieffeldverschiebung des Signals für das Carbonyl-Kohlenstoffatom (*ca.* $7\text{--}10\text{ ppm}$). Dies läßt ebenso wie die IR-spektroskopischen Daten auf eine weitgehende Delokalisation der Ladungen in den koordinierten Dianionen schließen. Diese kann durch folgende kanonische Strukturen wiedergegeben werden:

Der Übergang von den Verbindungen $(\text{Cp}^*)(\text{Cl})\text{Ir}-\text{N}(\text{OH})=\text{C}(\text{R})\text{CO}_2$ zu den Verbindungen **1** geht mit einer Verringerung der Elektronendichte am C_5Me_5 -Liganden einher, was sich in der Tieffeldverschiebung (*ca.* $5\text{--}8\text{ ppm}$) der ^{13}C -Signale der inneren Kohlenstoffatome des Pentamethylcyclopentadienylringes bemerkbar macht. Da sich die Lage der ^{13}C -Signale in den Pyridin-Komplexen gegenüber den halogenhaltigen Komplexen kaum ändert, ist dieser Effekt wohl auf die Phosphan-Liganden zurückzuführen.

Eine gewisse Sonderstellung in der Reihe der synthetisierten Komplexe nehmen die triphenylphosphanhaltigen Verbindungen **1e** und **1h** ein. Im Vergleich zu den übrigen Komplexen **1** sind die ^1H -NMR-Signale des Cp^* -Ringes sowie der Methyl- bzw. Methylene protonen der Hydroxyiminocarbonsäuren um $0,3\text{--}0,8\text{ ppm}$ zu höherem Feld verschoben, was durch den Anisotropiekegel der Triphenylphosphangruppe bedingt sein dürfte.

Struktur von **1b** im Kristall

Die Verbindung **1b** kristallisiert zusammen mit einem Äquivalent CHCl_3 . In der Elementarzelle findet man das R_{Ir} - und das S_{Ir} -Enantiomere. In Analogie zu ähnlichen Cp^* -haltigen Komplexen von Ir, Rh, Co und Ru [3, 9–11] kann die Geometrie als „three-legged piano stool“ bezeichnet werden. Die Abstände zwischen dem Iridium-Atom und den Donor-Atomen entsprechen denen von ähnlichen Komplexen [9]. Im Gegensatz zu dem von uns früher beschriebenen Cobalt(III)-Komplex mit dem 2-Hydroxyiminopropionsäure-Monoanion $(\text{Cp}^*)(\text{I})\text{Co}-\text{N}(\text{OH})=\text{C}(\text{Me})\text{CO}_2$ ist

jedoch die N–O-Bindung deutlich verkürzt bei gleichzeitiger Verlängerung der Azomethin-Bindung (Tab. I). Mit 138 pm ist die C=N-Bindung sogar signifikant kürzer als die N–O-Bindung (122 pm), was auf einen nur geringen Anteil der Nitronform I (Schema 2) am tatsächlichen „Bindungszustand“ hindeutet und mit den spektroskopischen Daten im Einklang ist.

Tab. I. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in den Verbindungen $\text{Cp}^*\text{Co}[\text{O}(\text{OCC}(\text{CH}_3)=\text{NOH})\text{I}]$ und **1b**.

Abstand/ Winkel	$\text{Cp}^*\text{Co}[\text{O}(\text{OCC}(\text{CH}_3)=\text{NOH})\text{I}]$	1b
N–O3	136,6(6)	122,1(22)
N–C12	128,3(8)	137,7(26)
C11–C12	149,9(8)	140,7(31)
C11–O1	125,6(7)	138,0(24)
C11–O2	124,7(8)	129,6(24)
O1–C11–C12	115,7(5)	118,2(17)
O1–C11–O2	126,0(6)	116,1(19)
O2–C11–C12	118,3(5)	125,4(19)
O3–N–C12	114,6(5)	120,8(16)

Tab. II. Kristall- und Meßdaten von **2b** [12].

