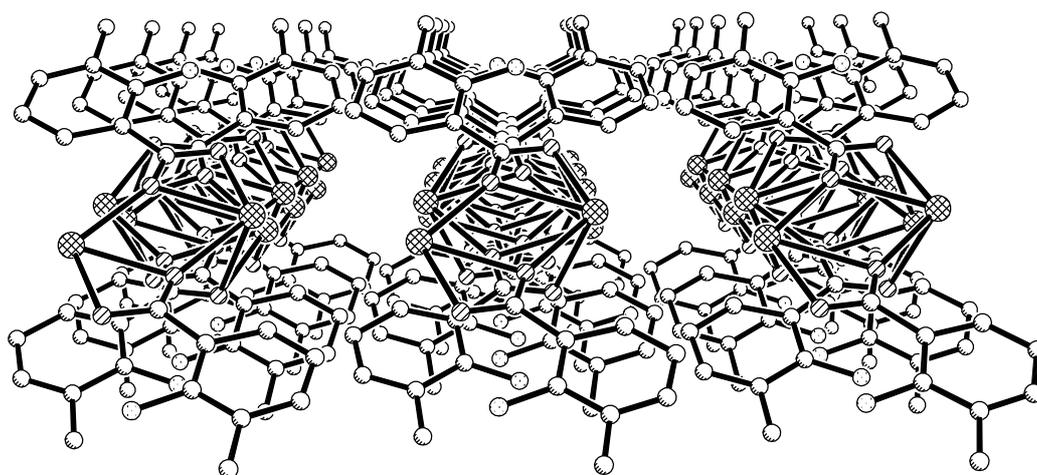


Frank Wiesbrock

Beiträge zur Strukturchemie  
der Alkalimetalle,  
des Zinks und des Thalliums  
mit  $\beta$ -Aminosäuren und  $\beta$ -Peptiden





Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

Beiträge zur Strukturchemie  
der Alkalimetalle, des Zinks und des Thalliums  
mit  $\beta$ -Aminosäuren und  $\beta$ -Peptiden

Frank Wiesbrock

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie  
der Technischen Universität München

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. P. Schieberle

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. H. Schmidbaur, em.  
2. Univ.-Prof. (komm.) Dr. W. Nitsch, em.  
3. Univ.-Prof. Dr. H. Kessler

Die Dissertation wurde am 04.06.2003 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 03.07.2003 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 2001 bis Mai 2003  
unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Schmidbaur  
am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. H. Schmidbaur

danke ich für das interessante Thema dieser Arbeit, für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen sowie für die Unterstützung meiner Arbeit in einer Atmosphäre größtmöglicher wissenschaftlicher Freiheit.

# Inhaltsverzeichnis

<b>A</b>	<b>Einleitung</b>	1
<b>B</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	3
<b>C</b>	<b>Bisheriger Kenntnisstand</b>	7
1.	Biologisch essentielle Metallionen.....	7
1.1	Komplexierung von Metallionen durch Bioliganden.....	11
2.	Komplexe biorelevanter Metalle mit den Anionen der $\alpha$ -Glutamin- und $\alpha$ -Asparaginsäure.....	13
2.1	Elemente des d-Blocks.....	14
2.2	Alkalimetalle.....	17
2.3	Erdalkalimetalle.....	21
3.	$\beta$ -Glutaminsäure und Metallkomplexe nicht-proteinogener $\beta$ -Aminosäuren.....	27
3.1	Synthese und Dissoziationsverhalten der $\beta$ -Glutaminsäure.....	27
3.2	Palladium-Komplexe der $\beta$ -Aminosäuren.....	30
3.3	Magnesium-bis- $\beta$ -hydrogenylglutamat.....	33
4.	Anthranilsäure, Anthranoylanthranilsäure und deren Metallkomplexe.....	35
4.1	Anthranilat-Komplexe mit biorelevanten Metallen.....	35
4.2	Darstellung der Anthranoylanthranilsäure.....	39
5.	Ausgewählte Aspekte der Koordinationschemie des Thalliums.....	41
5.1	Koordination durch Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatome.....	43
5.2	Wechselwirkung mit $\pi$ -Systemen.....	45
5.3	Thallium-Thallium-Kontakte.....	48
6.	Crystal Engineering.....	49

<b>D</b>	<b>Eigene Ergebnisse</b>	51
1.	Darstellung ausgewählter Metall- $\alpha$ -ammoniumbiscarboxylate.....	51
1.1	Kristallstruktur des Lithium- $\alpha$ -hydrogenglutamats.....	53
2.	Metall- $\beta$ -Hydrogenglutamate.....	59
2.1	Zink und verwandte Übergangsmetalle.....	59
2.1.1	Kristallstruktur des Zink-bis- $\beta$ -hydrogenglutamat Trihydrats.....	61
2.1.2	Kristallstruktur des Zink- $\beta$ -hydrogenglutamat-chlorid Monohydrats	64
2.2	Alkalimetalle.....	68
2.2.1	Kristallstruktur des Lithium- $\beta$ -hydrogenglutamats.....	68
2.3	Erdalkalimetalle.....	73
3.	Metallanthranilate.....	75
3.1	Kristallstruktur des Lithiumanthranilats.....	77
3.2	Kristallstruktur des Natriumanthranilats.....	80
3.3	Kristallstruktur des Kaliumanthranilats.....	83
3.4	Kristallstruktur des Cäsiumhydrogencarbonats.....	85
3.5	Kristallstruktur des Rubidumanthranilats.....	87
3.6	Kristallstruktur des Cäsium(hydrogendianthranilat)s.....	90
3.7	Vergleich der kristallinen Phasen der Alkalianthranilate.....	93
4.	Thallium(I)-anthranilate und Salicylate.....	97
4.1	Kristallstruktur des Thalliumanthranilats.....	99
4.2	Kristallstruktur des Thallium-3-methylanthranilats.....	102
4.3	Kristallstruktur des Thallium-4-methylanthranilats.....	104
4.4	Kristallstruktur des Thalliumsalicylats.....	107
4.5	Kristallstruktur des Thallium-3-methylsalicylats.....	109
4.6	Kristallstruktur des Thallium-4-methylsalicylats.....	110
4.7	Vergleich der Thalliumanthranilate und -salicylate.....	112
4.8	Synthese der Alkalisalicylate.....	115
4.9	Kristallstruktur des Cäsiumsalicylats.....	115

5.	Anthranoylanthranilsäure und deren Metallkomplexe.....	119
5.1	pK <sub>S</sub> -Wert der Anthranoylanthranilsäure.....	119
5.2	Kristallstruktur der Anthranoylanthranilsäure.....	122
5.3	Anthranoylanthranilate ausgewählter Übergangsmetalle.....	124
5.4	Alkali(anthranoyl)anthranilate.....	125
5.4.1	Kristallstruktur des Lithium(anthranoyl)anthranilats.....	126
5.4.2	Kristallstruktur des Natrium(anthranoyl)anthranilats.....	131
5.5	Erdalkali-bis-(anthranoyl)anthranilate.....	136
5.6	Kristallstruktur des Thallium(anthranoyl)anthranilats.....	137
<b>E</b>	<b>Zusammenfassung</b>	141
<b>F</b>	<b>Experimentalteil</b>	149
1.	Allgemeines.....	149
1.1	Umgang mit Thallium und dessen Verbindungen.....	149
1.2	Allgemeine Arbeitstechniken.....	149
2.	Charakterisierung der Verbindungen.....	149
2.1	Elementaranalyse.....	149
2.2	Infrarot-Spektroskopie.....	150
2.3	Massenspektrometrie.....	150
2.4	NMR-Spektroskopie.....	150
2.5	Elektrochemische Messungen.....	150
2.6	Röntgenstrukturanalyse.....	151
3.	Darstellungen und Umsetzungen.....	151
3.1	Lithium- $\alpha$ -L-hydrogenylglutamat.....	151
3.2	Natrium- $\alpha$ -L-hydrogenaspartat.....	152
3.3	Thallium- $\alpha$ -L-hydrogenaspartat.....	153
3.4	Thallium- $\alpha$ -L-hydrogenylglutamat.....	153
3.5	Mangan(II)- $\beta$ -glutamat.....	153

3.6 Kupfer(II)- $\beta$ -glutamat.....	154
3.7 Zink-bis- $\beta$ -hydrogen glutamat.....	154
3.8 Zink- $\beta$ -hydrogen glutamat-chlorid.....	155
3.9 Lithium- $\beta$ -hydrogen glutamat.....	156
3.10 Natrium- $\beta$ -hydrogen glutamat.....	157
3.11 Kalium- $\beta$ -hydrogen glutamat.....	157
3.12 Rubidium- $\beta$ -hydrogen glutamat.....	158
3.13 Cäsium- $\beta$ -hydrogen glutamat.....	158
3.14 Calcium-bis- $\beta$ -hydrogen glutamat.....	159
3.15 Strontium-bis- $\beta$ -hydrogen glutamat.....	159
3.16 Barium-bis- $\beta$ -hydrogen glutamat.....	160
3.17 Mangan(II)-bis-anthranilat.....	160
3.18 Lithiumanthranilat.....	161
3.19 Natriumanthranilat.....	162
3.20 Kaliumanthranilat.....	163
3.21 Rubidiumanthranilat.....	164
3.22 Cäsium(hydrogendianthranilat) und Cäsiumhydrogencarbonat.....	165
3.23 Cäsiumanthranilat.....	166
3.24 Thallium(I)-anthranilat.....	167
3.25 Thallium(I)-3-methylanthranilat.....	168
3.26 Thallium(I)-4-methylanthranilat.....	169
3.27 Thallium(I)-5-methylanthranilat.....	170
3.28 Thallium(I)-6-methylanthranilat.....	170
3.29 Thallium(I)-salicylat.....	171
3.30 Thallium(I)-3-methylsalicylat.....	172
3.31 Thallium(I)-4-methylsalicylat.....	173
3.32 Lithiumsalicylat.....	174
3.33 Natriumsalicylat.....	175
3.34 Kaliumsalicylat.....	175
3.35 Rubidiumsalicylat.....	175
3.36 Cäsiumsalicylat.....	176

3.37 Anthranoylanthranilsäure.....	177
3.38 Mangan(II)-bis-(anthranoyl)anthranilat.....	179
3.39 Kupfer(II)-bis-(anthranoyl)anthranilat.....	179
3.40 Zink-bis-(anthranoyl)anthranilat.....	180
3.41 Lithium(anthranoyl)anthranilat.....	180
3.42 Natrium(anthranoyl)anthranilat.....	181
3.43 Kalium(anthranoyl)anthranilat.....	182
3.44 Rubidium(anthranoyl)anthranilat.....	183
3.45 Cäsium(anthranoyl)anthranilat.....	183
3.46 Thallium(I)-(anthranoyl)anthranilat.....	184
<b>G Danksagung</b>	<b>185</b>
<b>H Literaturverzeichnis</b>	<b>187</b>



## A Einleitung

Metallionen und Metallverbindungen sind in biologischen Systemen ubiquitär vorhanden. Neben den Mengenmetallen Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium sind auch Metalle der ersten Übergangsperiode, wie Zink, Nickel, Cobalt, Eisen und Mangan, für jede Lebensform essentiell. Sie vermitteln den Sauerstofftransport und -metabolismus, katalysieren Elektronenübertragungsreaktionen, sind an der Signalübertragung beteiligt, stabilisieren die Struktur von Makromolekülen und sind nicht zuletzt Hauptkomponenten der Gerüstmaterialien.<sup>[1]</sup>

Im allgemeinen werden Metallionen reversibel an Proteine und deren Bausteine gebunden und können so im Organismus eine spezifische Wirkung entfalten. Die gebildeten Komplexe sind in der Regel der Klasse der schwachen Koordinationsverbindungen zuzuordnen, so daß sich viele noch immer der Isolierung und strukturellen Charakterisierung entziehen.<sup>[2-4]</sup> Spektakuläre Arbeiten aus dem letzten Jahrhundert, wie die Erforschung der Rolle des Hämoglobins oder die Untersuchungen von *Willstätter* am Chlorophyll, haben eindrucksvoll den strukturdirigierenden und -aktivierenden Einfluß der involvierten Metallionen illustriert.<sup>[5-7]</sup>

Zur Aufklärung einer unbekanntem Struktur einer Bio-Koordinationsverbindung werden zur Zeit vornehmlich zwei Ansätze verfolgt, nämlich einerseits der Austausch der Metallionen und andererseits die Modellierung des Enzyms durch kleinere Liganden.<sup>[8]</sup> Die Präzision, mit der ein organisches Molekül im letzteren Fall die Bindungsstellen eines Proteins imitiert, wird in drei Klassen unterteilt: Bei bekannter Struktur und Geometrie der aktiven Enzymseite wird ein geeigneter Ligand zu *aufklärenden* Untersuchungen hinsichtlich der *in vitro*-Eigenschaften des Komplexes eingesetzt. Dagegen werden bei unbekannter Bindungsseite des Proteins verschiedene Liganden eingesetzt, um *spekulative* Vorhersagen über die Metallkoordination untermauern oder verwerfen zu können. Kleine organische Moleküle, die lediglich die an der Komplexbildung des Metalls beteiligten Gruppen tragen, werden als *funktional* bezeichnet.<sup>[9]</sup>

Metallsubstitution wird vor allem bei den spektroskopisch nicht direkt zugänglichen Mengenmetallen Natrium und Kalium angewandt.<sup>[8]</sup> Einwertiges Thallium hat sich dazu aufgrund der hohen Tendenz zur Bildung stabiler Komplexverbindungen und der günstigen NMR-spektroskopischen Eigenschaften zur Detektion aktiver Bindungsseiten in Enzymen bewährt. Für das durch Kalium- und Manganionen aktivierbare *FosA*-Enzym konnte exemplarisch gezeigt werden, daß Thalliumionen die gleichen Bindungsseiten besetzen wie Kaliumionen.<sup>[10]</sup>

Die hohe Toxizität des Thalliums wird oft auf die Ähnlichkeit der Ionenradien des Thalliums (149 pm) und des Kaliums (133 pm) zurückgeführt,<sup>[11]</sup> die es den Thalliumionen ermöglicht, das Mengenmetall aus Enzymen zu verdrängen. Die elementspezifischen Komplexierungscharakteristika des IIIA-Metalls, wie beispielsweise die deutliche Präferenz für Schwefel- gegenüber Sauerstoff-Donoren, führen dabei zu einer Variation der Koordinationsparameter und letztendlich zur Denaturierung des Enzyms. Bezogen auf die Stoffmenge ist Thallium noch toxischer als Beryllium, welches als „toxischstes nicht-radioaktives Element“ (bezogen auf den LD<sub>50</sub>-Wert in g/kg) im *Guinness*-Buch der Rekorde geführt wird. Bis in die heutige Zeit lassen sich zahlreiche Morde und Selbstmorde auf Thallium zurückführen, das wohl einzige Element, das bereits ein Jahr nach seiner erstmaligen Isolierung 1896 für einen Mord verwendet wurde.<sup>[12]</sup> Noch fast ein Jahrhundert später, im Jahr 1977, konnte ein Todesfall durch Thallium in England nur verhindert werden, weil sich eine Krankenschwester an die Beschreibung der Symptome, Haarausfall und Verfärbung der Fingernägel, in dem Kriminalroman „*Das fahle Pferd*“ von *Agatha Christie* erinnerte.<sup>[13]</sup>

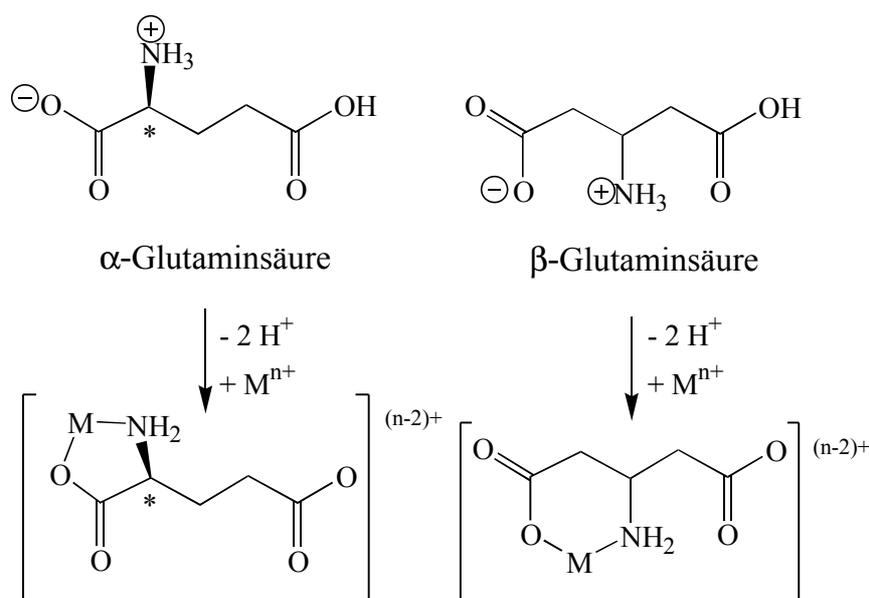
Trotz der zahlreichen Todesfälle durch das Schwermetall ist der Wirkungsmechanismus einer Thallium-Vergiftung bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Als gesichert gelten die Inhibierung von Enzymsynthetasen oder des Puryvat-Metabolismus. Möglicherweise bilden sich im Körper langsam dreiwertige Thalliumionen, die die Mitochondrien zerstören; die Oxidation der einwertigen Ionen wurde beispielsweise in den *Cristae* der Mitochondrien von Hefezellen nachgewiesen. Bei der Entgiftung sind Chelattherapeutika wirkungslos und ausdrücklich kontraindiziert. Durch Gabe von kolloidalem Berliner Blau (*Antidotum Thallii Heyl*<sup>®</sup>), das vom Körper nicht resorbiert werden kann, erreicht man einen langsamen Austausch der Thallium- gegen Kaliumionen.<sup>[14-15]</sup>

## B Aufgabenstellung

Nur wenige chemische Verbindungsklassen besitzen eine derart grundlegende Bedeutung für das menschliche Leben wie die  $\alpha$ -L-Aminosäuren. Als wesentliche Bausteine der Eiweißstoffe gehören sie zu den am meisten verbreiteten organischen Verbindungen.<sup>[16-18]</sup> Die  $\alpha$ -L-Aminosäuren sind neben ihrer Verwendung in der Nahrungsmittelindustrie z. B. als synergetische Geschmacksverstärker und als wertvolle Zusatzstoffe in der Lebensmitteltechnologie<sup>[19-20]</sup> auch fest in der medizinischen wie pharmazeutischen Industrie etabliert. Insuffizienzen an biorelevanten Metallen werden heutzutage vorwiegend durch die Applikation von entsprechenden Metallaspartaten und -glutamaten kompensiert. In der modernen Magnesium-Therapie<sup>[21-22]</sup> zeichnen sich die Magnesium-Aminobiscarboxylat-Komplexe nicht nur durch eine bessere Verträglichkeit verglichen mit anorganischen Salzen wie Magnesiumchlorid, -nitrat oder -sulfat aus, sondern erleichtern auch den Transport der Magnesiumionen durch Zellmembranen, selbst über die Blut-Hirn-Schranke und Gefäßbarrieren hinweg.<sup>[23]</sup>

Die von *Seebach* et al. synthetisierten nicht-proteinogenen  $\beta$ -Aminosäuren<sup>[24-25]</sup> sind dagegen erst in jüngster Zeit auf reges Interesse gestoßen, da die aus ihnen hergestellten  $\beta$ -Peptide andere Tertiärstrukturen ausbilden als  $\alpha$ -Peptide.<sup>[26-27]</sup> Als körperfremde Substanzen sind  $\beta$ -Aminosäuren und  $\beta$ -Peptide dem Metabolismus nur schwer zugänglich. So sind  $\beta$ -Peptide beispielsweise gegenüber den Peptidasen der Säugetiere stabil.<sup>[28]</sup> Aufgrund dieser besonderen Eigenschaften könnte die Substanzklasse von großem therapeutischen Wert sein.<sup>[29]</sup>

Wie die  $\alpha$ -Aminosäuren sollten auch die  $\beta$ -Derivate prinzipiell gute Komplexbildner sein. Bei *N,O*-Chelatisierung entstehen im Fall der  $\beta$ -Aminosäuren allerdings sechsgliedrige Ringe, die eine höhere *Pitzer*-Spannung aufweisen als die von  $\alpha$ -Aminosäuren unter Einbeziehung des Metallions gebildeten Heteropentazyklen und somit weniger stabil sind (Abb. B-1). Für diese abgestufte Komplexbildung existieren jedoch bisher kaum gut belegte Beispiele.



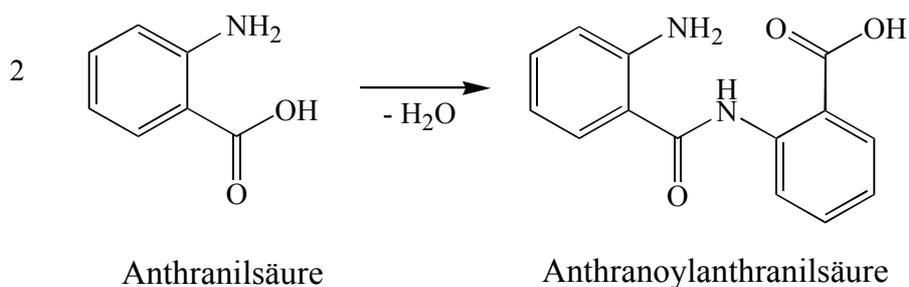
**Abb. B-1:** *N,O*-Chelatisierung eines Metalls durch die Anionen der chiralen  $\alpha$ - bzw. der achiralen  $\beta$ -Glutaminsäure.