Summenformel (Formelmass)	$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{IrNO}_3\text{P} \cdot \text{CHCl}_3$
Farbe, Habitus	gelb, Säule
Kristallabmessungen (mm)	$0,64 \times 0,20 \times 0,12$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $\text{P}2_1/a$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	$a = 13,217(2) \text{ \AA}$ $b = 10,363(2) \text{ \AA}$ $c = 17,119(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90,417(14)^\circ$
Zellvolumen	$2344,7(7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Moleküle pro Zelle	$Z = 4$
Dichte	$d_{\text{ber}} = 1,767 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient (Mo– K_α)	$\mu = 6,100 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1216
Meßtemperatur	295 K
Meßbereich	$5,0^\circ < 2\theta < 50,0^\circ$
Symmetrieunabhängige Reflexe	4094 (aus 4548)
davon $ F > 2\sigma_{ F }$	3119
R_{int}	0,0313
Anzahl der Parameter	237
R-Werte	$R = 0,0815$; $R_w = 0,0727$; $R_g = 0,0800$ $w = \sigma_{ F }^{-2}$
Gewichtung	
Extrema der letzten Differenz-Fourier-Synthese	$2,02/-2,73 \cdot 10^{-6}$ $\text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$

Abb. 1. Struktur von **1b** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die in der C–N–O-Gruppe stattfindende Elektronenumverteilung wirkt sich auch auf andere Teile des Moleküls aus. So sind die C–O-Abstände der Carboxylatgruppe deutlich verlängert, während der Abstand C11–C12 um 9 ppm verkürzt ist. Dieser partielle Doppelbindungscharakter spricht für eine weitgehende Elektronendelokalisation und läßt die Grenzformel III berechnungsfähig erscheinen.

Die Veränderungen in den Bindungsabständen haben eine wesentliche Verkleinerung des Winkels O1–C11–O2 und eine Vergrößerung des Winkels O2–C11–C12 zur Folge. In Komplexen mit protonierter Hydroxyiminogruppe liegt der O–N–C-Winkel im Bereich $112\text{--}115^\circ$ [3, 5]; durch Deprotonierung erfolgt eine Winkelvergrößerung auf 121° .

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Methanol (puriss. $<0,05\%$ H_2O) wurde unter Argon über Molekularsieb aufbewahrt. Die Ausbeuten sind nicht optimiert. Die Ausgangskomplexe wurden wie beschrieben [3] synthetisiert. Die im Handel erworbenen Liganden wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendete Natriummethanolat-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 (^1H und ^{13}C)

Tab. III. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **1b**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ir	1537(1)	-61(1)	2072(1)	46(1)
P	3262(4)	97(6)	2226(4)	64(2)
N	1670(13)	1154(15)	1139(9)	54(6)
O(1)	1389(13)	1705(11)	2639(7)	64(6)
O(2)	1235(13)	3853(13)	2405(9)	78(7)
O(3)	1925(15)	826(13)	485(9)	90(7)
C(1)	813(20)	-1654(23)	1473(15)	76(10)
C(2)	1285(17)	-2100(23)	2217(23)	100(14)
C(3)	873(22)	-1536(22)	2888(15)	75(11)
C(4)	57(17)	-809(22)	2532(15)	63(9)
C(5)	30(17)	-806(22)	1774(16)	67(9)
C(6)	993(19)	-2099(26)	643(13)	97(12)
C(7)	2259(19)	-3170(21)	2024(25)	241(31)
C(8)	1237(19)	-1884(25)	3710(15)	99(12)
C(9)	-570(19)	-64(22)	3086(16)	97(11)
C(10)	-725(18)	-161(25)	1269(14)	99(11)
C(11)	1414(23)	2720(18)	2118(14)	85(11)
C(12)	1537(17)	2437(20)	1320(12)	59(8)
C(13)	1608(22)	3461(17)	736(12)	87(11)
C(14)	3803(23)	-654(27)	3077(18)	132(16)
C(15)	3727(17)	1660(26)	2336(24)	195(24)
C(16)	3972(19)	-534(24)	1501(14)	87(11)
C(17)	1417(32)	3074(25)	4206(16)	125(16)
Cl(1)	1977(21)	1875(16)	4639(9)	410(17)
Cl(2)	285(16)	3134(27)	4569(9)	356(16)
Cl(3)	1832(23)	4475(16)	4490(9)	375(17)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