Vor diesem Hintergrund sollten in der vorliegenden Dissertation Komplexe biorelevanter Metalle mit ausgewählten  $\beta$ -Aminosäuren in einkristalliner Form synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert werden. Als Liganden boten sich vor allem die  $\beta$ -Glutaminsäure (3-Aminoglutarinsäure) (Abb. B-1) und die Anthranilsäure (*ortho*-Aminobenzoinsäure) (Abb. B-2) an, die sich in den  $\text{pK}_\text{S}$ -Werten und in der Gerüstflexibilität stark unterscheiden.

Nach der erfolgreichen Strukturbestimmung der Komplexe dieser Liganden mit Magnesium-Ionen<sup>[30-31]</sup> wurde das primäre Interesse auf die verbleibenden Mengenelemente Natrium, Kalium und Calcium fokussiert. Mit der Zielsetzung, spezifische Besonderheiten der Komplexbildung der Mengenelemente herauszuarbeiten, galt es auch die übrigen Alkali- und Erdalkalimetalle (mit Ausnahme des Berylliums) mit den  $\beta$ -Aminosäuren zu kombinieren.

Aus der ersten Periode der Übergangsmetalle wurden des weiteren exemplarisch die Spurenelemente Mangan, Kupfer und Zink ausgewählt. Außerdem wurden die analogen Thallium-Verbindungen synthetisiert, um durch einen Vergleich mit den Kalium-Komplexen strukturchemische Beiträge zur Problematik der Toxizität des Schwermetalls zu erhalten. Insbesondere die Thallium-Komplexe sollten dazu anhand einer Reihe unterschiedlich substituierter Amino- und Hydroxy-Benzoesäuren systematisch untersucht werden.

In einem zweiten Teil der Arbeit waren dann auch erstmals Komplexe der ausgewählten Metalle mit Anthranoylanthranilsäure, einem aus zwei Äquivalenten Anthranilsäure darstellbarem  $\beta$ -Dipeptid, zu studieren (Abb. B-2). Da die aus zwei Aminosäuren zusammengesetzten Dipeptide mehr Bindungsstellen für Metallionen zur Verfügung stellen als jede der Aminosäuren selbst, war eine breite Variation an Koordinationsmöglichkeiten zu erwarten. Über Strukturen von Metallkomplexen definierter Oligopeptide liegen noch immer nur sehr begrenzte Informationen vor.



**Abb. B-2:** Knüpfung der Peptidbindung bei der Bildung der Anthranoylanthranilsäure aus Anthranilsäure.

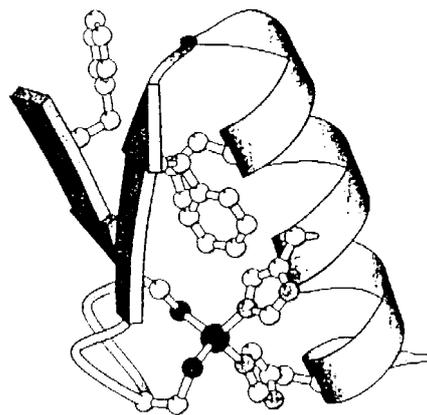




Die Übergangsmetall-Funktionen lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Neben Redox-Reaktionen, an denen vorwiegend Eisen ( $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ )<sup>[32]</sup>, Kupfer ( $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ )<sup>[33]</sup> und Molybdän ( $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}$ )<sup>[34]</sup> beteiligt sind, ist eine Vielzahl an Reaktionen bekannt, in denen das Metall auch andere Reaktionsmechanismen katalytisch beeinflusst.

Zink, das nach Eisen zweitwichtigste Spurenelement, spielt in zahlreichen physiologischen Prozessen eine herausragende Rolle. In empirischen klinischen Studien konnte eindeutig der Zusammenhang von Zink-Insuffizienz und der Beeinträchtigung der Immunabwehr bei Menschen und Tieren nachgewiesen werden.<sup>[35-36]</sup> Trotz intensiver biochemischer Studien in den letzten Jahrzehnten kann die Frage nach der detaillierten Wirkungsweise des Spurenelements dennoch nur selten sicher beantwortet werden.

Zur Zeit sind mehr als 300 zinkabhängige Enzyme bekannt, in denen das Metallion sowohl katalytische als auch strukturelle Funktionen ausübt. Zink wirkt überwiegend als Aktivator. Für einige Enzyme wurden aber auch inhibitorische Zink-Bindungsstellen beschrieben.<sup>[37-38]</sup> Die Konzentration an freiem Zink wird durch Metallothionein reguliert, welches Zink sowohl aus strukturbestimmenden Bindungsstellen in Proteinen entfernen als auch zur Aktivierung eines Proteins auf dieses übertragen kann.<sup>[39-40]</sup>



**Abb. C-2:** Schematische Darstellung einer *Zinkfinger*-Domäne in DNA-bindenden Proteinen.<sup>[41]</sup>

Die charakteristische *in vivo*-Komplexierung des Zinks erfolgt in den *Zinkfinger*-Domänen. Unter *Zinkfingern* versteht man Proteinmotive, die als gemeinsames Merkmal Zinkionen an definierte Cystein- und Histidinreste binden und so die Struktur einer kleinen, autonom gefalteten Proteindomäne stabilisieren. Das Zentralion wird dabei tetraedrisch vierfach koordiniert (Abb. C-2).<sup>[41]</sup> Diese tetraedrische Koordinationssphäre des Zinkions ist angesichts des in wässriger Lösung vorliegenden oktaedrischen sechsbindigen Zustands im  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex überraschend.<sup>[42]</sup> Tatsächlich ergibt sich nach der Maßgabe der Daten aller bisher strukturell aufgeklärten zinkhaltigen Enzyme ein Verhältnis für die Tetra-:Penta-:Hexakoordination des Zinkions von 79:6:12, welches die Tetra-koordination als dominierend ausweist.<sup>[43]</sup>

*Mangan*, das wegen seiner halbgefüllten Elektronenschale ( $d^5$ ) ein eher untypisches Übergangsmetall ist, wird nicht vorzugsweise an Proteine gebunden. Es kommt einerseits, wie Cobalt und Zink, in Decarboxylasen vor und ist andererseits, wie Calcium und Magnesium, in Enolasen und ATPasen vertreten. Dem ähnlichen Ladung:Radius-Verhältnis entsprechend zeigt zweiwertiges Mangan Gemeinsamkeiten mit Magnesium, wie beispielsweise die bevorzugte Bindung an schwächere Donorliganden wie Carboxylate und Phosphate.<sup>[6]</sup>

*Kupfer* ist neben Eisen das wichtigste an Redox-Prozessen beteiligte Spurenelement und für den Menschen und eine Vielzahl höherer Lebewesen essentiell. Ähnlich wie im Fall des Zinks sind auch die meisten Kupfer-Enzym-Paare trotz intensiver Forschungsarbeiten strukturell nicht aufgeklärt.<sup>[44-45]</sup> Weichtiere und Krebse benötigen Kupfer zudem für den Aufbau des kupferhaltigen Atemkatalysators Hämocyanin (anstelle des eisenhaltigen Hämoglobins bei Menschen und höheren Tieren). Im Gegensatz dazu stellen Kupferverbindungen für niedrigere Organismen bereits in geringen Mengen starke Gifte dar.<sup>[46]</sup>

Die vier „Mengenmetalle“ *Natrium*, *Kalium*, *Magnesium* und *Calcium* stellen mehr als 99% der inkorporierten Metallionen. Ihnen gemeinsam ist die abgeschlossene Elektroschale der Kationen. Elektrostatische Kräfte sind damit die stärksten Wechselwirkungen mit jeder Art von Substrat. Metallbestimmte, räumlich streng gerichtete Bindungen werden nicht beobachtet.<sup>[47]</sup>

Die Alkaliionen Natrium und Kalium liegen in Körperflüssigkeiten in höheren Konzentrationen vor als die Erdalkaliionen. Sie treten an allen Kompartimenten des Körpers auf und sind an allen elementaren Lebensfunktionen beteiligt. Dies gilt für die genetische Duplikation ebenso wie für den Stoffwechsel, die Bewegungsvorgänge und die Informationsübertragung in Nerven und Gehirn. Natrium hat wenige spezifische Funktionen, von denen die bedeutendste die Aufrechterhaltung des osmotischen Drucks und der Membranpotentiale ist.<sup>[48]</sup>

Einen auffälligen Unterschied zwischen Kalium und Natrium stellt man bei der relativen Verteilung innerhalb der Zelle fest. Es besteht ein Antagonismus, der auf die unterschiedlichen Ladungsdichten der beiden Alkalimetalle zurückgeführt werden kann. Kalium besitzt nicht nur gegenüber Natrium, sondern auch im Vergleich mit Magnesium und Calcium die niedrigste Ladungsdichte. Das Metall kann deshalb z. B. leichter durch hydrophobe Membranen diffundieren. Ein Beispiel für die hierzu erforderlichen Trägermoleküle stellt das Valinomycin dar.<sup>[49]</sup>

Die beiden Erdalkalimetalle Magnesium und Calcium sind *in vivo* ähnlich ungleich verteilt wie Natrium und Kalium. Die Anreicherung von Magnesiumionen innerhalb und von Calciumionen außerhalb der Zellen wird durch die nicht genau bekannte *Calcium-Pumpe* aufrecht erhalten. Magnesiumionen regen, ähnlich wie Kaliumionen, Stoffwechselfvorgänge in der Zelle an. Erdalkalimetalle bevorzugen grundsätzlich sauerstoffhaltige Liganden wie Phosphate oder Carboxylate, was sich beispielsweise in der Aktivierung vieler Phosphat-übertragender Enzymsysteme durch Magnesium zeigt.<sup>[50]</sup>

Verglichen mit Calcium besitzt Magnesium den kleineren Ionenradius und damit die größere Ladungsdichte. Mit Sauerstoffdonoren ist die oktaedrische Hexakoordination nahezu ausschließlich vertreten. Im Gegensatz dazu sind beim größeren Calciumion höhere Koordinationszahlen begünstigt. Diese Koordinationscharakteristik findet sich auch in den schwerlöslichen Calciumphosphaten, wie beispielsweise im Hydroxyapatit  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$  der Zähne, oder in gerüstbildenden Carbonaten und Sulfaten.

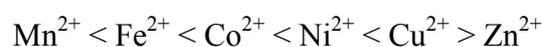
### 1.1 Komplexierung von Metallionen durch Bioliganden

Die komplexchemische Spezifität von Metallionen gegenüber verschiedenen Liganden ist seit langem bekannt und ermöglicht auch bei simultaner Anwesenheit verschiedener Metallionen deren quantitative Erfassung. Gerade dieses individuelle Verhalten eines Metallions erklärt in vielerlei Hinsicht dessen Rolle in biologischen Systemen, wobei die Selektivität durch die evolutionäre Optimierung *in vivo* generell noch stärker ausgeprägt ist als *in vitro*.<sup>[6]</sup>

Eines der ersten, heuristisch wertvollen Konzepte für eine systematische Beschreibung des komplexchemischen Verhaltens von Metallionen geht auf Arbeiten von *Chatt* zurück.<sup>[51]</sup> Nach dieser Theorie werden Metallionen bezüglich ihres Komplexbildungsverhaltens in zwei Klassen A und B unterschieden. Diese Einteilung ist naturgemäß nicht scharf, und einige der biologisch relevanten Metalle befinden sich im Grenzgebiet. In der Erweiterung dieser Klassifizierung durch das *Pearson*-Konzept der harten und weichen Säuren bzw. Basen<sup>[52-53]</sup> werden große Ionen mit niedrigen Ladungsdichten, die dementsprechend leicht polarisierbar sind, der Klasse der weichen Säuren bzw. Basen (A) zugeordnet. Analog fallen kleine Ionen mit hohen Ladungsdichten in die Kategorie hart (B). Die Kernaussage des *Pearson*-Konzepts, daß harte Liganden bevorzugt an harte Metallionen und weiche Liganden besser an weiche Metallionen koordinieren, kann auch herangezogen werden, um Tendenzen der Komplexbildung in der *Bioanorganischen Chemie* abzuschätzen.

Aminosäuren weisen nach diesem Konzept Hydroxyl- und Carboxylat-Funktionen auf, die als hart (B) anzusehen sind, während Amino- und andere Stickstoff-Funktionen als weich oder als Grenzfall gelten. Thiolat- und Thioether-Gruppen liegen endgültig im weichen Bereich (A). Die durch Aminosäuren komplexierbaren Metallionen lassen sich dementsprechend qualitativ in drei Gruppen einteilen: Die Ionen der Alkali- und Erdalkalimetalle werden bevorzugt an O-Donoren koordiniert; von den Kationen der 3d-Block-Elemente werden dagegen gemischte O-, N- und S-Donoren beansprucht. Die biologisch kaum relevanten Edelmetallionen des Silbers, Golds, Palladiums und Platins werden fast ausschließlich an Schwefel-Donoren gebunden.

Eine eher quantitative Abschätzung der thermodynamischen Stabilität der gebildeten Komplexverbindungen ist durch Korrelationen nach *Irving* und *Williams* möglich, in denen sich neben Kristall- und Ligandenfeldkriterien auch andere Effekte ausdrücken.<sup>[54]</sup> Unter den zweiwertigen Ionen der ersten Übergangsperiode bildet das Kupferion die stabilsten Komplexe:



Die Bedeutung der *Irving-Williams-Reihe* liegt in ihrer universellen Anwendbarkeit, die nahezu unabhängig vom Ligandentyp, der Zahl der Liganden, der Ligandengeometrie und der Stereochemie ist.

## 2. Komplexe biorelevanter Metalle mit den Anionen der $\alpha$ -Glutamin- und $\alpha$ -Asparaginsäure

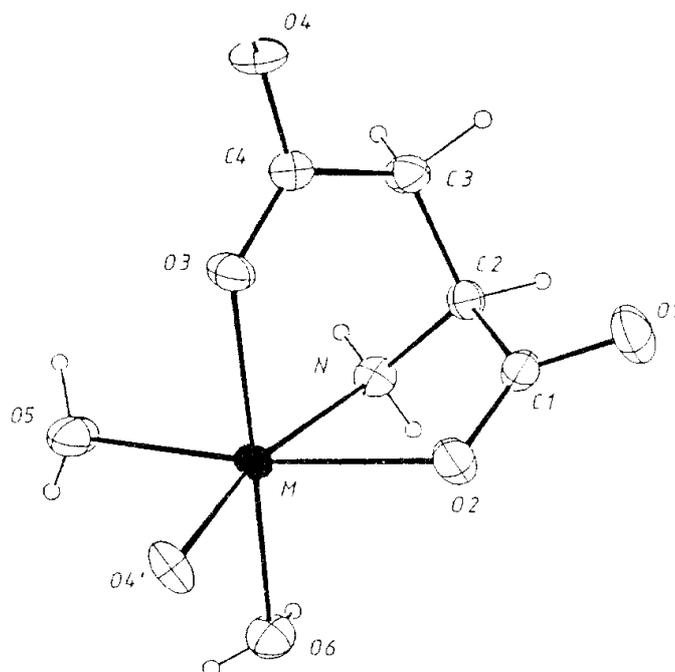
Das physiologisch-chemische Interesse an den beiden Monoaminocarbonsäuren  $\alpha$ -Asparaginsäure ( $\alpha$ -AspH<sub>2</sub>) und  $\alpha$ -Glutaminsäure ( $\alpha$ -GluH<sub>2</sub>) ist aufgrund deren Bedeutung als Eiweißbausteine im intermediären Stoffwechsel stark angestiegen.<sup>[55-59]</sup> Nach *Walesh* ist  $\alpha$ -Glutaminsäure eine der bedeutsamsten Aminosäuren im Metabolismus,<sup>[59]</sup> und auch Arbeiten von *Braunstein* und *Kritzmann*<sup>[60]</sup> verdeutlichen ihre zentrale Stellung im Aminosäure- und Eiweißstoffwechsel. Durch oxidative Desaminierung der  $\alpha$ -L-Glutaminsäure zu  $\alpha$ -Ketoglutarinsäure besteht eine direkte Verbindung zum Citratzyklus. Auch der  $\alpha$ -L-Asparaginsäure wird im intermediären Stoffwechsel eine Schlüsselfunktion zugewiesen. Durch Transaminierung oder oxidative Desaminierung wird die Aminosäure in Oxalacetat überführt, welches ebenfalls in den Citratzyklus eingeschleust werden kann.

Die vorzügliche Metabolisierbarkeit der beiden Aminosäuren macht deren Anionen zu geeigneten Bindungspartnern für Metallionen in Pharmazie und Medizin. Da die wässrigen Lösungen der Salze mit den Monoanionen  $\alpha$ -AspH<sup>-</sup> und  $\alpha$ -GluH<sup>-</sup> in physiologisch akzeptable pH-Bereiche fallen, ist sogar die intravenöse Gabe der Metallkomplexe möglich. Um 1980 wurden die L- $\alpha$ -Aminobiscarboxylate zahlreicher biologisch relevanter Metalle intensiv erforscht, so daß heute eine beeindruckende Sammlung dieser Metall-Bioligand-Komplexe vorliegt. Die Darstellung und Kristallisation der Verbindungen kann aus wässriger Lösung durch direkte Neutralisationsreaktion basischer Metallsalze wie Oxiden, Hydroxiden und Carbonaten mit den freien Aminosäuren im stöchiometrischen Verhältnis erfolgen. Die gemischten Salze der Zusammensetzung M( $\alpha$ -AspH)Cl (M = Mg, Zn) werden durch Reaktion des Metall-bis( $\alpha$ -hydrogenaspartat)s mit dem Metallchlorid in wässriger Lösung dargestellt.<sup>[22]</sup>

## 2.1 Elemente des d-Blocks

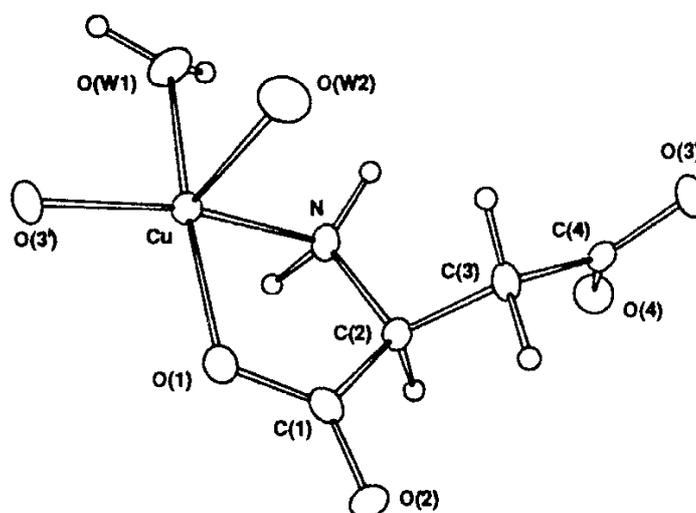
Mit Ausnahme des Mangan- $\alpha$ -L-glutamats sind die Komplexe der auch für die vorliegende Arbeit ausgewählten zweiwertigen Metalle Zink, Kupfer und Mangan mit den Dianionen  $\alpha$ -L-Aspartat und  $\alpha$ -L-Glutamat strukturell vollständig beschrieben.

Zink- $\alpha$ -aspartat<sup>[61]</sup> und Mangan- $\alpha$ -aspartat<sup>[62]</sup> kristallisieren als isomorphe Trihydrate. In beiden Strukturen weist das  $\alpha$ -Aspartat-Dianion die Koordinationsgeometrie eines *N,O,O*-Tripod-Chelat-Liganden auf. Dies führt in den Komplexeinheiten zu fünf-, sechs- und siebengliedrigen Metallazyklen (Abb. C-3). Zwei Wassermoleküle und das Carboxylat-Sauerstoffatom eines benachbarten Liganden ergänzen die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre des Metallions. Durch die Wechselwirkung der Metallionen mit zwei Liganden wird im Sinne einer *koordinativen Polymerisation* eine Kettenstruktur gebildet. Ein System von Wasserstoffbrücken-Bindungen, an dem auch das nicht an das Metallion koordinierte Wassermolekül der *Trihydrate* beteiligt ist, trägt zusätzlich zur Stabilität der kristallinen Phase bei.