bzw. H_3PO_4 (^{31}P). – IR-Spektren: Perkin-Elmer 841 und Nicolet 520 FT.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Verbindungen **1a–i** und **2a, b**

Eine Lösung von 0,1 mmol des metallorganischen Ausgangskomplexes [3] und 0,1 mmol PR_3 , P(OR)_3 oder Pyridin in 5 ml Methanol wurde mit 0,1 mmol einer methanolischen NaOMe-Lösung versetzt und 2–3 h gerührt. Die klare gelbe Lösung wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und der ölige Rückstand in 3 ml Chloroform gerührt. Das unlösliche Natriumchlorid wurde abgetrennt und aus der klaren Lösung das Lösungsmittel entfernt. Das entstandene Öl wurde in Pentan bis zur vollständigen Umwandlung in ein Pulver gerührt, das i. Ölpumpenvak. bei ca. 80 °C getrocknet wurde.

$\text{Cp}^*[\text{P(OMe)}_3]\text{Ir}[\text{O(O)CC(Me)=N-O}]$ (**1a**): Hellgelbes Pulver. – Ausb. 70%. – Schmp. 161 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1633 \text{ cm}^{-1}$ vs (COO as), 1515 m (C=N), 1327 s (COO s?), 1239 s (N–O). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,76$ [d, $^4J_{\text{HP}} = 3,2 \text{ Hz}$, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 1,95 (d, $^5J_{\text{HP}} = 1,2 \text{ Hz}$, 3H, N=C–CH₃), 3,69 (d, $^3J_{\text{HP}} = 11,8 \text{ Hz}$, 9H,

OCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,58$ [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 13,15 (N=C–CH₃), 52,61 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4,2 \text{ Hz}$, OCH_3), 94,82 [d, $^2J_{\text{CP}} = 4,2 \text{ Hz}$, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 141,02 (C=N), 179,89 (COO). – $^{31}\text{P-NMR}$ (109 MHz, CDCl_3): $\delta = 88,61$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{IrNO}_6\text{P}$ (552,59)

Ber. C 34,22 H 5,02 N 2,49%,

Gef. C 34,13 H 4,98 N 2,73%.

$\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{Ir}[\text{O(O)CC(Me)=N-O}]$ (**1b**):

Durch Übersichten einer konzentrierten CHCl_3 -Lösung mit Pentan erhält man sehr schön ausgebildete gelbe Säulen, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen. – Ausb. 87%. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1626 \text{ cm}^{-1}$ vs (COO as), 1512 m (C=N), 1330 m (COO s?), 1241 s (N–O). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,46$ [d, $^2J_{\text{HP}} = 10,7 \text{ Hz}$, 9H, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$], 1,74 [d, $^4J_{\text{HP}} = 2,0 \text{ Hz}$, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 1,95 (d, $^5J_{\text{HP}} = 1,2 \text{ Hz}$, 3H, N=C–CH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100,5 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,78$ [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 12,74 [d, $^1J_{\text{CP}} = 37,0 \text{ Hz}$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$], 12,95 (N=C–CH₃), 92,12 [d, $^2J_{\text{CP}} = 2,8 \text{ Hz}$, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 140,97 (C=N), 179,71 (COO). – $^{31}\text{P-NMR}$ (109 MHz, CDCl_3): $\delta = -22,55$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{IrNO}_3\text{P} \cdot \text{CHCl}_3$ (623,97)

Ber. C 32,72 H 4,52 N 2,24%,

Gef. C 33,05 H 5,12 N 2,48%.

$\text{Cp}^*(\text{PEt}_3)\text{Ir}[\text{O(O)CC(Me)=N-O}]$ (**1c**): Gelb-beiges Pulver. – Ausb. 92%. – Schmp. 216 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1623 \text{ cm}^{-1}$ vs (COO as), 1505 m (C=N), 1328 m (COO s?), 1242 m (N–O). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,07$ (dt, $^3J_{\text{HP}} = 16,0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7,6 \text{ Hz}$, 9H, CH_3CH_2), 1,59–1,87 (m, 6H, CH_3CH_2), 1,70 [d, $^4J_{\text{HP}} = 1,7 \text{ Hz}$, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 1,93 (d, $^5J_{\text{HP}} = 1,2 \text{ Hz}$, 3H, N=C–CH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, CDCl_3): $\delta = 6,78$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 3,2 \text{ Hz}$, CH_3CH_2), 8,72 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 13,20 (N=C–CH₃), 14,02 (d, $^1J_{\text{CP}} = 33,5 \text{ Hz}$, CH_3CH_2), 92,08 [d, $^2J_{\text{CP}} = 3,1 \text{ Hz}$, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 140,62 (C=N), 180,00 (COO). – $^{31}\text{P-NMR}$ (109 MHz, CDCl_3): $\delta = -0,25$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{IrNO}_3\text{P}$ (546,67)

Ber. C 41,75 H 6,08 N 2,56%,

Gef. C 41,81 H 6,23 N 2,45%.

$\text{Cp}^*(\text{PPr}_3)\text{Ir}[\text{O(O)CC(Me)=N-O}]$ (**1d**): Hellgelbes Pulver. – Ausb. 47%. – Schmp. 193–194 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1628 \text{ cm}^{-1}$ vs (COO as), 1507 m (C=N), 1327 m (COO s?), 1241 s (N–O). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,92$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,3 \text{ Hz}$, 9H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,37–1,67 (m, 12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,62 [d, $^4J_{\text{HP}} = 2,0 \text{ Hz}$, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 1,85 (d, $^5J_{\text{HP}} = 1,5 \text{ Hz}$, 3H, N=C–CH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100,5 MHz, CDCl_3): $\delta =$

8,73 [$C_5(\underline{CH}_3)_5$], 13,11 ($N=C-\underline{CH}_3$), 15,89 (d, $^3J_{CP} = 15,6$ Hz, $\underline{CH}_3CH_2CH_2$), 16,36 (d, $^2J_{CP} = 1,9$ Hz, $CH_3\underline{CH}_2CH_2$), 24,30 (d, $^1J_{CP} = 32,2$ Hz, $CH_3CH_2\underline{CH}_2$), 92,10 (d, $^2J_{CP} = 2,8$ Hz, $C_5(\underline{CH}_3)_5$), 140,61 ($C=N$), 179,96 (COO). – ^{31}P -NMR (109 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -7,57$.

$C_{22}H_{39}IrNO_3P$ (588,75)

Ber. C 41,68 H 6,14 N 2,16%,
Gef. C 42,09 H 6,11 N 2,51%.

$Cp^*(PPh_3)Ir[O(O)CC(Me)=\bar{N}-O]$ (**1e**): Hellgelbes Pulver. – Ausb. 67%. – Schmp. 247–249 °C (Zers.). – IR (KBr): $\bar{\nu} = 1637\text{ cm}^{-1}$ vs (COO as), 1518 m ($C=N$), 1328 m (COO s?), 1237 m (N–O). – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1,34$ (d, $^5J_{HP} = 1,3$ Hz, 3H, $N=C-\underline{CH}_3$), 1,42 [d, $^4J_{HP} = 2,1$ Hz, 15H, $C_5(\underline{CH}_3)_5$], 7,33–7,68 (m, 15H, C_6H_5). – ^{13}C -NMR (68 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8,27$ [$C_5(\underline{CH}_3)_5$], 12,77 ($N=C-\underline{CH}_3$), 92,98 [d, $^2J_{CP} = 2,1$ Hz, $\underline{C}_5(\underline{CH}_3)_5$], 128,15 (d, $^1J_{CP} = 54,5$ Hz, i - C_6H_5), 128,27 (d, $^3J_{CP} = 10,5$ Hz, o - C_6H_5), 130,85 (d, $^4J_{CP} = 2,0$ Hz, p - C_6H_5), 134,44 (d, $^2J_{CP} = 10,5$ Hz, m - C_6H_5), 140,97 ($C=N$), 179,26 (COO). – ^{31}P -NMR (109 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 10,89$.