**Abb. C-3:** Koordinationsgeometrie in  $\text{Zn}(\alpha\text{-Asp})(\text{H}_2\text{O})_3$  und  $\text{Mn}(\alpha\text{-Asp})(\text{H}_2\text{O})_3$ .<sup>[62]</sup>

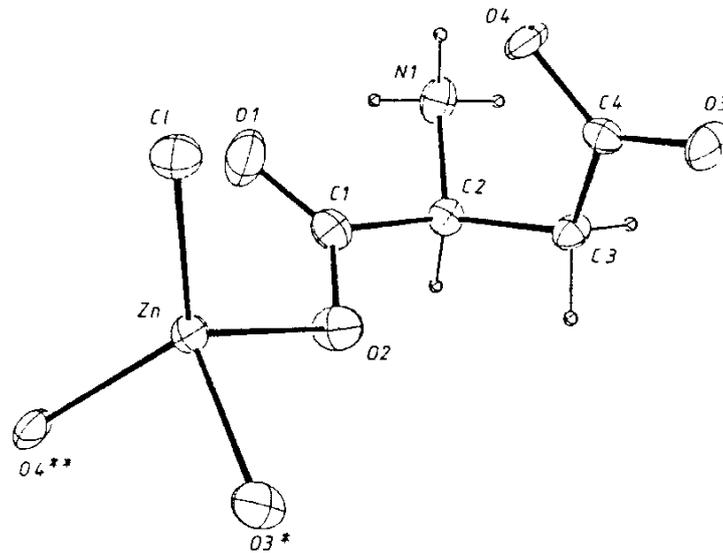
Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Strukturen agiert der  $\alpha$ -Aspartat-Ligand in kristallinem  $\text{Cu}(\alpha\text{-Asp})(\text{H}_2\text{O})_3$ <sup>[63]</sup> lediglich *N,O*-chelatisierend unter Bildung eines fünfgliedrigen Metallazyklus. Das Kupferion ist durch Wechselwirkungen mit dem Sauerstoffatom eines weiteren Liganden und die Koordination der beiden Wassermoleküle insgesamt verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert (Abb. C-4). Aufgrund der Komplexierung eines Kupferions durch zwei Liganden liegen auch in dieser Struktur polymere Ketten vor.



**Abb. C-4:** Koordinationssphäre der Kupferionen in  $\text{Cu}(\alpha\text{-Asp})(\text{H}_2\text{O})_3$ .<sup>[63]</sup>

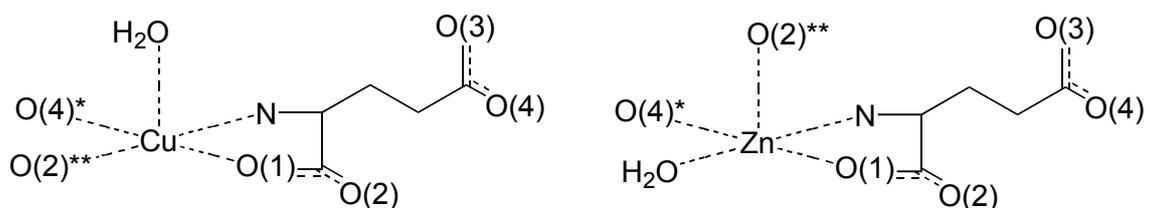
Der als Anhydrat kristallisierende gemischte  $\text{Zn}(\alpha\text{-AspH})\text{Cl}$ -Komplex<sup>[64]</sup> ist das einzige Beispiel einer in der kristallinen Phase stabilen Verbindung eines 3d-Block-Metalls mit einem *Ammoniumbiscarboxylat*-Liganden. Aus Kristallisationsansätzen, die der Darstellung des analogen  $\alpha$ -Hydroxyglutamat-Komplexes galten, wurde anstelle des erwarteten Produkts Zinkpyroglutamat isoliert.<sup>[22]</sup>

Das Zinkion wird in kristallinem  $\text{Zn}(\alpha\text{-AspH})\text{Cl}$  von den Carboxylat-Sauerstoffatomen dreier verschiedener  $\alpha$ -Hydroxyglutamat-Liganden monodentat koordiniert. Das Chloridion ergänzt die stark verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre (Abb. C-5). Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Komplexen werden in  $\text{Zn}(\alpha\text{-AspH})\text{Cl}$  durch die Wechselwirkungen eines Zinkions mit drei Liganden nicht polymere Ketten, sondern Schichten gebildet.



**Abb. C-5:** Komplexierung der Zinkionen in  $\text{Zn}(\alpha\text{-AspH})\text{Cl}$ .<sup>[64]</sup>

Sowohl in  $\text{Zn}(\alpha\text{-Glu})(\text{H}_2\text{O})_2$ <sup>[65]</sup> als auch in  $\text{Cu}(\alpha\text{-Glu})(\text{H}_2\text{O})_2$ <sup>[66]</sup> wirkt der Ligand der Formeleinheit *N,O*-chelatisierend. Beide Metallionen ergänzen ihre Koordinationssphäre durch Wechselwirkungen mit je einem Carboxylat-Sauerstoffatom von zwei benachbarten Liganden und einem Wassermolekül. Somit sind beide Metallionen insgesamt quadratisch-pyramidal koordiniert, unterscheiden sich aber in der Besetzung der apikalen Position: Während im  $\text{Cu}(\alpha\text{-Glu})(\text{H}_2\text{O})_2$  das Sauerstoffatom eines Wassermoleküls an diese Stelle koordiniert, ist es im Fall des  $\text{Zn}(\alpha\text{-Glu})(\text{H}_2\text{O})_2$  das eines  $\alpha$ -Glutamat-Liganden (Abb. C-6). Durch die Wechselwirkung der Metallionen mit drei verbrückenden Liganden werden im Rahmen der *koordinativen Polymerisation* Schichten gebildet.



**Abb. C-6:** Koordinationsgeometrie in  $\text{M}(\alpha\text{-Glu})(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$ .

Die sechs präsentierten Strukturen weisen auf den ersten Blick kaum Gemeinsamkeiten auf. So ist beispielsweise die Koordinationszahl der Zinkionen in den drei Verbindungen unterschiedlich (4, 5 bzw. 6). Gerade diese Tatsache entspricht aber der allgemeinen Beobachtung, daß die Koordinationssphäre von Zinkionen bei der Koordination durch Bioliganden sehr variabel ist (Kap. C.1).

Neben den flexiblen Koordinationszahlen variiert auch die Anzahl der an das Metallion koordinierten Wassermoleküle. Als Konsequenz ist daher die Zahl der komplexierten verbrückenden Aminobiscarboxylat-Liganden und somit schließlich auch das Strukturprinzip der kristallinen Phase zunächst nicht vorhersagbar.

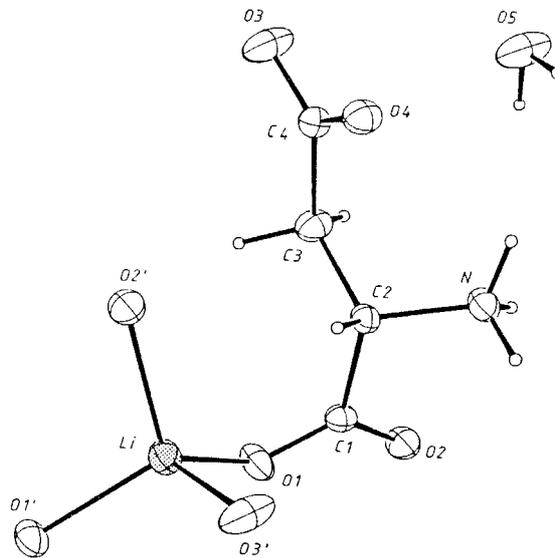
Den sechs Strukturen ist in Übereinstimmung mit dem *Pearson*-Konzept (Kap. C.1.1) die *N,O*-Chelatisierung der 3d-Metalle gemeinsam. Lediglich im  $\text{Zn}(\alpha\text{-AspH})\text{Cl}$  ist die protonierte Ammoniumgruppe nicht an der Metallkoordination beteiligt. Der  $\alpha$ -Aspartat-Ligand tritt gegenüber Zink- und Manganionen als *N,O,O*-Tripod auf, so daß fünf-, sechs- und siebengliedrige Metallzyklen gebildet werden. Eine analoge Komplexierung würde im Fall des  $\alpha$ -Glutamat-Anions zur Bildung von Fünf-, Sieben- und Achtringen führen, die eine sehr hohe *Pitzer*-Spannung aufweisen würden. Stattdessen wirkt das Glutamat-Dianion als verbrückender *N,O*-Chelatligand.

## 2.2 Alkalimetalle

Die vollständige Strukturbestimmung war bislang nur bei ausgewählten *Ammoniumbiscarboxylaten* der leichten Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium erfolgreich, namentlich bei den  $\alpha$ -Hydrogenaspartaten des Lithiums und des Kaliums sowie den  $\alpha$ -Hydroglutamaten des Natriums und des Kaliums.

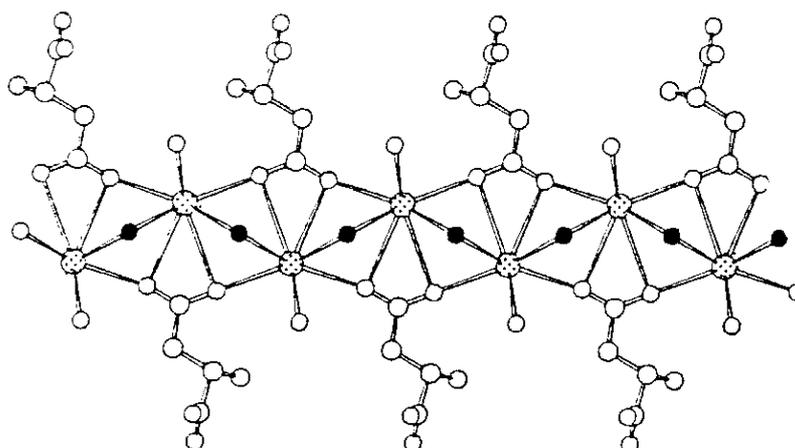
$\text{Li}(\alpha\text{-AspH})$  kristallisiert als Monohydrat.<sup>[67]</sup> Das Lithiumion wird von den Carboxylat-Sauerstoffatomen von vier verschiedenen Liganden tetraedrisch koordiniert (Abb. C-7). Eines der beiden  $\beta$ -Carboxylat-Sauerstoffatome (O4) ist nicht an der Koordination der Zinkionen beteiligt, sondern zusammen mit dem Wassermolekül in ein System von Wasserstoffbrücken-Bindungen eingebunden. Das Sauerstoffatom O1 der  $\alpha$ -Carboxylat-

gruppe ist dagegen an zwei Zinkionen koordiniert, so daß im Rahmen der *koordinativen Polymerisation* Schichten mit sechsgliedrigen Ringen als charakteristischem Strukturmotiv gebildet werden.



**Abb. C-7:** Koordination der Lithiumionen in  $\text{Li}(\alpha\text{-AspH})(\text{H}_2\text{O})$ .<sup>[67]</sup>

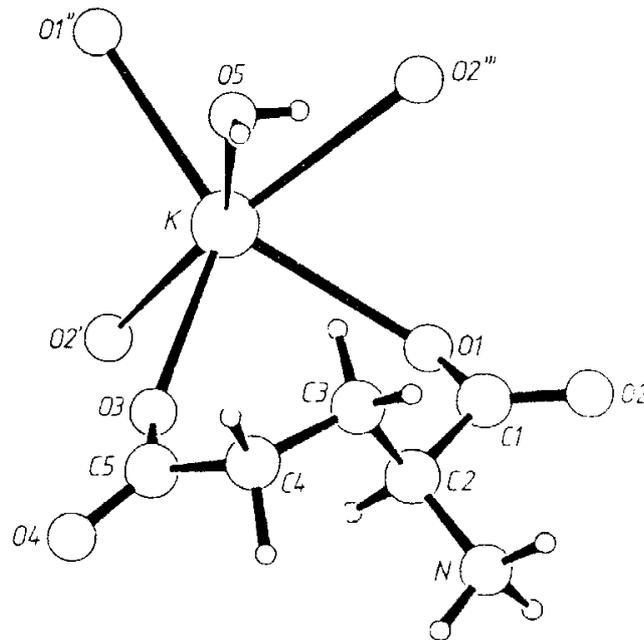
Die analoge Kaliumverbindung<sup>[67]</sup> kristallisiert aus wässrigen Lösungen als Dihydrat. An der Komplexierung des heptakoordinierten Kaliumions sind nur die Sauerstoffatome der  $\beta$ -Carboxylatgruppe des  $\alpha$ -Hydrogenaspartat-Liganden und die der Wassermoleküle beteiligt (Abb. C-8). Zwei  $\alpha$ -Hydrogenaspartat-Liganden koordinieren monodental an das Metallion. Der dritte organische Ligand agiert *O,O*-chelatisierend, so daß jedes Sauerstoffatom der  $\beta$ -Carboxylatgruppen zwei Kaliumionen komplexiert. Die verbleibenden drei Plätze in der Koordinationssphäre des Zentralions werden von den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle besetzt. Die  $\alpha$ -Carboxylat-Sauerstoffatome und die Ammoniumgruppe sind nicht an der Komplexierung der Kaliumionen beteiligt, sondern stabilisieren die kristalline Phase durch ein System von Wasserstoffbrücken.



**Abb. C-8:** Ausschnitt aus der Kettenstruktur in  $K(\alpha\text{-AspH})(\text{H}_2\text{O})$ . Die verbrückenden Wassermoleküle sind als schwarze Kreise (●) gezeichnet.<sup>[67]</sup>

Natrium- $\alpha$ -hydroxylglutamat ist als Monohydrat<sup>[68]</sup> und als Pentahydrat<sup>[69]</sup> in der kristallinen Phase stabil. Das Monohydrat enthält zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. Den beiden Natriumionen ist die sechsfache Koordination durch ein  $\gamma$ - und drei  $\alpha$ -Carboxylat-Sauerstoffatome sowie zwei verbrückende Wassermoleküle gemeinsam. Im Gegensatz dazu liegen im Pentahydrat polymere  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Ketten aus kantenverknüpften  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ -Oktaedern vor, die mit den anionischen Liganden über Wasserstoffbrücken wechselwirken.

Das Kaliumion in  $K(\alpha\text{-GluH})(\text{H}_2\text{O})$ <sup>[70]</sup> ist im Gegensatz zur sonst für dieses große Kation üblichen Heptakoordination ebenfalls nur sechsfach koordiniert (Abb. C-9). Ein  $\alpha$ -Hydroxylglutamat-Ligand agiert *O,O*-chelatisierend über die Sauerstoffatome O1 und O3 der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Carboxylatgruppen, drei weitere Anionen komplexieren das Kaliumion monodentat über die Sauerstoffatome der  $\alpha$ -Carboxylatgruppe. Insgesamt koordinieren die Sauerstoffatome O1 und O2 der  $\alpha$ -Carboxylatgruppe somit an jeweils zwei Kaliumionen. Das Wassermolekül ergänzt die Koordinationssphäre des Metallions, das durch die Wechselwirkung mit vier organischen Liganden in eine Schichtstruktur integriert wird.



**Abb. C-9:** Koordination der Kaliumionen in  $K(\alpha\text{-GluH})(\text{H}_2\text{O})$ .<sup>[70]</sup>

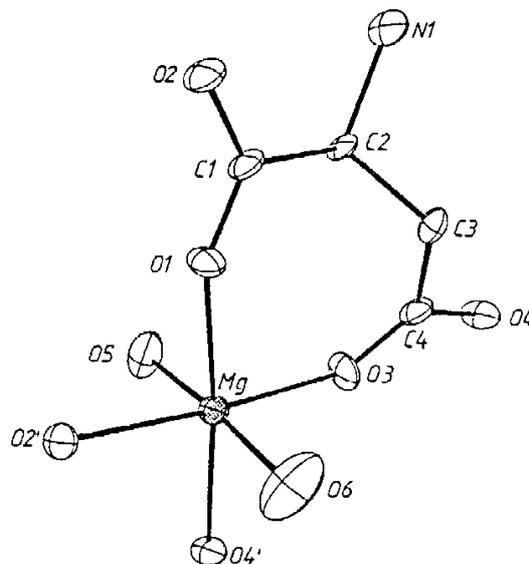
Die Strukturen der Ammoniumbiscarboxylat-Komplexe der Alkalimetalle weisen kaum Gemeinsamkeiten auf. Dieses Resultat ist im Fall der Alkalimetalle auf den mit der Ordnungszahl zunehmenden Radius zurückzuführen: Das kleine, stark polarisierende Lithiumion wird von den Ammoniumbiscarboxylat-Liganden ausschließlich monodentat (vierfach) koordiniert. Im Gegensatz dazu ist in den Natrium- und Kalium-Komplexen mit hexakoordinierten Metallionen *O,O*-Chelatisierung zu beobachten. Besonders bemerkenswert ist die Beteiligung eines  $\alpha$ - und eines  $\gamma$ -Carboxylat-Sauerstoffatoms an der *O,O*-Chelatisierung in  $K(\alpha\text{-GluH})(\text{H}_2\text{O})$ , die zur Bildung eines achteckigen Metallazyklus mit hoher *Pitzer*-Spannung führt. Diese Anordnung des Liganden ist gegenüber dem großen Kaliumion aber offensichtlich stabiler als die *O,O*-Chelatisierung durch die Sauerstoffatome *einer* Carboxylatgruppe, wie es im Natriumsalz beobachtet wird. Anhand der als Mono- bzw. Pentahydrate kristallisierenden Natriumsalze der  $\alpha$ -Glutaminsäure wird zudem die vergleichbare Donorstärke der Sauerstoffatome der Wassermoleküle einerseits und der Carboxylatgruppen andererseits deutlich.

### 2.3 Erdalkalimetalle

Neben den Komplexen des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Bariums mit den Dianionen der  $\alpha$ -Asparagin- und der  $\alpha$ -Glutaminsäure wurden aufgrund des großen pharmakologischen Interesses auch die Magnesiumsalze mit dem  $\alpha$ -Hydrogenaspartat-Liganden in Form der Salze  $\text{Mg}(\alpha\text{-AspH})_2$  und  $\text{Mg}(\alpha\text{-AspH})\text{Cl}$  durch Einkristall-Röntgenbeugung untersucht.

Magnesium-bis- $\alpha$ -hydrogenaspartat kristallisiert aufgrund einer unerwarteten (und bei der Darstellung und Kristallisation der übrigen Metallkomplexe nicht beobachteten) Racemisierung der ausschließlich eingesetzten L- $\alpha$ -AspH<sub>2</sub> als  $\text{Mg}(\alpha\text{-L-AspH})(\alpha\text{-D-AspH})(\text{H}_2\text{O})_4$ .<sup>[71]</sup> Das in seinen Verbindungen regelmäßig oktaedrisch koordinierte Magnesiumion wird von den Sauerstoffatomen der vier Wassermoleküle äquatorial und von je einem Sauerstoffatom der beiden  $\beta$ -Carboxylatgruppen der enantiomeren Monoanionen axial koordiniert. Eine Wechselwirkung mit den  $\alpha$ -Hydrogenaspartat-Liganden angrenzender Formeleinheiten wird nicht beobachtet, so daß in dieser Magnesium-Verbindung diskrete Komplexe vorliegen. Die Anordnung im Kristall wird durch ein System von Wasserstoffbrücken-Bindungen bestimmt, in das auch die nicht an der Komplexierung des Metallions beteiligten Sauerstoffatome und die Ammoniumgruppe einbezogen sind.

Im gemischten Salz  $\text{Mg}(\alpha\text{-AspH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3$  ist im Unterschied zur analogen Zink-Verbindung keine Wechselwirkung des Magnesiumions mit dem Chloridion festzustellen.<sup>[72]</sup> Vielmehr wird das Metallion von zwei Wassermolekülen axial und vier Carboxylat-Sauerstoffatomen äquatorial komplexiert. Der Ligand der Formeleinheit agiert dabei über je ein Sauerstoffatom der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Carboxylatgruppe *O,O*-chelatisierend unter Bildung eines siebengliedrigen Metallazyklus (Abb. C-10). Die verbleibenden zwei Plätze in der oktaedrischen Koordinationssphäre des Magnesiumions werden von den Carboxylat-Sauerstoffatomen zweier verschiedener Liganden besetzt. Die auf diese Weise gebildete Schichtstruktur wird durch ein komplexes System von Wasserstoffbrücken-Bindungen stabilisiert, an dem auch das Chloridion und das nicht an das Magnesiumion koordinierte Wassermolekül partizipieren.