$C_{31}H_{33}IrNO_3P \cdot H_2O$ (708,82)

Ber. C 52,53 H 4,98 N 1,98%,
Gef. C 52,10 H 4,87 N 2,05%.

$Cp^*(py)Ir[O(O)CC(Me)=\bar{N}-O]$ (**1f**): Gelbbeiges Pulver. – Ausb. 73%. – Schmp. >250 °C. – IR (KBr): $\bar{\nu} = 1619\text{ cm}^{-1}$ vs (COO as), 1528 m ($C=N$), 1333 m (COO s?), 1231 m, 1240 (N–O). – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1,61$ [s, 15H, $C_5(\underline{CH}_3)_5$], 1,82 (s, 3H, $N=C-\underline{CH}_3$), 7,39 (m, 2H, m - C_5H_5N), 7,81 (tt, $^3J_{HH} = 7,7$ Hz, $^4J_{HH} = 1,5$ Hz, 1H, p - C_5H_5N), 8,70 (dd, $^3J_{HH} = 6,5$ Hz, $^4J_{HH} = 1,6$ Hz, 2H, o - C_5H_5N). – ^{13}C -NMR (100,5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8,44$ [$C_5(\underline{CH}_3)_5$], 12,51 ($N=C-\underline{CH}_3$), 86,38 [$\underline{C}_5(\underline{CH}_3)_5$], 126,38 (m - C_5H_5N), 138,62 (p - C_5H_5N), 142,92 ($C=N$), 152,34 (o - C_5H_5N), 179,38 (COO).

$C_{18}H_{23}IrN_2O_3 \cdot 0,5 CHCl_3$ (567,30)

Ber. C 39,17 H 4,18 N 4,94%,
Gef. C 38,93 H 4,36 N 4,89%.

$Cp^*(PEt_3)Ir[O(O)CC(CH_2C_6H_5)=\bar{N}-O]$ (**1g**): Hellgelbes Pulver. – Ausb. 69%. – Schmp. 154–155 °C. – IR (KBr): $\bar{\nu} = 1625\text{ cm}^{-1}$ vs (COO as), 1495 m ($C=N$), 1353 m (COO s?), 1244 m (N–O). – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0,92$ (dt, $^3J_{HP} = 16,1$ Hz, $^3J_{HH} = 7,6$ Hz, 9H, $\underline{CH}_3CH_2$), 1,39–1,67 (m, 6H, $\underline{CH}_3CH_2$), 1,63 [d, $^4J_{HP} = 1,7$ Hz, 15H, $C_5(\underline{CH}_3)_5$], 3,63 (d, $^2J_{HH} = 12,8$ Hz, 1H, CH_2Ph), 3,76 (d, $^2J_{HH} = 12,8$ Hz, 1H, CH_2Ph), 7,08–7,48 (m, 5H, C_6H_5). – ^{13}C -NMR

(100,5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 6,65$ (d, $^2J_{CP} = 4,0$ Hz, $\underline{CH}_3CH_2$), 8,65 [$C_5(\underline{CH}_3)_5$], 13,68 (d, $^1J_{CP} = 33,6$ Hz, $\underline{CH}_3CH_2$), 32,86 (CH_2Ph), 92,09 [$\underline{C}_5(\underline{CH}_3)_5$], 123,53, 127,68, 129,56, 138,58 (C_6H_5), 142,83 ($C=N$), 179,35 (COO). – ^{31}P -NMR (109 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -1,22$.