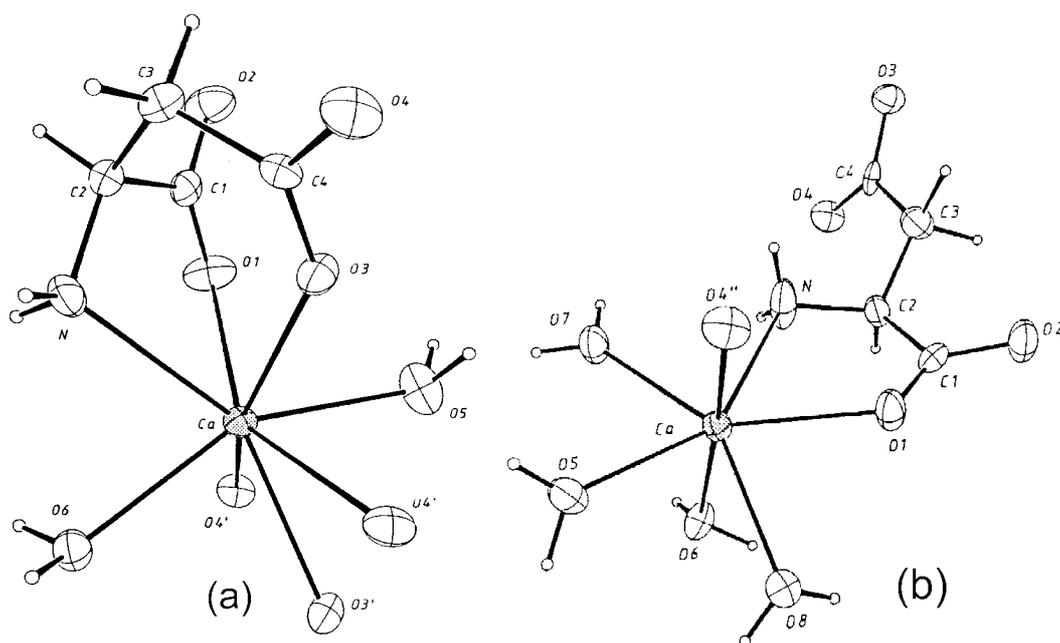
**Abb. C-10:** Komplexierung der Magnesiumionen in  $\text{Mg}(\alpha\text{-AspH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3$ .<sup>[72]</sup>

In der Reihe der Erdalkali- $\alpha$ -aspartate ist in Analogie zu den Ammoniumbiscarboxylaten der Alkalimetalle der Zusammenhang zwischen Ionenradius und Koordinationsverhalten des organischen Liganden offensichtlich. So agiert das  $\alpha$ -Aspartat-Anion in  $\text{Mg}(\alpha\text{-Asp})(\text{H}_2\text{O})_3$  unter Beteiligung je eines Sauerstoffatoms der beiden Carboxylatgruppen und des Stickstoffatoms als  $N,O,O$ -Tripod-Ligand.<sup>[73]</sup> Zwei Wassermoleküle und das nicht an der Komplexierung der Formeleinheit beteiligte Sauerstoffatom der  $\beta$ -Carboxylatgruppe eines benachbarten Liganden ergänzen die Koordinationssphäre des oktaedrisch koordinierten Magnesiumions. In seinem Koordinationsverhalten weist das Magnesiumion in dieser Verbindung große Ähnlichkeiten mit dem der 3d-Elemente Zink und Mangan auf, in denen die  $d^{10}$ - bzw.  $d^5$ -Konfiguration keine dirigierenden Effekte hat (Kap. C.2.1, Abb. C-3).

Calcium- $\alpha$ -aspartat ist sowohl als Dihydrat als auch als Tetrahydrat in der kristallinen Phase stabil.<sup>[74]</sup> Im Dihydrat ist neben der  $N,O,O$ -Tripod-Chelatisierung zusätzlich die  $O,O$ -Chelatisierung durch die beiden Sauerstoffatome einer  $\beta$ -Carboxylatgruppe ( $O3'$  und  $O4'$ ) des Liganden einer weiteren Formeleinheit zu beobachten (Abb. C-11a). Ein

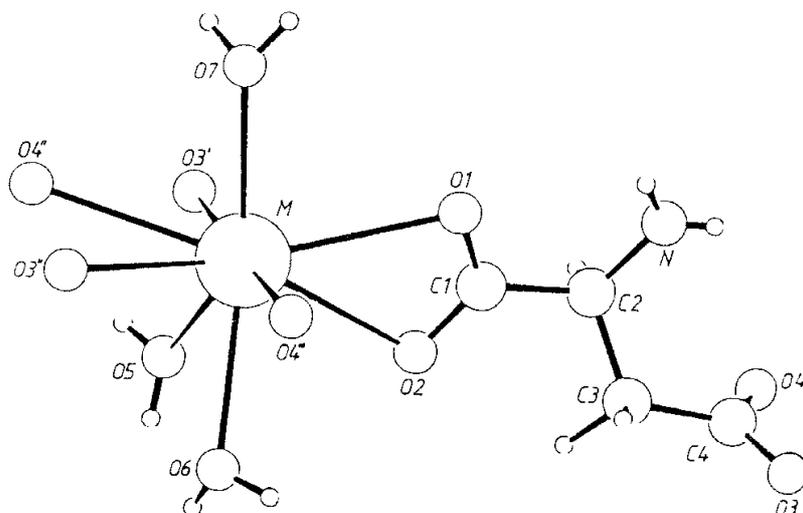
$\beta$ -Carboxylat-Sauerstoffatom eines dritten Liganden und Wassermoleküle ergänzen die Ligandensphäre des achtfach koordinierten Calciumions.

Im Gegensatz dazu wird im Tetrahydrat nur *N,O*-Chelatisierung unter Beteiligung eines Sauerstoffatoms der  $\alpha$ -Carboxylatgruppe beobachtet (Abb. C-11b). Das Calciumion wird zusätzlich durch die vier Wassermoleküle und ein Sauerstoffatom der  $\beta$ -Carboxylatgruppe eines benachbarten Liganden insgesamt siebenfach unter Ausbildung einer Kettenstruktur koordiniert.



**Abb. C-11:** Koordination der Calciumionen in (a)  $\text{Ca}(\alpha\text{-Asp})(\text{H}_2\text{O})_2$  und (b)  $\text{Ca}(\alpha\text{-Asp})(\text{H}_2\text{O})_4$ .<sup>[74]</sup>

In den als Trihydraten isomorph kristallisierenden Strontium- und Barium- $\alpha$ -aspartaten<sup>[75]</sup> werden die Metallionen zweifach *O,O*-chelatisiert, und zwar zum einen durch die beiden Sauerstoffatome einer  $\alpha$ -Carboxylatgruppe (O1, O2) und zum anderen durch die einer  $\beta$ -Carboxylatgruppe (O3'', O4''). Zusätzlich komplexiert je ein Sauerstoffatom zweier weiterer  $\beta$ -Carboxylatgruppen das Metallion, das durch Wechselwirkungen mit den Wassermolekülen insgesamt neunfach koordiniert vorliegt (Abb. C-12). Die Koordination der in eine Schichtstruktur integrierten Metallionen an Stickstoffatome ist in beiden Verbindungen nicht zu beobachten.



**Abb. C-12:** Koordination der Metallionen in  $M(\alpha\text{-Asp})(\text{H}_2\text{O})_3$ ,  $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ .<sup>[75]</sup>

Ähnliche Korrelationen in Abhängigkeit vom Ionenradius sind auch in der Reihe der Erdalkali- $\alpha$ -glutamate zu verzeichnen. Die kristalline Phase des als Tetrahydrat kristallisierenden Magnesium- $\alpha$ -glutamats besteht aus diskreten Komplexmolekülen.<sup>[76]</sup> Das Magnesiumion wird von dem Dianion der Formeleinheit unter Beteiligung eines Sauerstoffatoms der  $\alpha$ -Carboxylatgruppe  $N,O$ -chelatisiert. Die vier Wassermoleküle vervollständigen die Ligandensphäre des oktaedrisch koordinierten Metallions (Abb. C-13).

Eine analoge  $N,O$ -Chelatisierung ist auch im  $\text{Ca}(\alpha\text{-Glu})(\text{H}_2\text{O})_3$  zu beobachten (Abb. C-14).<sup>[77]</sup> Das Calciumion wird zusätzlich von den beiden Sauerstoffatomen einer  $\alpha$ - bzw. einer  $\gamma$ -Carboxylatgruppe zweier weiterer Liganden  $O,O$ -chelatisiert. Zwei Wassermoleküle ergänzen die Ligandensphäre des insgesamt achtfach koordinierten Metallions. Die kristalline Schichtstruktur wird neben den koordinativen Wechselwirkungen durch ein System von Wasserstoffbrücken stabilisiert, an denen auch das dritte Wassermolekül dieses Trihydrats beteiligt ist.

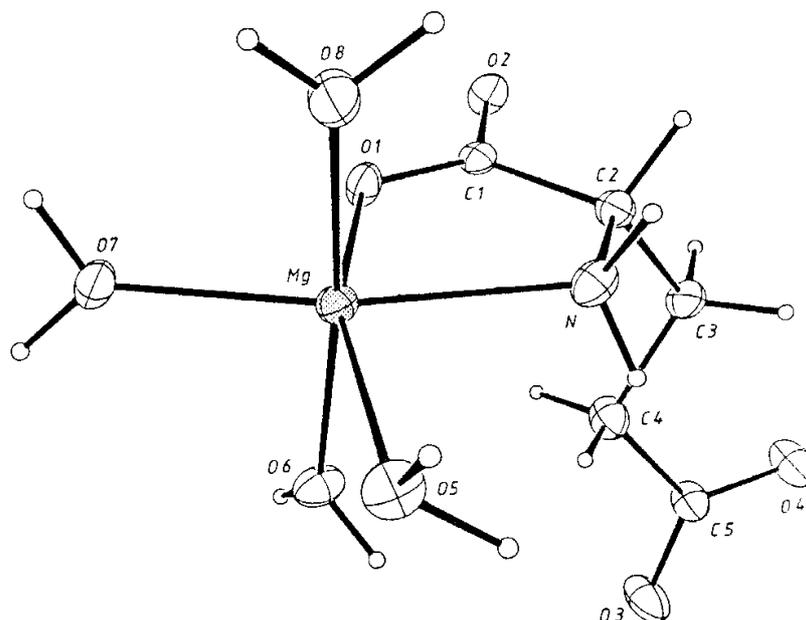


Abb. C-13: Koordination der Magnesiumionen in  $\text{Mg}(\alpha\text{-Glu})(\text{H}_2\text{O})_4$ .<sup>[76]</sup>

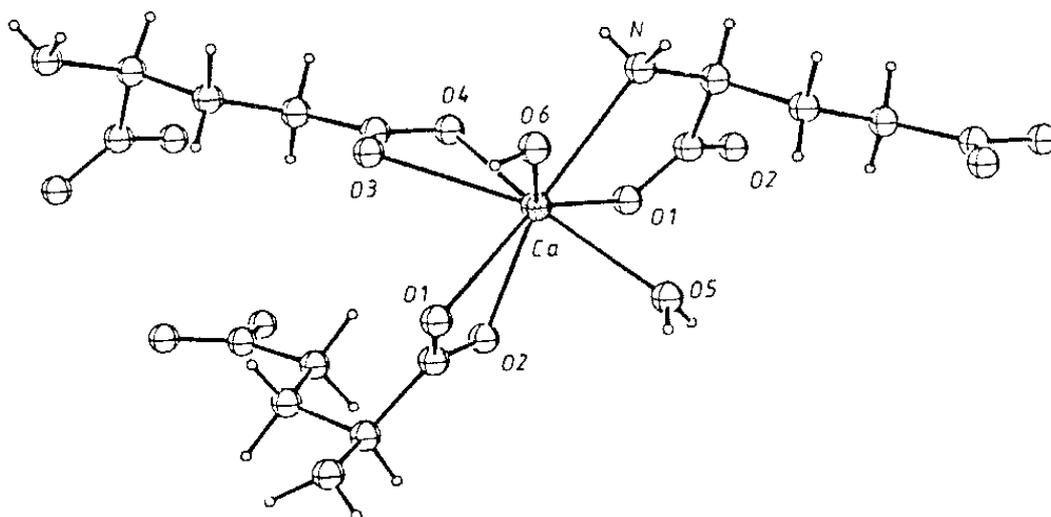


Abb. C-14: Koordination der Calciumionen in  $\text{Ca}(\alpha\text{-Glu})(\text{H}_2\text{O})_3$ .<sup>[77]</sup>

Wie schon die  $\alpha$ -Aspartate sind auch die  $\alpha$ -Glutamate der schweren Erdalkalimetalle Strontium und Barium isomorph.<sup>[76]</sup> Die Koordination der Metallionen in den  $\alpha$ -Glutamat-Komplexen unterscheidet sich von der in den  $\alpha$ -Aspartat-Verbindungen nur darin,

daß die monodental koordinierenden Sauerstoffatome nicht an eine  $\beta$ -/ $\gamma$ -Carboxylat-, sondern an eine  $\alpha$ -Carboxylatgruppe geknüpft sind. Das System der Wasserstoffbrücken-Bindungen ist aufgrund der Beteiligung von sechs Wassermolekülen komplexer als in den  $\alpha$ -Aspartaten.

Die Reihen der  $\alpha$ -Glutamate und der  $\alpha$ -Aspartate illustrieren die mit steigender Ordnungszahl des Metalles abnehmende Energie der M-N-Wechselwirkung. Während in den Magnesium-Verbindungen ausschließlich *N,O*- bzw. *N,O,O*-Chelatisierung zu beobachten ist, wird diese in den Calciumsalzen bereits um *O,O*-Chelatisierung ergänzt. In den isomorphen Komplexen der schweren Erdalkalimetalle Strontium und Barium erfolgt die Chelatisierung ausschließlich über Sauerstoffatome. Das  $\alpha$ -Glutamat-Dianion agiert im Unterschied zum  $\alpha$ -Aspartat-Dianion nicht als Tripod-Ligand, da die *Pitzer*-Spannung in den gebildeten sieben- und achtgliedrigen Metallazyklen zu hoch ist. Wechselwirkungen mit den Stickstoffatomen sind also *nur* im Rahmen der Chelatisierung kleiner Metallionen möglich. Monodentale Koordination durch Stickstoffatome wird in Übereinstimmung mit dem *Pearson*-Konzept (Kap. C.1.1) nicht beobachtet.

### 3. $\beta$ -Glutaminsäure und andere nicht-proteinogene $\beta$ -Aminosäuren

Die aus fünf Kohlenstoffatomen aufgebaute  $\beta$ -Glutaminsäure nimmt als achirale Aminobiscarbonsäure mit zwei  $\beta$ -Carboxylatgruppen eine Sonderstellung zwischen  $\alpha$ -Asparagin- und  $\alpha$ -Glutaminsäure ein, die beide als Enantiomere auftreten können, von denen aber bisher nur die L-Formen biorelevant sind. Die trotzdem gegebene enge Verwandtschaft der Liganden wird u. a. durch die Darstellung der  $\beta$ -Glutaminsäure aus  $\alpha$ -Asparaginsäure illustriert (Kap. C.3.1).

Die erst seit kurzem -zu einem hohen Preis- kommerziell erhältliche  $\beta$ -Glutaminsäure ist in ihrer Komplexchemie bisher kaum untersucht. Die Koordinationsverbindungen sind jedoch von aktuellem Interesse, weil die behinderte Metabolisierung des nicht-proteinogenen Liganden einen veränderten Freisetzungsmechanismus für die Metallionen aus Ketten- oder Schichtstrukturen erwarten läßt. Ausgewählte  $\beta$ -Aminosäuren werden in klinischen Studien derzeit auf ihre Bioverträglichkeit getestet.<sup>[29]</sup>

#### 3.1 Synthese und Dissoziationsverhalten der $\beta$ -Glutaminsäure

Durch Arbeiten von *Seebach et al.* ist die Präparation von  $\beta$ -Aminosäuren durch einen mehrstufigen Aufbau aus homologen Fmoc-geschützten  $\alpha$ -Aminosäuren möglich [Fmoc = (9H-Fluoren-9-yl)methoxycarbonyl].<sup>[24]</sup> Die Synthese ist in Abb. C-15 exemplarisch für die Umwandlung von  $\alpha$ -Asparaginsäure in  $\beta$ -Glutaminsäure gezeigt.

Dabei wird die Aminogruppe der  $\alpha$ -Asparaginsäure durch Fmoc geschützt, die  $C_{\beta}$ -OH-Gruppe durch Bildung des *tert*-Butylesters. Durch Aktivierung mit Chlorameisensäure-*iso*-butylester und Umsetzung mit Diazomethan wird in einer *Arndt-Eistert*-Reaktion das Diazoketon der Asparaginsäure erhalten.<sup>[78]</sup> Durch eine Silbersalz-katalysierte

Wolff-Umlagerung läßt sich schließlich aus dem Diazoketon der  $\alpha$ -Asparaginsäure die  $\beta$ -Glutaminsäure darstellen.<sup>[78]</sup>

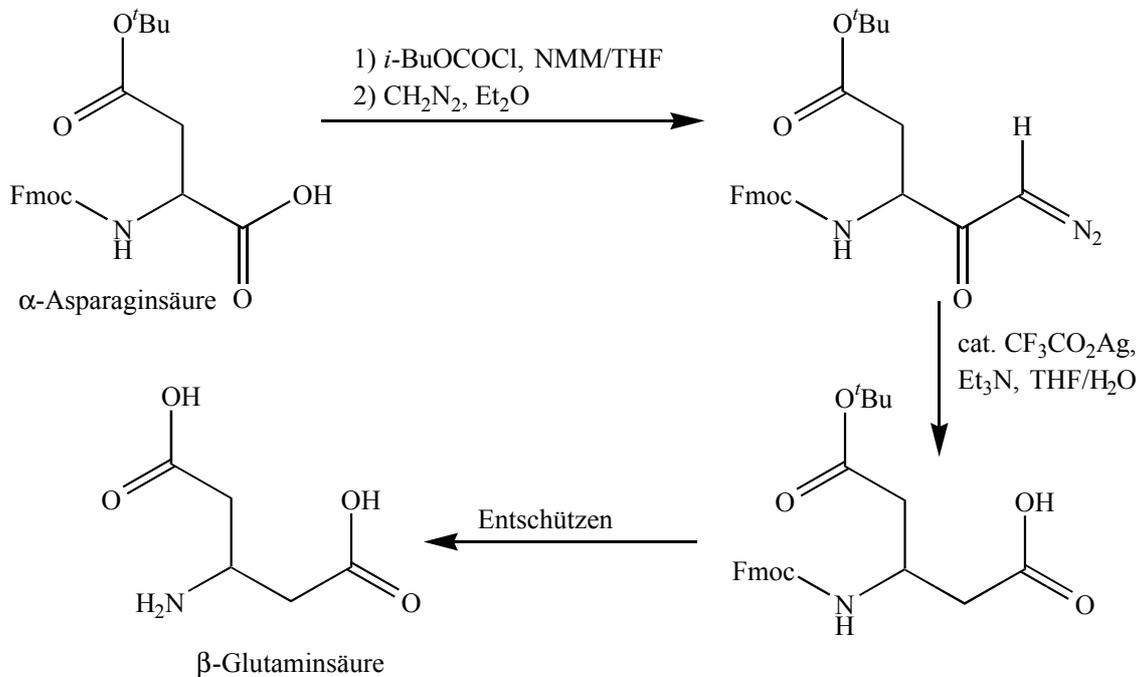


Abb. C-15: Synthese der  $\beta$ -Glutaminsäure.