$C_{25}H_{37}IrNO_3P$ (622,77)

Ber. C 46,86 H 6,13 N 2,19%,
Gef. C 47,20 H 6,41 N 2,18%.

$Cp^*(PPh_3)Ir[O(O)CC(CH_2C_6H_5)=\bar{N}-O]$ (**1h**): Hellgelbes Pulver. – Ausb. 59%. – Schmp. 205 °C (Zers.). – IR (KBr): $\bar{\nu} = 1639\text{ cm}^{-1}$ vs (COO as), 1505 m ($C=N$), 1356 m (COO s?), 1245 m (N–O). – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1,32$ [d, $^4J_{HP} = 2,1$ Hz, 15H, $C_5(\underline{CH}_3)_5$], 2,68 (d, $^2J_{HH} = 13,4$ Hz, 1H, CH_2), 3,15 (d, $^2J_{HH} = 13,4$ Hz, 1H, CH_2), 7,05–7,70 (m, 20H, C_6H_5). – ^{13}C -NMR (68 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8,15$ [$C_5(\underline{CH}_3)_5$], 32,33 (CH_2), 93,01 [$\underline{C}_5(\underline{CH}_3)_5$], 125,24, 127,71, 128,86, 139,46 ($\underline{C}_6H_5CH_2$), 128,18 (d, $^1J_{CP} = 55,6$ Hz, i - C_6H_5), 128,24 (d, $^2J_{CP} = 10,5$ Hz, o - C_6H_5), 130,85 (d, $^4J_{CP} = 2,0$ Hz, p - C_6H_5), 134,45 (d, $^3J_{CP} = 11,5$ Hz, m - C_6H_5), 144,03 ($C=N$), 178,73 (COO). – ^{31}P -NMR (109 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 10,59$.

$C_{37}H_{37}IrNO_3P$ (766,90)

Ber. C 57,95 H 4,86 N 1,83%,
Gef. C 57,21 H 4,86 N 1,91%.

$Cp^*(py)Ir[O(O)CC(CH_2C_6H_5)=\bar{N}-O]$ (**1i**): Hellgelbes Pulver. – Ausb. 82%. – Schmp. 196 °C (Zers.). – IR (KBr): $\bar{\nu} = 1628\text{ cm}^{-1}$ vs (COO as), 1509 m ($C=N$), 1353 m (COO s?), 1239 s (N–O). – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1,60$ [s, 15H, $C_5(\underline{CH}_3)_5$], 3,57 (d, $^2J_{HH} = 13,7$ Hz, 1H, CH_2), 3,65 (d, $^2J_{HH} = 13,7$ Hz, 1H, CH_2), 6,97 (s, 5H, C_6H_5), 7,18 (m, 2H, m - C_5H_5N), 7,69 (tt, $^3J_{HH} = 7,7$ Hz, $^4J_{HH} = 1,6$ Hz, 1H, p - C_5H_5N), 8,50 (dd, $^3J_{HH} = 6,5$ Hz, $^4J_{HH} = 1,6$ Hz, 2H, o - C_5H_5N). – ^{13}C -NMR (68 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8,46$ [$C_5(\underline{CH}_3)_5$], 32,08 (CH_2), 86,34 [$\underline{C}_5(\underline{CH}_3)_5$], 125,06, 126,12, 127,65, 128,46, 138,30, 138,81, 151,94 (C_5H_5N , C_6H_5), 145,82 ($C=N$), 179,01 (COO).

$C_{24}H_{27}IrN_2O_3$ (583,71)

Ber. C 48,63 H 4,76 N 4,73%,
Gef. C 48,61 H 4,75 N 4,79%.

$(p\text{-Cymol})(PMe_3)Ru[O(O)CC(Me)=\bar{N}-O]$ (**2a**): Gelbbeiges hygroskopisches Pulver. – Ausb. 79%. – IR (KBr): $\bar{\nu} = 1611\text{ cm}^{-1}$ vs (COO as), 1532 m, 1505 m ($C=N$), 1337 m (COO s?), 1237 m (N–O). – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1,24$, 1,26 [2d, $^3J_{HH} = 7,0$ Hz, 6H, $CH(\underline{CH}_3)_2$], 1,40 [d, $^2J_{HP} = 10,5$ Hz, 9H, $P(\underline{CH}_3)_3$], 1,95 (d, $^5J_{HP} = 1,5$ Hz, 3H, $N=C-\underline{CH}_3$), 2,18 (s, 3H, CH_3Ar), 2,85

[sept, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 5,36, 5,45, 5,50, 5,65 [4d, $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz, 4 H, C_6H_4]. – ^{31}P -NMR (109 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,74$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{PRu} \cdot 1/2 \text{CHCl}_3$ (472,12)

Ber. C 42,47 H 5,91 N 3,21%,

Gef. C 41,98 H 5,66 N 2,97%.

(*p*-Cymol)(py) $\overline{\text{Ru}}[\text{O}(\text{O})\text{CC}(\text{Me})=\text{N}-\text{O}]$ (**2b**): Gelbgrünes, stark hygroskopisches Pulver. – Ausb. 67%. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1618 \text{ cm}^{-1}$ vs (COO as), 1516 m (C=N), 1332 m (COO s), 1240 m (N–O). – ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,21$, 1,27 [2d, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1,79 (s, 3 H, N=C–CH₃), 2,04 (s, 3 H, CH_3Ar), 2,85 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 5,24, 5,31 (2d, $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz, 2 H, C_6H_4), 5,32–5,52 (m, 2 H, C_6H_4), 7,29–7,37 (m, 2 H, *m*-C₅H₅N), 7,78 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, 1 H, *p*-C₅H₅N), 8,74 (d, $^3J_{\text{HH}} =$

5,0 Hz, 2 H, *o*-C₅H₅N). – ^{13}C -NMR (100,5 MHz, CDCl_3): $\delta = 12,14$ (N=C–CH₃), 17,81 (CH_3Ar), 22,28, 22,44 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 30,71 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 83,53, 83,58, 85,03 (CH-arom.), 98,99, 104,11 (C-arom.), 125,37 (*m*-C₅H₅N), 138,26 (*p*-C₅H₅N), 143,91 (C=N), 153,13 (*o*-C₅H₅N), 177,05 (COO).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{Ru} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (442,49)

Ber. C 48,86 H 5,57 N 6,33%,

Gef. C 48,77 H 5,56 N 6,00%.

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

-
- [1] 71. Mitteilung: Y. Zhou, W. Beck, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [2] Röntgenstrukturanalyse.
- [3] R. D. Lampeka, R. Bergs, R. Krämer, K. Polborn, W. Beck, Z. Naturforsch., im Druck.
- [4] U. Meyer, H. Werner, Chem. Ber. **123**, 697 (1990); Th. Daniel, W. Knap, M. Dziallas, H. Werner, *ibid.* **126**, 1981 (1993).
- [5] R. D. Lampeka, Z. D. Uzakbergenova, V. V. Skopenko, Z. Naturforsch. **48b**, 409 (1993) und dort zitierte Literatur.
- [6] R. D. Lampeka, V. V. Skopenko, T. Yu. Sliva, H. Hennig, Ukrain. Khim. Zh. **54**, 675 (1988).
- [7] V. V. Skopenko, R. D. Lampeka, T. Yu. Sliva, D. I. Stakhov, Ukrain. Khim. Zh. **56**, 675 (1990).
- [8] R. D. Lampeka, T. Yu. Sliva, V. V. Skopenko, J. Gen. Chem. USSR **59**, 1109 (1989).
- [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] R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, Chem. Ber. **123**, 767 (1990).
- [12] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57929, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.