Wie  $\alpha$ -Asparagin- und  $\alpha$ -Glutaminsäure liegt auch  $\beta$ -Glutaminsäure als zwitterionisches Ammoniumbiscarboxylat vor und ist somit amphoter. Die Carboxylatfunktion kann durch eine starke Säure (z. B. HCl) protoniert werden. In wässriger Lösung sind daher die in Abb. C-16 gezeigten Gleichgewichtsreaktionen zu beachten:

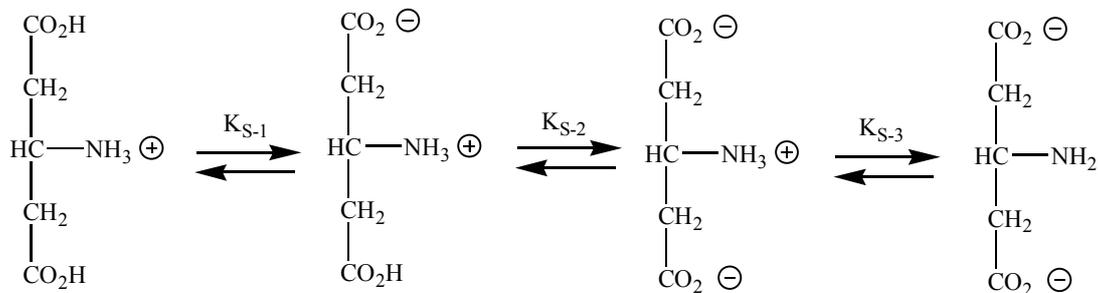


Abb. C-16: Dissoziation des Monokations  $\beta$ -GluH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Die unterschiedliche Position der Aminogruppe in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glutaminsäure beeinflusst nicht nur das allgemeine komplexchemische Verhalten, sondern auch die  $pK_S$ -Werte (Tab. C-1).<sup>[31]</sup>

**Tab. C-1:**  $pK_S$ -Werte der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glutaminsäure.

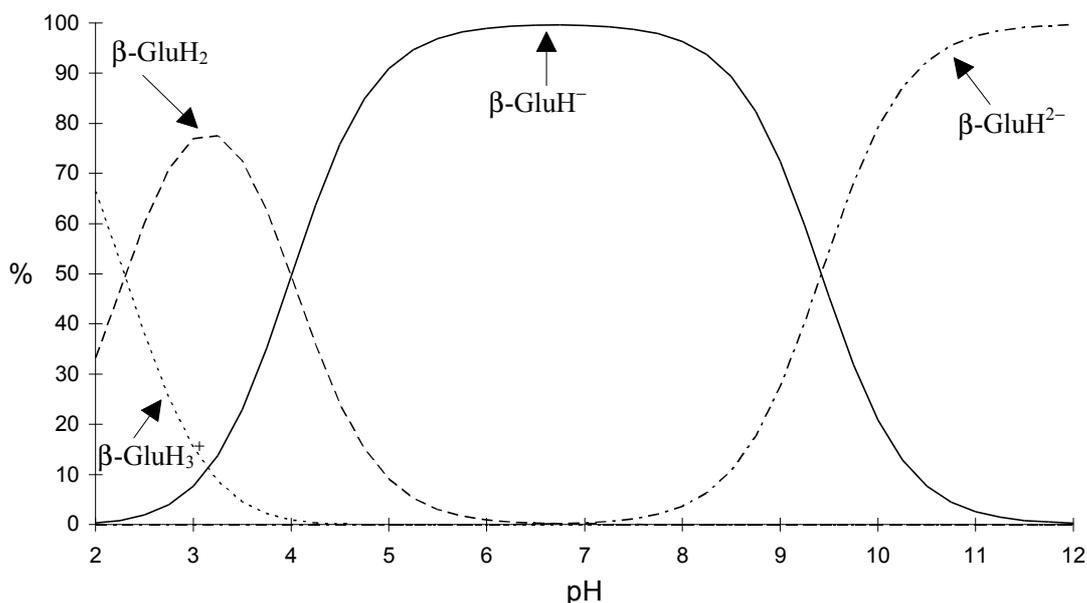
	$pK_{S-1}$	$pK_{S-2}$	$pK_{S-3}$
$\alpha$ -Glutaminsäure	2.30	4.00	9.42
$\beta$ -Glutaminsäure	2.00	4.20	9.14

In der hier angegebenen Reihenfolge repräsentieren die  $pK_S$ -Werte im Fall der  $\alpha$ -Glutaminsäure die  $\alpha$ -Carboxyl-, die  $\gamma$ -Carboxyl- und die Aminogruppe. Der  $pK_{S-1}$ - und der  $pK_{S-3}$ -Wert der  $\alpha$ -Glutaminsäure sind jeweils etwa 0.30 Einheiten größer als beim  $\beta$ -Isomer. Das Ansteigen der  $pK_S$ -Werte beim Übergang vom  $\alpha$ - zum  $\beta$ -Isomer einer Aminosäure ist in der Literatur bereits für zahlreiche Beispiele beschrieben worden.<sup>[79]</sup>

Der  $pK_{S-2}$ -Wert der  $\beta$ -Glutaminsäure ist um 0.20 Einheiten kleiner als der des  $\alpha$ -Isomers. Dieser  $pK_S$ -Wert ist ein Maß für die Acidität der  $\beta$ -Carboxylat-Gruppe (im Fall der  $\beta$ -Glutaminsäure) bzw. der  $\gamma$ -Carboxylat-Gruppe (im Fall des  $\alpha$ -Derivats). Diese Abstufung wird durch die Anzahl der Methylengruppen zwischen dem aminosubstituierten Kohlenstoffatom und der Säuregruppe bestimmt: Bei der  $\beta$ -Glutaminsäure ist es eine, bei der  $\alpha$ -Glutaminsäure sind es zwei. Eine analoge Abnahme der Säurestärke ist zum Beispiel in der Reihe der homologen Carbonsäuren oder beim Vergleich von  $\alpha$ -L-Asparaginsäure und  $\alpha$ -L-Glutaminsäure zu beobachten.<sup>[80-81]</sup>

Aus den  $pK_S$ -Werten kann die Gleichgewichtsverteilung der einzelnen Komponenten in wässriger Lösung berechnet werden (Abb. C-17). Das Monokation ist in wässriger Lösung nur unterhalb eines pH-Werts von (etwa) 4 existent und liegt erst unterhalb eines pH-Werts von  $pK_{S-1} = 2.30$  zu mehr als 50% vor. Die neutrale  $\beta$ -Glutaminsäure erreicht am isoelektrischen Punkt ( $pH = 3.15$ ) ihre maximale Konzentration von 78%. An diesem Punkt, der naturgemäß mit dem pH-Wert einer Lösung der Aminosäure in Wasser identisch ist, haben das Monokation und das Monoanion die gleiche

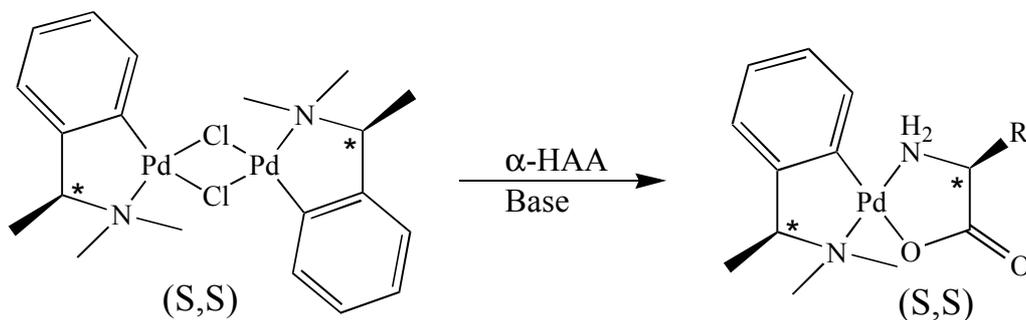
Konzentration von jeweils 11%. Auch die neutrale Spezies ist nur im sauren Medium bis etwa  $\text{pH} = 6$  existent. Über den großen und physiologisch relevanten Bereich von  $\text{pH} = 4.00$  bis  $\text{pH} = 9.42$  ist das Monoanion die dominierende Spezies. Bei einem  $\text{pH}$ -Wert von 6.71, dem arithmetischen Mittel des zweiten und dritten  $\text{pK}_\text{S}$ -Werts, ist es sogar die einzig stabile Spezies. Ab  $\text{pH} = 9.42$  liegt das Dianion zu mehr als 50% im Gemisch vor, bei  $\text{pH} = 10$  beträgt sein Anteil bereits 80%.



**Abb. C-17:** Gleichgewichtsverteilungskurve der  $\beta$ -Glutaminsäure.

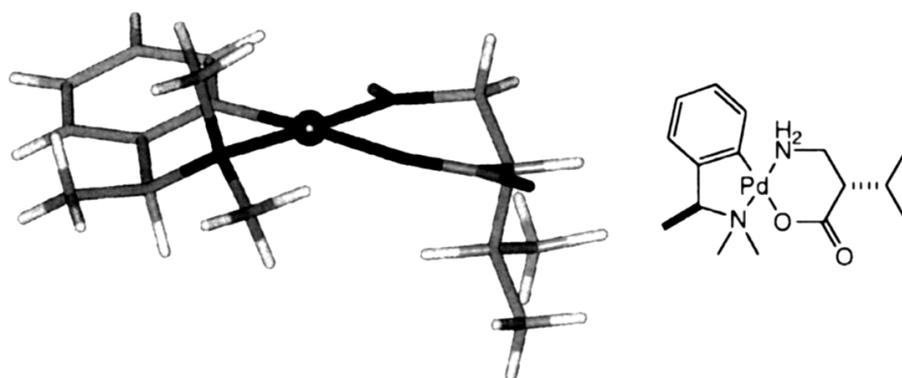
### 3.2 Palladium-Komplexe der $\alpha$ -Aminosäuren

Die in Abb. C-18 skizzierten chloro-verbrückten Palladium-Komplexe reagieren mit deprotonierten  $\alpha$ -Aminosäuren unter Bildung diastereomerer spirobicyklisch quadratisch-planarer Palladium-Komplexe, deren NMR-spektroskopische Untersuchung Rückschlüsse auf die Enantiomerenreinheit der eingesetzten Aminosäure zulässt. In den Komplexen chelatisiert das Aminocarboxylat in Übereinstimmung mit dem *Pearson*-Konzept (Kap. C.1.1) das Palladiumion über ein Stickstoff- und ein Carboxylat-Sauerstoffatom.<sup>[82]</sup>



**Abb. C-18:** Reaktionsschema der Umsetzung diastereomerer Palladium-Komplexe mit Aminosäuren.

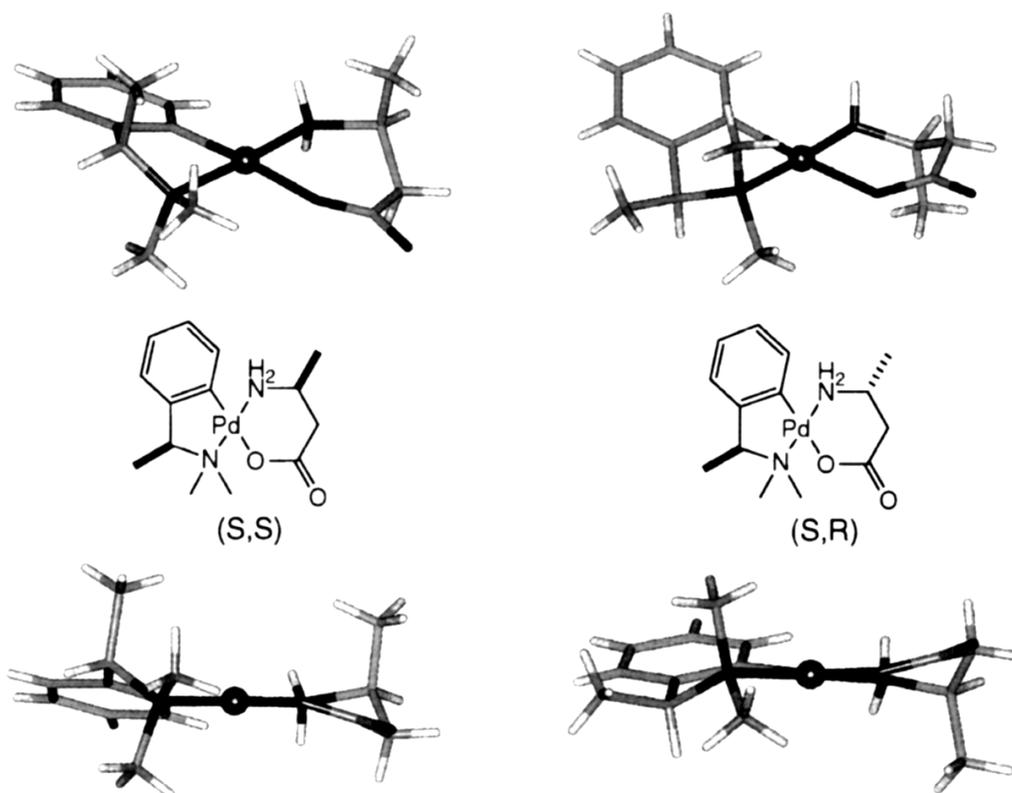
*Seebach* et al. synthetisierten analoge Komplexe mit  $\beta$ -Aminosäuren. Die Diastereomere wurden im Verhältnis 1:1 gebildet.<sup>[25]</sup> Von zwei Derivaten des  $\beta$ -Alanins, dem 3-Methyl- $\beta$ -alanin und dem 2-*iso*-Propyl- $\beta$ -alanin, wurden die Palladium-Komplexe nicht nur NMR-spektroskopisch, sondern auch röntgenographisch untersucht. Diese beiden Verbindungen waren zu Beginn des 21. Jahrhunderts die einzigen strukturell aufgeklärten Metallkomplexe mit  $\beta$ -Aminosäuren.



**Abb. C-19:** Struktur des Palladium-Komplexes mit 2-*iso*-Propyl- $\beta$ -alanin.<sup>[25]</sup>

In den in Abb. C-19 und C-20 gezeigten Palladium-Komplexen wird das Palladium-Atom leicht verzerrt quadratisch-planar koordiniert. Durch Komplexbildung der  $\beta$ -Aminosäure über das Stickstoff- und ein Carboxylat-Sauerstoffatom wird ein sechsgliedriger Metallzyklus gebildet. Die aliphatischen Seitenketten der Liganden befinden sich in allen drei Molekülen auf axialen Positionen des Sechsrings.

Der Palladium-Komplex mit 3-Methyl- $\beta$ -alanin (Abb. C-20) enthält zwei unabhängige Moleküle in der Einheitszelle, das (S,S)- und das (S,R)-Diastereomer, die sich in der Konformation sowohl des fünf- als auch des sechsgliedrigen Metallzyklus unterscheiden. Während sich die Methylgruppe des Aminosäure-Liganden bei beiden Diastereomeren auf einer axialen Position des sechsgliedrigen Rings befindet, ist die Methylgruppe des chiralen Amin-Liganden beim (S,S)-Isomer axial und beim (S,R)-Isomer äquatorial orientiert.



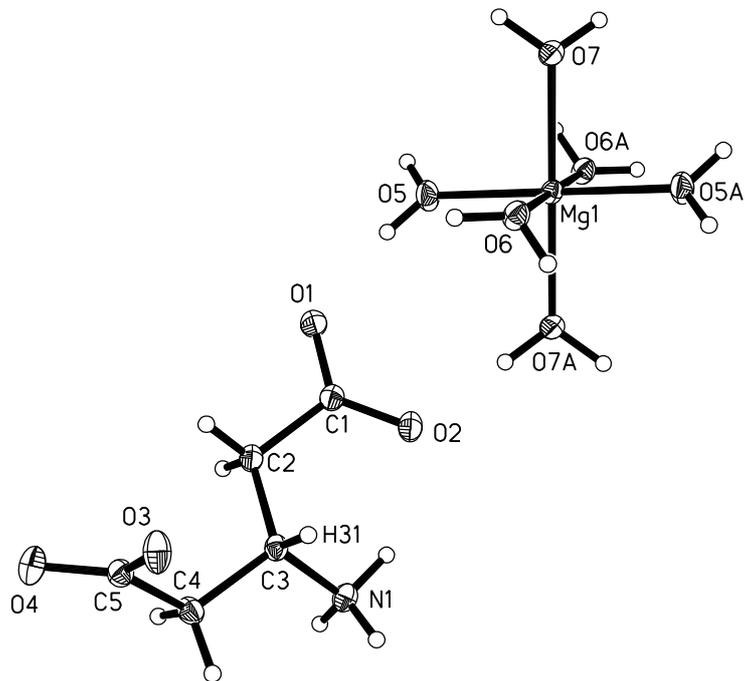
**Abb. C-20:** Struktur der Palladium-Komplexe mit 3-Methyl- $\beta$ -alanin.<sup>[25]</sup>

### 3.3 Magnesium-bis- $\beta$ -hydroxylglutamat

Magnesium-bis- $\beta$ -hydroxylglutamat war zu Beginn der vorliegenden Arbeit die einzige strukturell vollständig aufgeklärte Verbindung einer  $\beta$ -Aminosäure mit einem unmittelbar biorelevanten Metall. In Analogie zu den Magnesiumsalzen der  $\alpha$ -Asparagin- und  $\alpha$ -Glutaminsäure kann auch der Komplex mit der  $\beta$ -Aminosäure durch direkte Neutralisation von Magnesiumhydroxid mit freier  $\beta$ -Glutaminsäure im Verhältnis 1:2 dargestellt werden.<sup>[31]</sup> In der als Hexahydrat kristallisierenden Verbindung sind jedoch keine Wechselwirkungen zwischen dem organischen Liganden und dem Magnesiumion zu beobachten. Vielmehr liegen in der kristallinen Phase diskrete  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Oktaeder neben  $\beta$ -Hydroxylglutamat-Anionen vor (Abb. C-21). Die Anordnung der Bausteine in der kristallinen Phase wird durch ein komplexes System von Wasserstoffbrücken determiniert, in das alle aciden Protonen der Wassermoleküle und der Ammoniumgruppe eingebunden sind.

Der Diederwinkel C1-C2-C3-C4 von  $179.3(1)^\circ$  im  $\beta$ -Hydroxylglutamat-Anion illustriert die planare Anordnung dieses Segments des Kohlenstoffgerüsts, von der selbst die Sauerstoffatome O1 und O2 nur geringfügig abweichen (O1/O2-C1-C2-C3:  $-172.6(1)/8.1(2)^\circ$ ). Im Gegensatz dazu sind in der zweiten Hälfte des Moleküls die Abweichungen von der Planarität größer, wie der Diederwinkel N1-C3-C4-C5 von  $166.4(1)^\circ$  verdeutlicht. Die höchste theoretisch mögliche Symmetrie des  $\beta$ -Hydroxylglutamat-Anions ist die der Punktgruppe  $C_s$  mit einer Spiegelebene, die die Atome N1, C3 und H31 umfaßt. In der im Kristallverband gefundenen Konformation sind die organischen Liganden allerdings chiral und liegen als Enantiomerenpaare vor.

Das  $\beta$ -Hydroxylglutamat-Anion ist also im Gegensatz zu den Anionen der  $\alpha$ -Asparagin- und der  $\alpha$ -Glutaminsäure nicht in der Lage, erfolgreich mit den Wassermolekülen um Plätze in der Koordinationssphäre des Magnesiumions zu konkurrieren. Die hohe Stabilität des  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Oktaeders findet ihre Analogie in den Magnesiumsalzen der Zitronensäure<sup>[83]</sup> und der Orotsäure<sup>[84]</sup>, deren kristalline Phasen eben dieses Strukturmotiv aufweisen.



**Abb. C-21:** Die Bausteine der Kristallstruktur des  $\text{Mg}(\beta\text{-GluH})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ .<sup>[31]</sup>

## 4. Anthranilsäure, Anthranoylanthranilsäure und deren Metallkomplexe

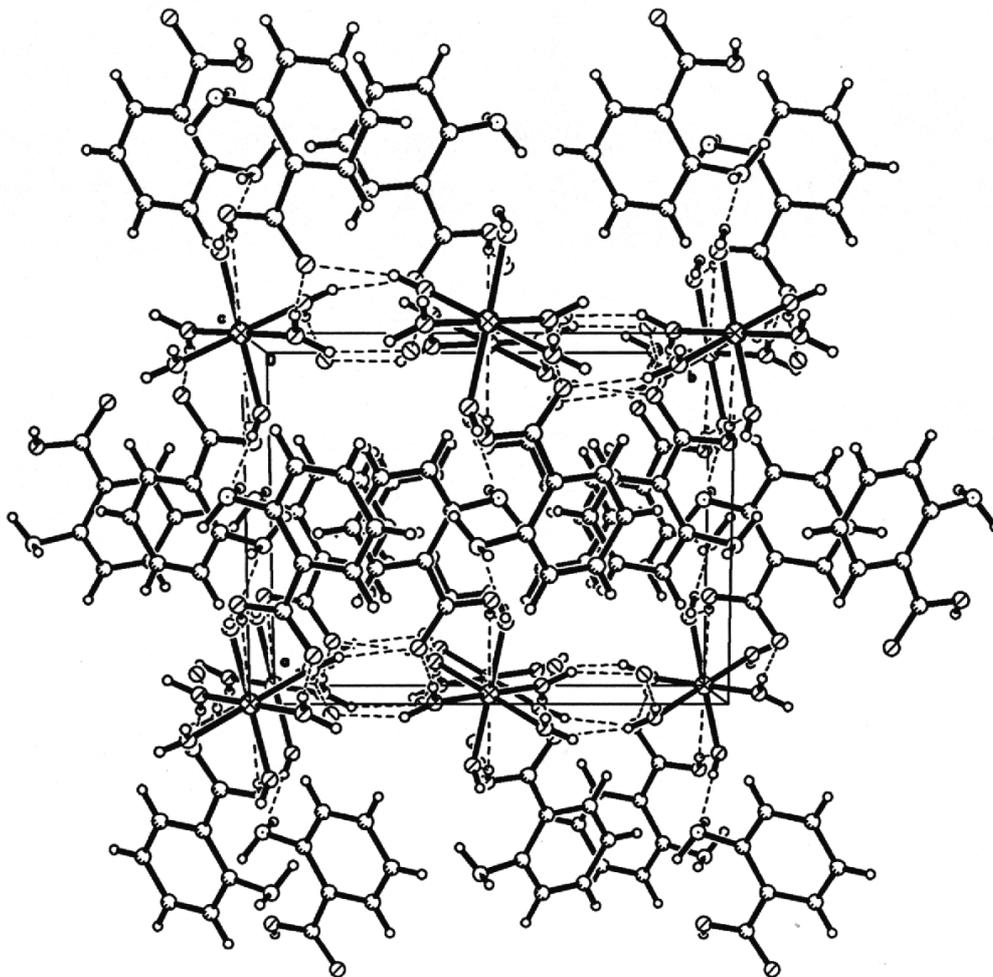
Anthranilsäure ist als 2-Aminobenzoesäure ein eher untypischer Vertreter der  $\beta$ -Aminosäuren. Im Gegensatz zur  $\beta$ -Glutaminsäure oder den  $\alpha$ -Aminosäuren liegt sie in wässriger Lösung nicht in der zwitterionischen Ammoniumcarboxylat-Form vor, sondern als aminosubstituierte Benzoesäure, da die Anilinfunktion anders als die aliphatische Aminogruppe nur von starken Säuren protoniert werden kann.

Während die nicht proteinogenen  $\beta$ -Aminosäuren in der Natur kaum anzutreffen sind, und insbesondere  $\beta$ -Glutaminsäure nur als Metabolit in einigen Bakterien detektiert wurde,<sup>[86-88]</sup> übt Anthranilsäure biochemische Schlüsselfunktionen aus. In Pflanzen und Mikroorganismen verläuft die Synthese der für den Menschen essentiellen Aminosäure Tryptophan über Anthranilsäure als Zwischenstufe. Derivate der 2-Aminobenzoesäure sind das Braunpigment von Insektenpanzern.<sup>[89-91]</sup> Zudem ist Anthranilsäure ein ausgezeichneter Modell-Ligand für die Komplexbildung in Huminsäuren.<sup>[92]</sup> Vor diesem Hintergrund ist es erstaunlich, daß Substanzklassen wie die Alkalianthranilate bis zum Beginn dieser Arbeit strukturell noch nicht beschrieben waren.

### 4.1 Anthranilat-Komplexe mit biorelevanten Metallen

Das durch Umsetzung von Magnesiumchlorid mit einer angesäuerten Natriumanthranilat-Lösung darstellbare Magnesium(bis)anthranilat kristallisiert aus wässriger Lösung als Octahydrat.<sup>[30]</sup> Das Anthranilat-Anion kann nicht erfolgreich mit den Wassermolekülen in der Koordinationssphäre des Magnesiumions konkurrieren (Kap. C.3.3), so daß auch in diesem Magnesiumsalz die Magnesiumionen nur in Form der stabilen  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Oktaeder vorliegen. Die Anordnung der  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Oktaeder, der Anthranilat-Anionen und der Wassermoleküle wird neben einem System von Wasserstoffbrücken durch die *Amphiphilie* des Liganden bestimmt. Während die polaren

Anilin- und Benzoat-Funktionen in Richtung der Dikationen und Wassermoleküle weisen, sind die hydrophoben Benzolringe von diesen polaren Einheiten abgewandt, so daß eine Schichtstruktur aus alternierend polaren und unpolaren Lagen gebildet wird (Abb. C-22). Die unpolaren Lagen werden nur durch hydrophobe Wechselwirkungen stabilisiert.  $\pi$ - $\pi$ -Stacking wird nicht beobachtet.

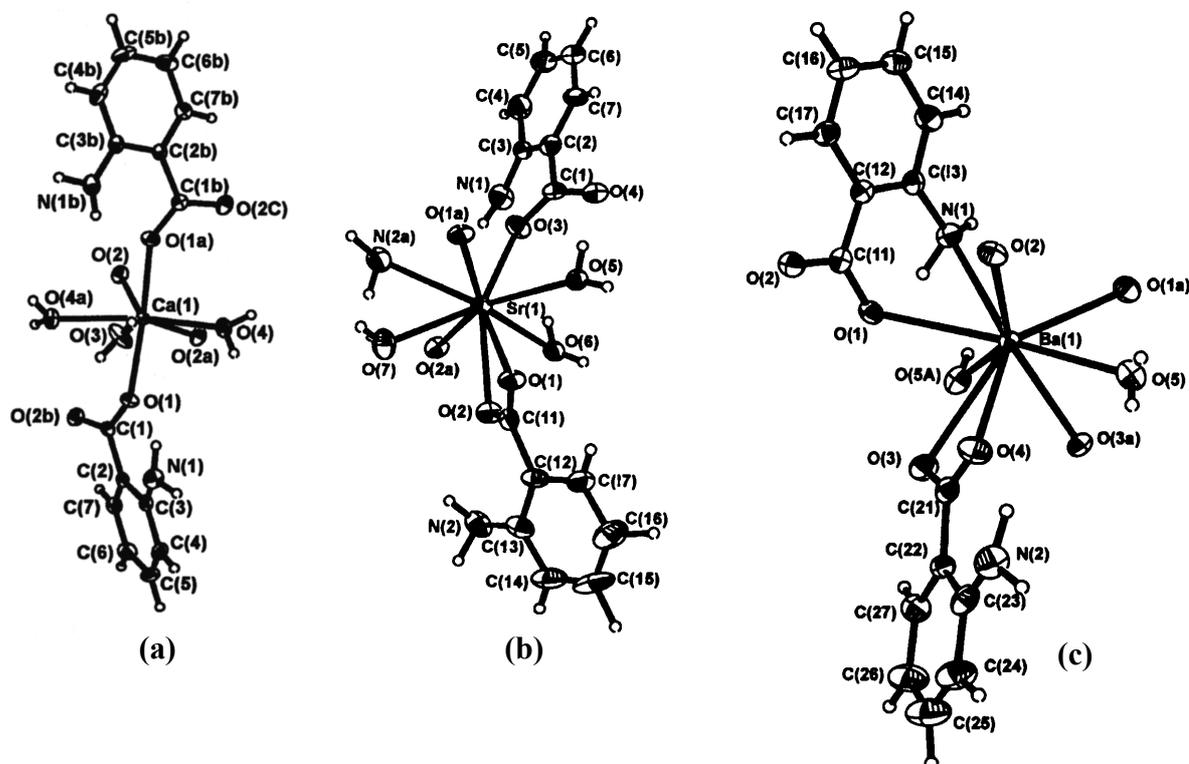


**Abb. C-22:** Schichtstruktur von  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{Anth})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ .<sup>[30]</sup>

In den Erdalkali(bis)anthranilaten der schweren Homologen des Magnesiums sind die Anthranilat-Anionen an die Metallionen koordiniert. Die Darstellung der Verbindungen kann durch Zugabe von Ammoniak zu wässrigen Lösungen, die das Erdalkalimetallchlorid und Anthranilsäure im Verhältnis 1:2 enthalten, erfolgen.<sup>[93]</sup>

Das Calciumion des Calcium(bis)anthranilat Trihydrats (Abb. C-23a) ist heptakoor-  
diniert. Je zwei der sieben Koordinationsstellen sind von den zur Formeleinheit gehö-  
renden Carboxylat-Sauerstoffatomen bzw. von denen benachbarter Komplexe besetzt.  
Außerdem sind drei Wassermoleküle an das Zentralion koordiniert.

Trotz der übereinstimmenden Summenformeln von  $MC_{14}H_{18}N_2O_7$  ( $M = Ca, Sr$ ) haben  
der Calcium- und der Strontium-Komplex unterschiedliche Festkörperstrukturen (Abb.  
C-23b). An den nonakoodinierten Strontiumionen werden sechs der neun Koordina-  
tionsstellen durch Anteile der Formeleinheit besetzt, nämlich drei durch Wassermole-  
küle und drei durch Carboxylat-Sauerstoffatome, wobei ein Anion als *O,O*-Chelatligand  
agiert. Außerdem wird das Strontiumion durch zwei Carboxylat-Sauerstoffatome und  
eine Aminogruppe benachbarter Komplexeinheiten koordiniert.



**Abb. C-23:** Koordination der Metallionen in (a)  $Ca(Anth)_2(H_2O)_3$ , (b)  
 $Sr(Anth)_2(H_2O)_3$  und (c)  $Ba(Anth)_2(H_2O)_2$ .<sup>[93]</sup>

Das zentrale Bariumatom des Barium(bis)anthranilats (Abb. C-23c) ist zwar wie das Strontiumion nonakooridiniert, doch bestehen wieder große Unterschiede in der Komplexierung des Zentralatoms. Das Bariumatom wird von beiden Anthranilat-Anionen chelatisiert. Dabei wirkt ein Ligand als *N,O*-Donor und der andere als *O,O*-Donor. Drei der neun Koordinationsstellen werden von Carboxylat-Sauerstoffatomen benachbarter Komplexeinheiten belegt. In der Festkörperstruktur des Bariumkomplexes ist vermutlich aufgrund sterischer Restriktionen im Rahmen der Chelatisierung keine Verbrückung über die Stickstoffatome wie im Strontium(bis) anthranilat zu beobachten. Zwei Wassermoleküle koordinieren an die verbleibenden freien Stellen.

Bedingt durch das starre Gerüst des Anthranilat-Anions mit der ortho-Position der Aminogruppe ergibt sich eine andere Abstufung der Haptizitäten als in den Erdalkali- $\alpha$ -aspartaten und -glutamaten (Kap. C.2.3). So ist im Magnesiumsalz keine Koordination des Metallions durch den Liganden festzustellen. Im Gegensatz dazu koordinieren die Carboxylat-Sauerstoffatome in den entsprechenden Komplexen monodental an das Calciumion und *O,O*-chelatisierend an die Strontiumionen. Im Barium(bis)anthranilat ist neben der *O,O*- zusätzlich *N,O*-Chelatisierung unter Ausbildung eines sechsgliedrigen Metallazyklus zu beobachten.

Die Verknüpfung der Komplexeinheiten zu zweidimensionalen Netzwerken erfolgt nicht nur über die oben beschriebene Koordination der Zentralatome durch die Liganden benachbarter Komplexe, sondern zusätzlich durch Ausbildung von O-H...O- und N-H...O-Wasserstoffbrücken-Bindungen. Die Schichtstrukturen bestehen wieder aus polaren und unpolaren Lagen.

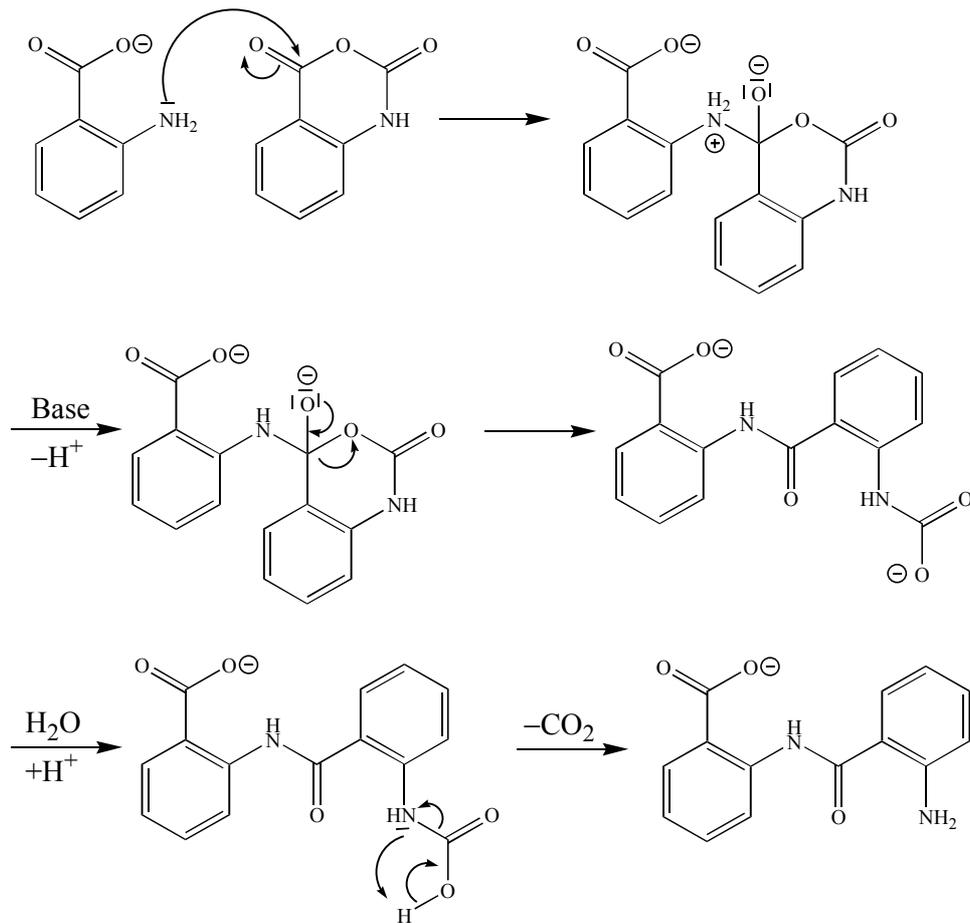
Zink-<sup>[94]</sup> und Kupfer(bis)anthranilat<sup>[95]</sup> kristallisieren isomorph als Anhydrate. Beiden Strukturen liegen oktaedrisch komplexierte Metallionen zu Grunde. Das Stickstoff- und ein Carboxylat-Sauerstoffatom der beiden Liganden sind an die äquatorialen Positionen mit gleichartigen Atomen in *trans*-Stellung zueinander koordiniert. Die axialen Positionen werden von den nicht an der Chelatisierung der Metallionen der Formeleinheit beteiligten Sauerstoffatomen benachbarter Liganden eingenommen. Aufgrund des *Jahn-Teller*-Effekts im  $d^9$ -Kupfer-Komplex weist nur die Zinkverbindung eine unverzerrte oktaedrische Koordination auf.

## 4.2 Darstellung der Anthranoylanthranilsäure

Anthranoylanthranilsäure, die in kommerziell erhältlicher Anthranilsäure als Verunreinigung nachgewiesen werden kann,<sup>[96]</sup> ist selbst nicht käuflich zu erwerben. Die Darstellung<sup>[97-98]</sup> erfolgt in wässriger Lösung durch Umsetzung von Natriumanthranilat mit Isatosäureanhydrid, das wiederum durch Phosgenierung von Anthranilsäure hergestellt wird.<sup>[99]</sup>

Der Angriff des Anthranilats auf das Isatosäureanhydrid erfolgt in der eher anhydridischen C4-Position.<sup>[100]</sup> Nach nucleophiler Addition und Deprotonierung der Ammoniumgruppe lagert das Molekülanion gemäß der *Erlenmeyer*-Regel unter Bildung des Carbamids der Anthranoylanthranilsäure um. Dieses zerfällt nach Protonierung unter Bildung von  $\text{CO}_2$ .

Obwohl die Anthranoylanthranilsäure selbst ein repräsentatives  $\beta$ -Dipeptid darstellt und ein vorzügliches Modell für die Komplexierung von Metallionen in Huminsäuren und verwandten Naturstoffen ist, waren zu Beginn der vorliegenden Dissertation weder die Anthranoylanthranilsäure noch ihre Metallsalze strukturell aufgeklärt. Bisherige Studien waren auf einige Verbindungen mit Metallen des d-Blocks beschränkt.<sup>[101-105]</sup>



**Abb. C-24:** Reaktionsmechanismus der Bildung von Anthranoylanthranilsäure gemäß der in der Literatur vorgezeichneten Synthese.

## 5. Ausgewählte Aspekte der Koordinationschemie des Thalliums

Komplexe des Thalliums mit kleinen Bioliganden wie Orotate, Citrate, Aspartate, Glutamate, Salicylate oder Anthranilate sind wenig bekannt und strukturell nicht aufgeklärt. Da Thalliumverbindungen vom Menschen und höheren Lebewesen rasch resorbiert, aber nur langsam ausgeschieden werden, wird seit langer Zeit die Koordination der Thalliumionen an körpereigene Moleküle und Molekül-Anionen postuliert, wobei der Wechselwirkung des thiophilen Schwermetalls mit schwefelhaltigen Verbindungen der Vorzug gegeben wird.

In der Gruppe der harten Säuren Al, Ga und In nimmt Thallium aufgrund der geringen Ladungsdichte des großen Schwermetallions eine Sonderrolle ein. Schon in seiner dreiwertigen Form, besonders aber in seiner einwertigen Form, wird Thallium im Konzept der harten und weichen Säuren und Basen nach *Pearson* (Kap C.1.1) den weichen Säuren zugeordnet.<sup>[106]</sup> Aufgrund der  $d^{10}s^2$ -Konfiguration des einwertigen Thalliums werden darüber hinaus in Komplexen auch nur schwache kovalente Anteile an der chemischen Bindung angenommen.<sup>[107]</sup>

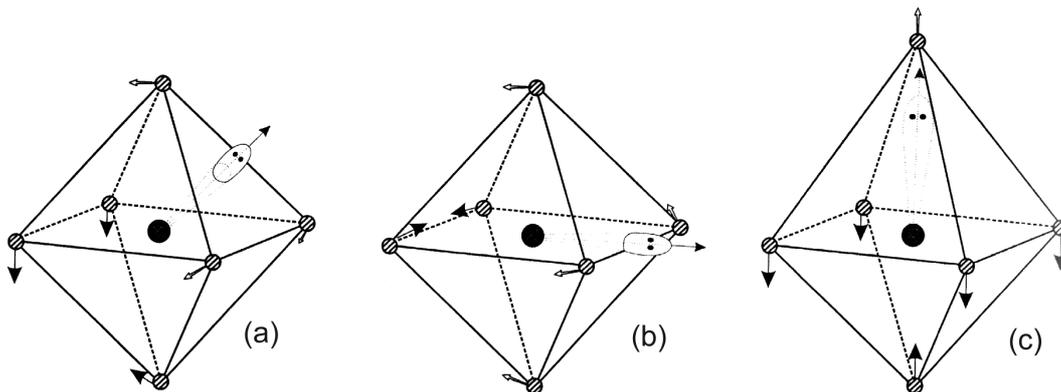
Das einwertige Thallium weist nichtsdestoweniger eine vielfältige Komplexchemie auf. In Thalliumkomplexen werden sämtliche Koordinationszahlen von eins bis zwölf angetroffen. Besonders häufig treten die Koordinationszahlen 3, 6 und 8 auf, seltener wird auch Penta- oder Heptakoordination beobachtet (Tab. C-2).<sup>[108]</sup>

**Tab. C-2:** Häufige Koordinationsgeometrien des einwertigen Thalliums.

KZ	Geometrie	Verbindungen
3	trigonal-pyramidal	$[\text{MeOTl}]_4$ , $[\text{Ph}_3\text{SiOTl}]_4$
5	fünfeitige Pyramide	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Tl}$
6	oktaedrisch	$\text{TlH}_2\text{PO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$
	verzerrt oktaedrisch	$\beta\text{-TlF}$ , $[\text{Pr}_2\text{NCS}_2\text{Tl}]_2$
7	einfach überkappter Oktaeder	$\text{Tl}_3\text{F}(\text{CO}_3)$ , $\text{TlH}_2\text{PO}_4$
	einfach überkapptes trigonales Prisma	$\beta\text{-TlI}$
8	kubisch	$\text{TlCl}$ , $\text{TlBr}$ , $\alpha\text{-TlI}$

Die idealen Koordinationspolyeder werden bei einer Koordination von acht oder weniger Liganden oft erheblich verzerrt. Die resultierende unsymmetrische Umgebung des Thalliumions entspricht einer asphärischen Ladungsverteilung des freien Valenzelektronenpaares. Durch *Mischen* des 6s-Orbitals mit einem der 6p-Orbitale erhält das Valenzelektronenpaar einen partiellen p-Charakter. Die so vorgegebene Vorzugsrichtung müßte sich nach der VSEPR-Theorie in einem sterischen Anspruch des Elektronenpaares widerspiegeln. Diese einfache Form des VSEPR-Konzepts kann aber nicht die Vielfalt der Verzerrungen erklären, die in Thallium-Verbindungen beobachtet wird.

Ein Ansatz zur Interpretation der Phänomene ergibt sich aus dem *Jahn-Teller*-Effekt zweiter Ordnung. Man beschreibt dabei die Verzerrung einer Ausgangsgeometrie im Sinne der *Störungs*-Theorie und schätzt den Einfluß dieser Verzerrung auf die Energie des Systems ab. Ein regulärer Oktaeder kann auf drei Arten verzerrt werden, um für das sterisch wirksame Elektronenpaar einen Platz in der Koordinationssphäre zu schaffen (Abb. C-25). Durch die Verzerrung resultiert für (a)  $C_{3v}$ -, für (b)  $C_{2v}$ - sowie für (c)  $C_{4v}$ -Symmetrie. Ein gutes Beispiel für das  $C_{3v}$ -Modell stellt  $Tl_2O$  dar,  $\beta$ -TlF gibt in guter Näherung eine Erniedrigung auf  $C_{2v}$  wieder, und  $\beta$ -TlI ist ein gutes Beispiel für das  $C_{4v}$ -Modell.<sup>[108]</sup>



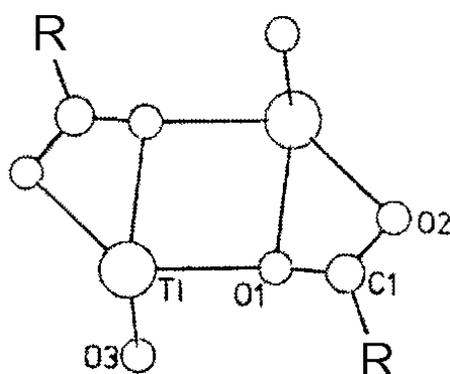
**Abb. C-25:** Mögliche Verzerrungen eines regulären Oktaeders.

In der folgenden Übersicht werden die Strukturen ausgewählter Thalliumkomplexe mit Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefel-Donoren vorgestellt. Ergänzend werden metallophile Kontakte und die Koordination von Thalliumionen durch  $\pi$ -Systeme diskutiert.

### 5.1 Koordination durch Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatome

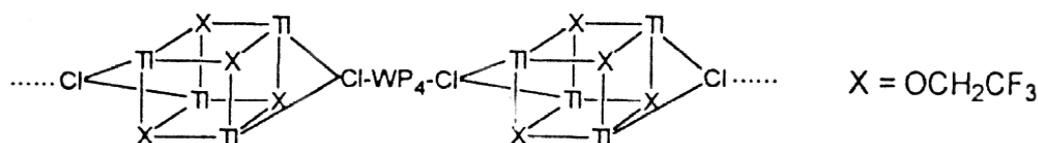
Sauerstoffdonoren wie Carboxylat- oder Alkoholat-Gruppen koordinieren bereitwillig an Thalliumionen. Das charakteristische Strukturmotiv dieser Komplexe ist der durch Dimerisierung der Formeleinheiten gebildete planare  $Tl_2O_2$ -Vierring. Diese Tetrazyklen liegen im Fall der Thalliumcarboxylate isoliert vor oder verdoppelt in Form der tetrameren Alkoholate und Silanolate.<sup>[107]</sup>

Beim Versuch, Thalliumionen in wässriger Lösung mit L- $\alpha$ -Aspartyl-L-phenylalaninmethylester („Aspartam“) zu komplexieren, wurde anstelle des erwarteten Produkts Thallium(3-benzyl-6-carboxylatomethyl)-2,5-dioxopiperazin isoliert.<sup>[109]</sup> Der neue Ligand entstand nach Hydrolyse des *Aspartams* durch Kondensation der freien Asparaginsäure mit Phenylalanin zu 2,5-Dioxopiperazin. Im Kristall dimerisieren die Komplexeinheiten unter Bildung des oben beschriebenen  $Tl_2O_2$ -Vierrings (Abb. C-26). Durch Wechselwirkungen mit dem Lactam-Sauerstoffatom eines benachbarten Liganden liegt das Thalliumion insgesamt tetrakoordiniert vor.



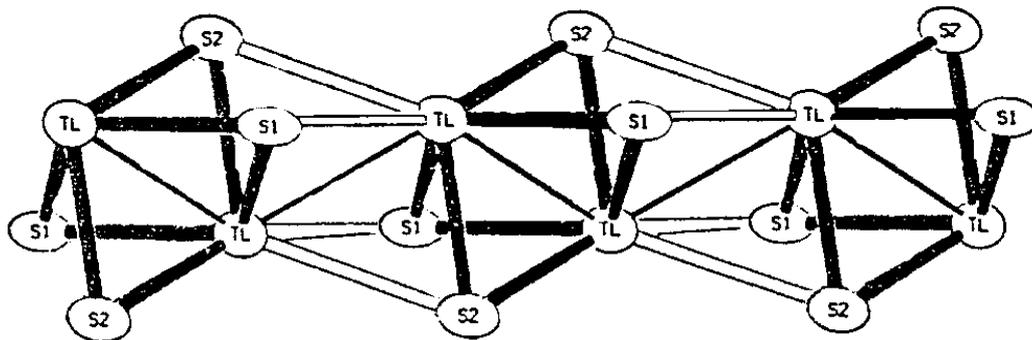
**Abb. C-26:** Dimerisierung in Thallium(3-benzyl-6-carboxylatomethyl)-2,5-dioxopiperazin.<sup>[109]</sup>

Thalliumalkoxide und -silanolate kristallisieren in Form cubanähnlicher Strukturen. Der  $Tl_4O_4$ -Würfel wird in der einfachsten dieser Verbindungen, dem tetrameren Thalliummethanolat, ebenso vorgefunden wie in der sterisch stark gehinderten Verbindung  $[TlOSiPh_3]_4$ . Selbst in dem Copolymeren aus  $WCl_2(PMe_2Ph)_4$  und  $[TlOCH_2CF_3]_4$  liegt der aus Thalliumionen und Sauerstoffatomen aufgebaute Kubus trotz schwacher Thallium-Chlorid-Wechselwirkungen weitgehend unverändert vor (Abb. C-27).<sup>[110]</sup>



**Abb. C-27:** Struktur des Copolymeren aus  $WCl_2(PMe_2Ph)_4$  und  $[TlOCH_2CF_3]_4$ .<sup>[110]</sup>

Thallium(I)-diethyldithiocarbamat kann durch Umsetzung von Metall-diethyldithiocarbamaten mit Thallium-Salzen in Benzol dargestellt werden. In der kristallinen Phase werden in Analogie zu den Komplexen mit Sauerstoff-Donoren Dimere mit kurzen Tl-S-Kontakten gebildet, die über weitreichende Tl-S-Bindungen zu Ketten verknüpft sind (Abb. C-28).<sup>[111]</sup> Sowohl die Atome S1-Tl-S1-Tl als auch S2-Tl-S2-Tl bilden planare Vierringe.



**Abb. C-28:** Kettenstruktur in kristallinem  $[Tl(Et_2NCS_2)]_\infty$ . Kurze Tl-S-Kontakte sind durch schwarze Linien, lange Tl-S-Bindungen durch helle Linien gekennzeichnet. Tl-Tl-Kontakte sind zusätzlich eingezeichnet.<sup>[111]</sup>

Mit monofunktionalen Stickstoffdonoren bildet Thallium keine Komplexe. Zwei- oder mehrzählige Liganden dagegen koordinieren sehr effizient an das Thalliumion,<sup>[108]</sup> so daß sich z. B. Liganden des Typs Aryl-(N)<sub>n</sub>-Aryl (Aryl = Ph, n = 3; Aryl = *p*Tol, n = 5) zur Komplexbildung von Thalliumionen bewährt haben. Während beim Triazadienido-Liganden Dimerisierung unter Bildung eines ebenen Tl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierrings beobachtet wird, führt die Dimerisierung im Fall des Pentaazadienido-Anions zur Bildung von Tl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>-Achtringen (Abb. C-29).<sup>[112]</sup>

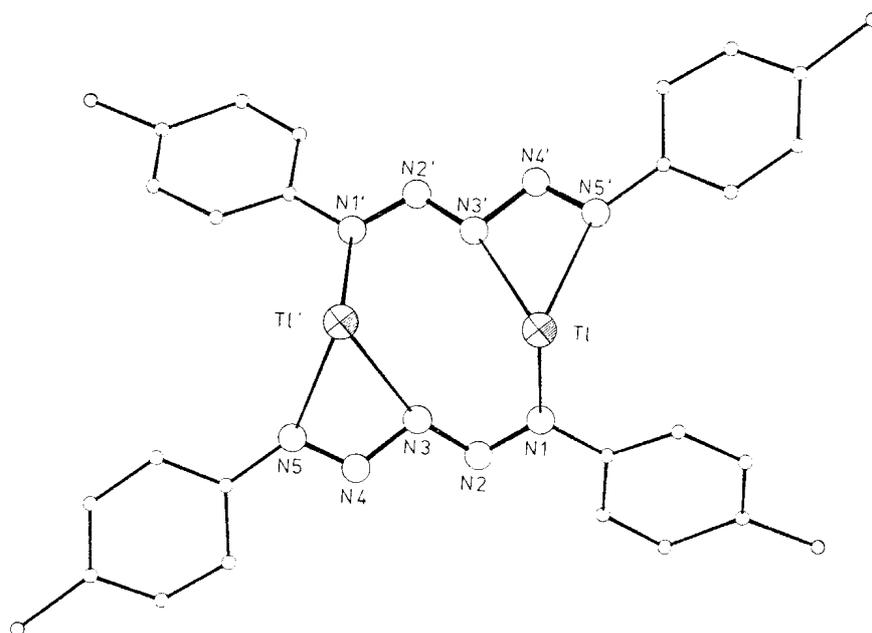


Abb. C-29: Dimerisierung im [Tl(*p*Tol-N<sub>5</sub>-*p*Tol)]<sub>2</sub>.<sup>[108]</sup>

## 5.2 Wechselwirkung mit p-Systemen

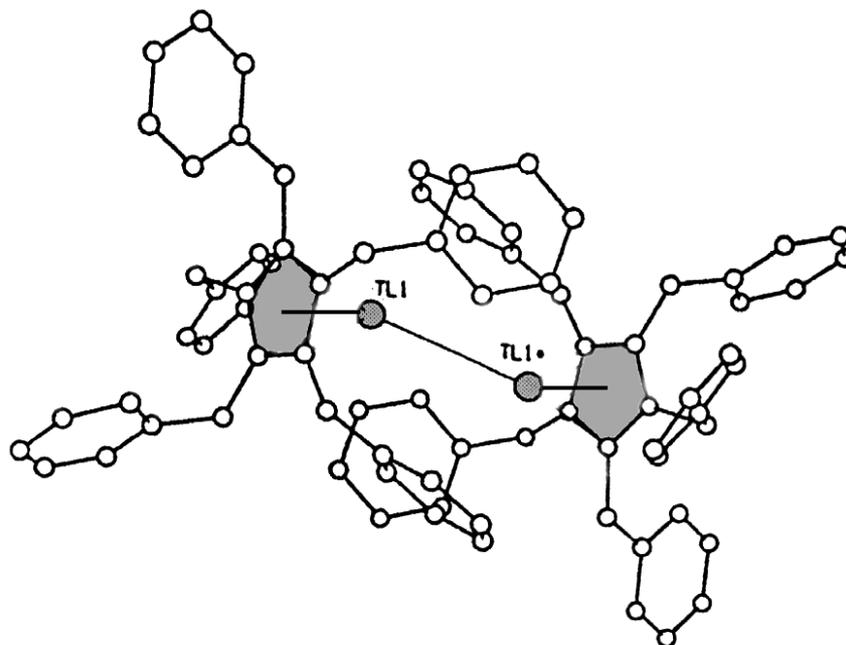
Bei der Synthese von Cyclopentadienyl-Derivaten der Hauptgruppen- und Übergangsmetalle sowie der Lanthanoide findet Cyclopentadienylthallium breite Anwendung als Reagenz zur Übertragung des Cp-Liganden. Cyclopentadienylthallium ist durch Umsetzung äquimolarer Mengen Thalliumhydroxid mit Cyclopentadien in Natronlauge bei Raumtemperatur sehr leicht zugänglich. Die farblose, sublimierbare, kristalline Substanz ist in organischen Solventien mäßig löslich und sowohl an Luft als auch in

Wasser stabil. In der Gasphase liegen Monomere mit  $\eta^5$ -gebundenem Thallium vor. Im Kristall dagegen werden polymere *Zick-Zack*-Ketten mit zusätzlichen Tl-Cp-Wechselwirkungen gebildet (Abb. C-30).<sup>[113-115]</sup>



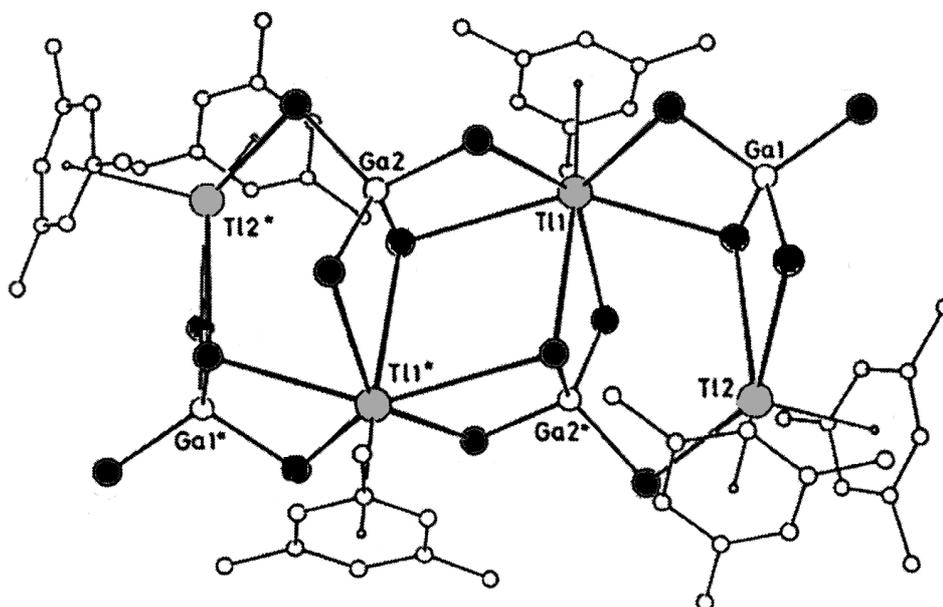
**Abb. C-30:** Struktur des Cyclopentadienylthalliums in der Gasphase (a) und im Feststoff (b).<sup>[115]</sup>

Sterisch gehinderte Cyclopentadienyl-Liganden agieren über nur eine Hemisphäre des Cp-Rings als  $\eta^5$ -Ligand. In dem aus Thalliummethoxid und Pentabenzylcyclopentadien in Hexan darstellbaren Komplex (Abb. C-31) werden neben der Wechselwirkung des Thalliums mit dem anionischen  $\pi$ -System relativ kurze Tl-Tl-Kontakte (Kap. C.5.3) beobachtet.<sup>[116]</sup>



**Abb. C-31:** Dimerisierung im kristallinen Pentabenzylcyclopentadienylthallium.<sup>[116]</sup>

Der Nachweis der Wechselwirkung von Thalliumionen mit neutralen Arenen gelang erst 30 Jahre nach der strukturellen Aufklärung des Cyclopentadienylthalliums. Aufgrund der guten Löslichkeit von Thalliumsalzen der Zusammensetzung  $Tl[MX_4]$  ( $M = Al, Ga$ ;  $X = Cl, Br$ ) in Benzol wurde schon früh die Komplexierung der einwertigen Ionen durch Areneinheiten postuliert. Da die aus den Lösungen isolierten Kristalle jedoch schon bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom sehr schnell Benzol verlieren, war die Strukturbestimmung bislang nicht möglich. Erst durch die Verwendung des schwerer flüchtigen Mesitylen-Liganden ( $Mes = 1,3,5$ -Trimethylbenzol) als Arenligand konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. In  $[Mes_6Tl_4(GaBr_4)_4]$  liegen sowohl  $Mono(\eta^6\text{-Aren})$ - als auch  $Bis(\eta^6\text{-Aren})$ -Thalliumkomplexe vor. Die Koordinationssphäre der Thalliumionen wird im Zuge der *koordinativen Tetramerisation* durch Wechselwirkungen mit den Bromidionen benachbarter  $[GaBr_4]^-$ -Tetraeder ergänzt (Abb. C-32).<sup>[117-118]</sup>



**Abb. C-32:** Struktur des  $[Mes_6Tl_4(GaBr_4)_4]$ . Bromidionen (Thalliumionen) sind als schwarze (graue) Kreise gekennzeichnet.<sup>[117]</sup>

### 5.3 Thallium-Thallium-Kontakte

Da in vielen Thallium(I)-Komplexen Tl-Tl-Abstände beobachtet werden, die nur wenig länger sind als der Abstand der Atome im Thallium-Metall, wird die Existenz von Tl-Tl-Bindungen kontrovers diskutiert.<sup>[111,116,119-139]</sup> Für eine Tl-Tl-Einfachbindung wurde eine Bindungslänge von 2.94 Å berechnet. Allerdings beobachtet man in intermetallischen Phasen bei Tl-Clustern Bindungslängen von über 3.0 Å, und der Tl-Tl-Abstand im Metall (krz) selbst beträgt 3.362 Å. Vor diesem Hintergrund werden sog. *thallophile* Kontakte als Beispiel schwacher *metallophiler* Wechselwirkungen zwischen *closed-shell*-Atomen klassifiziert und von den starken *aurophilen* Kontakten<sup>[142-144]</sup> in Komplexen des Golds abgegrenzt. Bei letzterem ist der Einfluß relativistischer Effekte auf die Energie des 6s-Orbitals<sup>[140-141]</sup> bekanntlich besonders ausgeprägt, sollte aber auch bei Thallium eine erhebliche Bedeutung haben. In gemischten Thallium-Gold-Komplexen mit kurzen Metall-Metall-Abständen treten die Wechselwirkungen der beiden *closed-shell*-Atome besonders deutlich in Erscheinung.<sup>[145-148]</sup> Tab. C-3 vermittelt einen Überblick über die Tl-Tl-Abstände, denen *thallophile* Wechselwirkungen zugeschrieben werden.

**Tab. C-3:** Tl-Tl-Abstände in ausgewählten Thallium(I)-Komplexen.

Verbindung	Tl-Tl [Å]	Literatur
Tl[C(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	3.33-3.46	[133]
Tl(S <sub>2</sub> C-NEt <sub>2</sub> )	3.47-3.62	[111]
(MeSi) <sub>2</sub> (N <sup>t</sup> Bu) <sub>6</sub> Tl <sub>6</sub>	3.54	[149]
Au <sub>2</sub> Tl <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ·Me <sub>2</sub> CO	3.60	[147]
Tl(Bz <sub>5</sub> Cp)	3.63	[116]
Tl[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	3.65	[150]
Tl <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>9</sub> C <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	3.67	[119]
[( <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> difulvylen]Tl <sub>2</sub>	3.76-4.00	[119]
Tl(OMe)	3.84-4.52	[110]
TlCp	3.99	[113]

## 6. Crystal Engineering

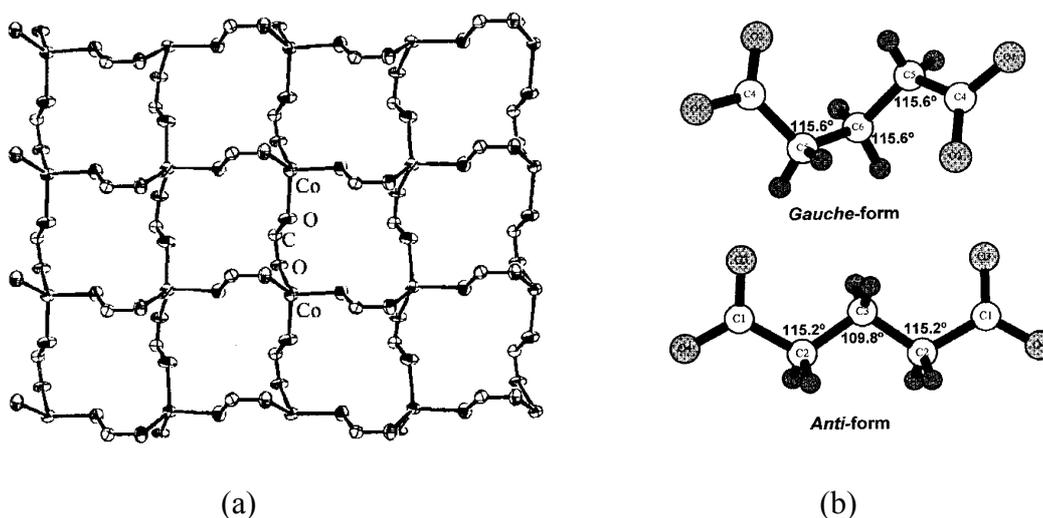
Unter den vorgestellten Metallkomplexen der  $\alpha$ -L-Asparagin- und  $\alpha$ -L-Glutaminsäure (Kap. C.2) sind insbesondere bei den Thallium-Komplexen (Kap. C.5) Wechselwirkungen der Liganden einer Einheit mit benachbarten Formeleinheiten zu beobachten. Diese Beziehungen umfassen sowohl die zusätzliche Koordination benachbarter Metallatome durch Donoratome des Anions als auch die Vernetzung über Wasserstoffbrücken.

In den letzten Jahrzehnten ist das Interesse an den auf diese Weise im Sinne einer *koordinativen Polymerisation* gebildeten Netzwerken stark angestiegen, da man sich von den resultierenden Gitterstrukturen interessante Effekte auf eingelagerte Substrate erhofft.<sup>[151-158]</sup> Unter dem zu Beginn der 70er Jahre des letzten Jahrhunderts geprägten Begriff *Crystal Engineering*<sup>[159]</sup> wird eben diese Verknüpfung von Metallatomen durch di- oder mehrfunktionelle Liganden in einem Begriff zusammengefaßt. Der Bezug zu Problemen der heterogenen Katalyse ist offensichtlich.

Eine erste Klassifizierung der anorganisch-organischen Hybrid-Netzwerke ist auf Arbeiten von *Wells* zurückzuführen.<sup>[160-161]</sup> Nach diesem Konzept werden Kristallstrukturen auf Knotenpunkte einer bestimmten Geometrie (trigonal-planar, tetraedisch usw.) reduziert, die mit einer definierten Anzahl benachbarter Knotenpunkte verknüpft sind.

Eine Modifizierung dieses Konzepts erfolgte durch *Robson*,<sup>[162]</sup> der die gebildeten Netzwerke in zwei Komponenten separiert, die als *Metallknoten* und *Spacerligand* gekennzeichnet sind. Aus dem Koordinationsverhalten der beiden Komponenten sind für eine Vielzahl der Kombinationen Vorhersagen über das Muster des gebildeten Netzwerks und die Dimensionalität der Polymerstruktur möglich.<sup>[163]</sup>

Insbesondere die erfolgreiche Synthese von quadratischen Gitter-Netzwerken (Fig. C-33a) haben die Tragfähigkeit des Konzepts bei zweidimensionalen Komplexpolymeren bestätigt. Die Verbindungen enthalten das Metall und den bifunktionellen Liganden im allgemeinen im 1:2-Verhältnis. Einführende Untersuchungen an Polymeren mit Cyano-Liganden<sup>[164-166]</sup> sind in der Zwischenzeit auf Pyrazine<sup>[167-170]</sup> und Bipyridin-Derivate<sup>[170-176]</sup> ausgedehnt worden. Demgegenüber ist dem *Crystal Engineering* mit Aminosäuren trotz der sich aus der Chiralität des Liganden ergebenden zusätzlichen Dimension kaum Interesse beigemessen worden. Allerdings wurden Metallkomplexe mit  $\alpha,\omega$ -Dicarboxylaten, auf deren Gerüst auch die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glutaminsäure zurückzuführen sind, in jüngster Zeit intensiv erforscht.<sup>[177-186]</sup> In vielen dieser Strukturen beobachtet man die konformelle Fixierung des sonst flexiblen Liganden, die auf sterische Restriktionen im Rahmen der Koordination zurückzuführen ist. Im Cobaltglutarat,<sup>[186]</sup> in dem der  $C_5$ -Ligand alternierend in der *trans*- und *gauche*-Konformation vorliegt, ist der sog. *coordination gauche effect* besonders offensichtlich (Fig. C-33b). Die anorganischen Schichten aus den Cobaltionen und den Carboxylat-Gruppen (Fig. C-33a) werden über das  $(CH_2)_3$ -Fragment der Glutarat-Dianionen zu einem dreidimensionalen Polymer verknüpft.



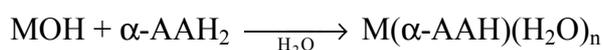
**Fig. C-33:** (a) Anorganisches 2D-Netzwerk in CoGlut; (b) Konformationen der kristallographisch unabhängigen Liganden in CoGlut.

## D Eigene Ergebnisse

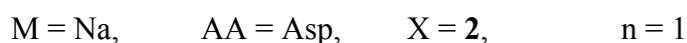
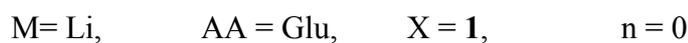
### 1. Darstellung ausgewählter Metall- $\alpha$ -ammoniumbiscarboxylate

Im Hinblick auf die Ausrichtung der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen an Komplexen ein- und zweiwertiger Alkali- und Erdalkalitionen und des Thalliums mit  $\beta$ -Aminosäuren, wurde den Studien die Überprüfung einiger ausgewählter Koordinationsverbindungen der Alkalimetalle Lithium und Natrium mit  $\alpha$ -Aminosäuren vorangestellt, ergänzt durch zwei Komplexe des Thalliums. Damit wurden frühere Beiträge komplettiert (Kap. C.2).

Lithium- $\alpha$ -hydroxyglutamat und Natrium- $\alpha$ -hydroxyaspartat können durch die Umsetzung der Metallhydroxide mit der zugehörigen freien  $\alpha$ -L-Aminosäure im Verhältnis 1:1 dargestellt werden:



**X**



Lithium- $\alpha$ -hydroxyglutamat kristallisiert nach acht Monaten aus einer konzentrierten wässrigen Lösung bei pH = 6.72 aus. Dagegen konnte Natrium- $\alpha$ -hydroxyaspartat aus wässrigen Lösungen und Lösungsmittelgemischen (Wasser/Methanol) bislang nur in Form eines mikrokristallinen Niederschlags isoliert werden, der einer röntgenographischen Untersuchung nicht zugänglich ist.

Thallium- $\alpha$ -hydrogenaspartat und Thallium- $\alpha$ -hydroglutamat werden durch die Umsetzung von Thalliumcarbonat mit der freien Aminosäure im Molverhältnis 1:2 in wässriger Lösung dargestellt:



**X**

AA = Asp,    X = 3,    n = 0

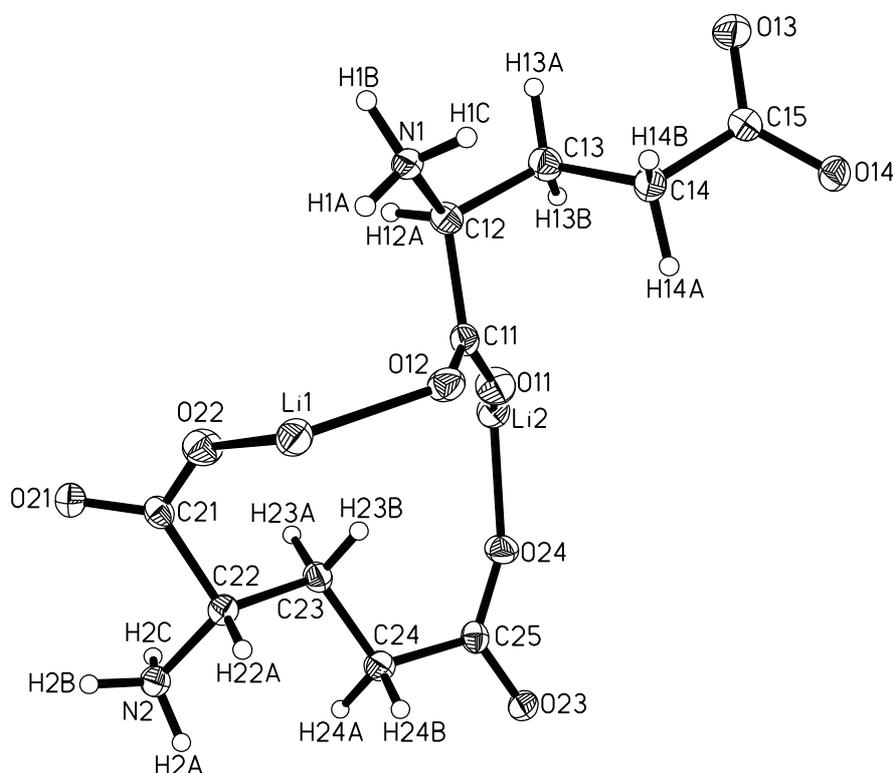
AA = Glu,    X = 4,    n = 0

Konzentrierte Lösungen des Thallium- $\alpha$ -hydrogenaspartats erstarren gelartig. Durch Überschichten dieses Gels mit Methanol kann die Verbindung in amorpher Form isoliert werden. Sie ist stark hygroskopisch und nur unter Stickstoff zu handhaben.

Thallium- $\alpha$ -hydroglutamat zeigt dagegen eine hohe Kristallisationsneigung und scheidet sich bereits innerhalb einer Woche in Form großer Einkristalle aus der Reaktionslösung ab. Die röntgenographische Analyse führte bislang jedoch zu keinem endgültigen Resultat. Die systematischen Auslöschungen deuten auf eine primitive Raumgruppe mit Schraubenachse hin. In der centro-symmetrischen Raumgruppe  $P2_1/m$  konnte keine sinnvolle Lösung gefunden werden. In der azentrischen Raumgruppe  $P2_1$  war es zwar möglich, die Geometrie der  $\text{Tl}(\alpha\text{-L-GluH})$ -Einheit festzulegen, aber es gelang nicht, die Atomlagen anisotrop zu verfeinern. Als gesichert dürfte immerhin die Koordination der Thalliumionen ausschließlich über die Sauerstoffatome der  $\gamma$ -Carboxylatgruppe gelten. Die Sauerstoffatome der  $\alpha$ -Carboxylatgruppe sind zusammen mit den Protonen der Ammoniumgruppe in ein System von Wasserstoffbrücken eingebunden. Diese Beobachtungen stehen im direkten Widerspruch zu früheren Strukturvorschlägen, in denen auf der Grundlage von potentiometrischen Titrations die Chelatisierung des Thalliumions durch das Stickstoff- und ein  $\alpha$ -Carboxylat-Sauerstoffatom postuliert wurde.<sup>[187]</sup> Die Probleme bei der Lösung der Kristallstruktur sind vermutlich auf die unglückliche Kombination zweier Phänomene zurückzuführen, nämlich die hohe Flexibilität des nur schwach koordinierten  $\text{C}_5$ -Liganden und das hohe Absorptionsvermögen des Thalliumions ( $\mu > 20 \text{ mm}^{-1}$ ).

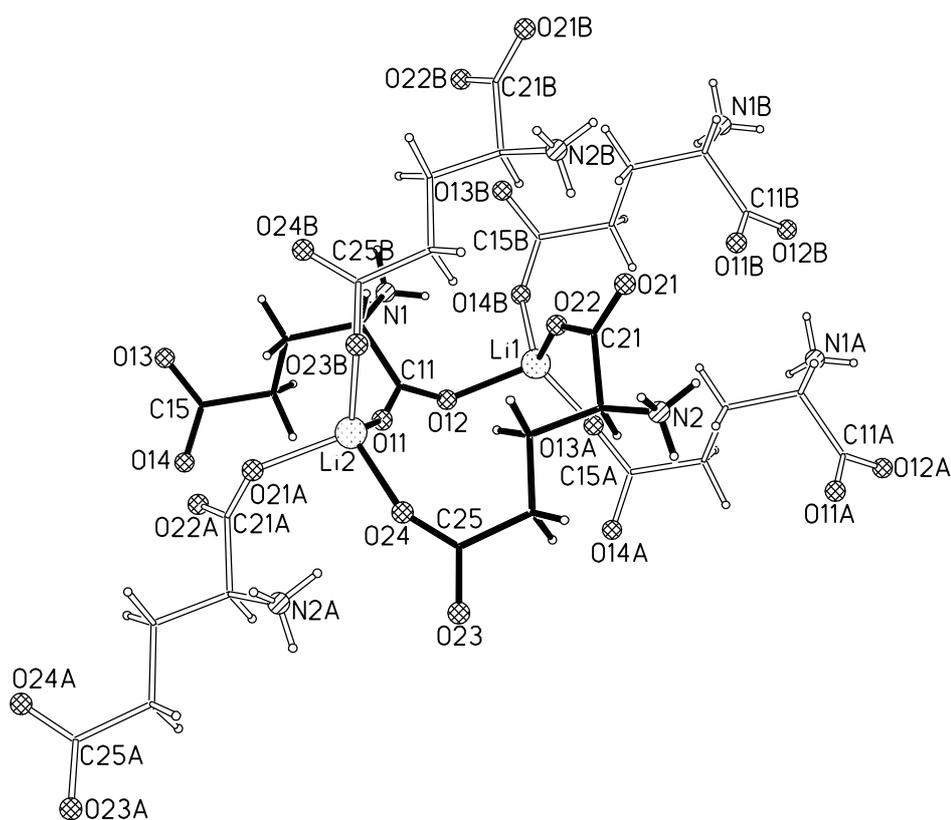
## 1.1 Kristallstruktur des Lithium- $\alpha$ -hydroxylglutamats

Lithium- $\alpha$ -hydroxylglutamat kristallisiert als Anhydrat in der triklinen Raumgruppe  $P1$  mit 2 Formeleinheiten in der Zelle. Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch voneinander unabhängige  $\text{Li}[\alpha\text{-L-GluH}]$ -Einheiten (Abb. D-1), die sich in der Konformation der Liganden unterscheiden. Während die Kohlenstoffatome C12, C13, C14 und C15 des ersten Anions in einer Ebene liegen [C12-C13-C14-C15  $176.5(2)^\circ$ ], weicht C11 von dieser Ebene ab [C11-C12-C13-C14  $53.0(2)^\circ$ ], so daß dieser [ $\alpha\text{-L-GluH}]^-$ -Baustein in der *gauche*-Konformation vorliegt. Im Gegensatz dazu liegt das zweite, w-förmige Anion in der *all-trans*-Konformation mit einem ebenen Kohlenstoffgerüst vor [C21-C22-C23-C24  $-173.9(2)^\circ$ , C22-C23-C24-C25  $170.4(2)^\circ$ ]. Die Anionen sind somit nicht deckungsgleich und zeigen ein unterschiedliches Koordinationsverhalten gegenüber den Lithiumionen.

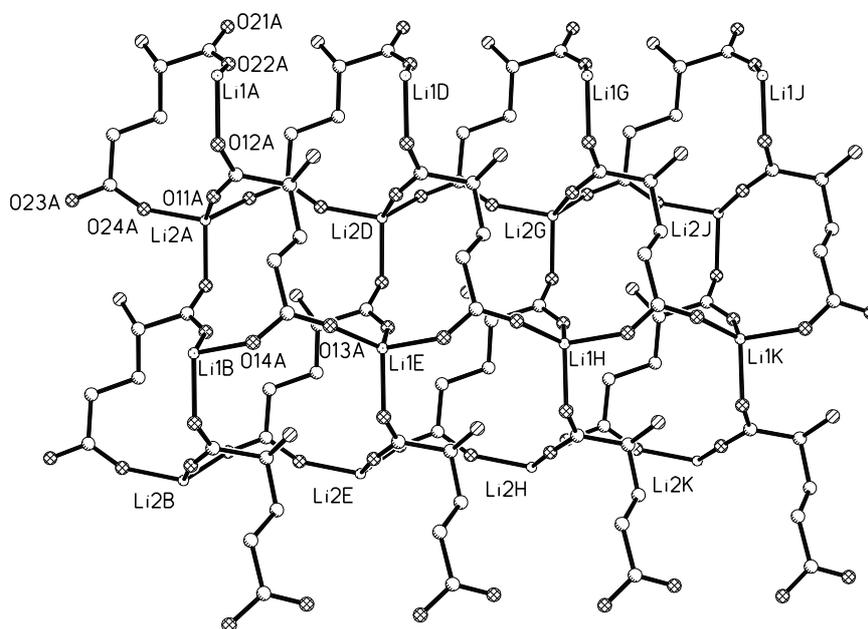


**Abb. D-1:** Asymmetrische Einheit in  $\text{Li}(\alpha\text{-L-GluH})$  (ORTEP-Zeichnung).

Beide Lithiumionen werden durch jeweils vier verschiedene  $\alpha$ -L-Hydroxylglutamat-Liganden monodentat über je ein Sauerstoffatom verzerrt tetraedrisch koordiniert (Abb. D-2). Die Li-O-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.866(3) bis 1.978(3) Å, die O-Li-O-Winkel erstrecken sich von 96.69(14) bis 116.58°. Durch die *koordinative Polymerisation* werden neben den in den Abb. D-1 und Abb. D-2 gezeigten zwölf- auch sechzehngliedrige Ringe gebildet (Abb. D-3). Die zwölfgliedrigen Ringe bestehen aus zwei Lithiumionen (Li1, Li2), die auf der einen Seite durch die beiden  $\alpha$ -Carboxylat-Sauerstoffatome eines Liganden in der *gauche*-Form und auf der anderen Seite durch ein  $\alpha$ - und ein  $\gamma$ -Carboxylat-Sauerstoffatom eines Liganden in der *all-trans*-Form miteinander verknüpft sind. Der sechzehngliedrige Ring besteht aus vier Lithiumionen (2 Li1, 2 Li2), die paarweise über die beiden Sauerstoffatome von vier Carboxylatgruppen in das Ringsystem integriert werden.



**Abb. D-2:** Koordinationssphäre der Lithiumionen in Li( $\alpha$ -L-GluH). Die Liganden der asymmetrischen Einheit sind durch schwarze, symmetrieezeugte durch helle Linien gekennzeichnet.



**Abb. D-3:** Aufsicht auf eine Schicht in kristallinem Li( $\alpha$ -L-GluH). Gleichartige Lithiumionen (Li1 bzw. Li2) liegen auf parallelen Geraden.

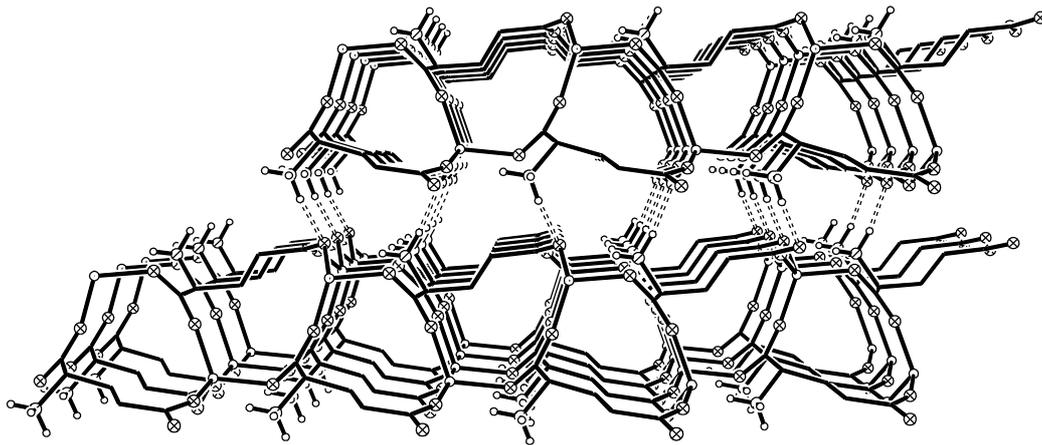
Neben den koordinativen Li-O-Wechselwirkungen werden die Schichten zusätzlich durch ein System von Wasserstoffbrücken stabilisiert, an dem alle aciden Ammonium-Protonen beteiligt sind (Tab. D-1). Je zwei der drei N-H $\cdots$ O-Kontakte werden innerhalb der Schichten ausgebildet, der dritte zwischen benachbarten Schichten (Abb. D-4).

**Tab. D-1:** Wasserstoffbrücken im Li( $\alpha$ -L-GluH).

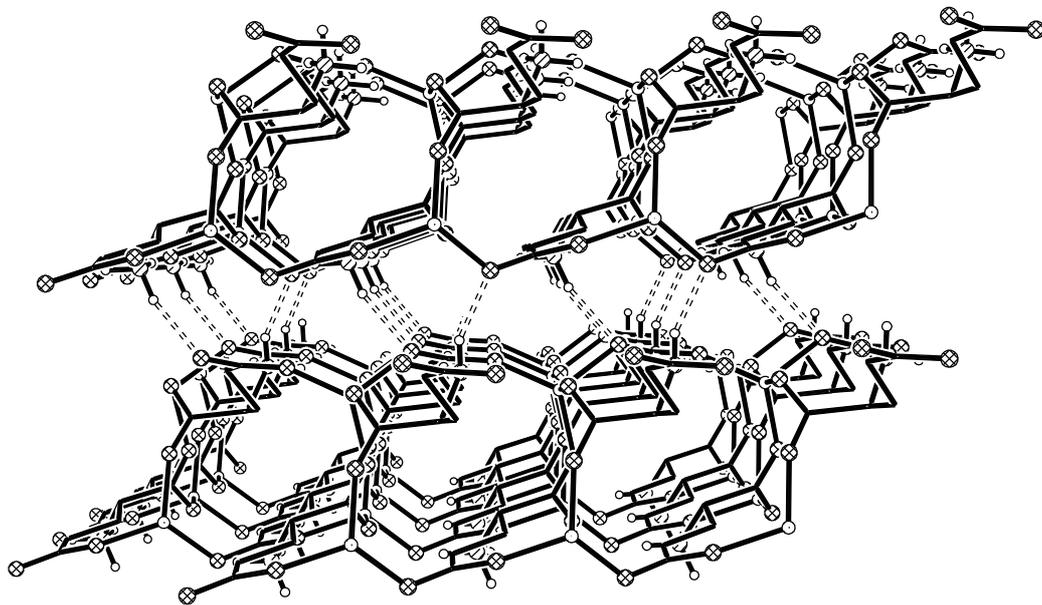
D-H $\cdots$ A	d(D-H) [ $\text{\AA}$ ]	d(H $\cdots$ A) [ $\text{\AA}$ ]	d(D $\cdots$ A) [ $\text{\AA}$ ]	$\angle$ (DHA) [ $^\circ$ ]
N1-H1A-O14 <sup>*A</sup>	0.83(2)	2.03(2)	2.857(2)	173(2)
N1-H1B-O12 <sup>*A</sup>	0.91(2)	1.85(2)	2.760(2)	174(2)
N1-H1C-O23 <sup>*B</sup>	0.93(2)	1.97(2)	2.835(2)	154(2)
N2-H2A-O21 <sup>*A</sup>	0.86(3)	2.05(3)	2.856(2)	155(2)
N2-H2B-O24 <sup>*A</sup>	0.90(2)	1.94(2)	2.836(2)	175(2)
N2-H2C-O14 <sup>*B</sup>	0.92(3)	2.02(3)	2.910(2)	165(3)

\*: Symmetrierzeugt, A: innerhalb der Schicht, B: benachbarte Schicht.

In Abb. D-4 sind zwei Projektionen je zweier Schichtebenen skizziert, die die senkrechte Anordnung von Kanälen aus sechzehn- und zwölfgliedrigen Ringen erkennen lassen.



(a)



(b)

**Abb. D-4:** Projektion zweier benachbarter Schichten in  $\text{Li}(\alpha\text{-L-GluH})$  in Richtung der aus (a) zwölf- und (b) sechzehngliedrigen Ringen gebildeten Kanäle.

Außer den Wasserstoffbrücken sind keine weiteren Wechselwirkungen zwischen benachbarten Schichten zu erkennen. Durch die senkrechte Anordnung der zwölf- und sechzehngliedrigen Ringe und das unversetzte, parallele Arrangement benachbarter Schichten sind die Ringöffnungen uneingeschränkt zugänglich. Geeignete Substrate könnten dadurch in polare und chirale Tunnel eingebettet werden.

Ein Vergleich mit dem homologen Lithium- $\alpha$ -hydrogenaspartat (Kap. C.2) zeigt eine analoge Verknüpfung der Schichten über Wasserstoffbrücken, aber eine andere Ringbildung innerhalb der Schichten, die vermutlich auf die unterschiedliche Flexibilität des C<sub>4</sub>- bzw. C<sub>5</sub>-Liganden bezüglich der Koordination von Metallionen zurückzuführen ist.

Die kristalline Phase des Lithium- $\alpha$ -hydrogenylglutamats weist zudem Strukturparallelen zum Cobaltglutarat auf (Kap. C.6). Die Bildung von sechzehngliedrigen M<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Ringen und das vermutlich aus der Ringbildung resultierende Konformeren-Verhältnis *all-trans:gauche* von 1:1 für den organischen Liganden sind primär auf die in beiden Strukturen beobachtete tetraedrische Koordination der Metallionen durch die Sauerstoffatome der C<sub>5</sub>-Dicarboxylate zurückzuführen. Die Verknüpfung der Schichten erfolgt allerdings auf unterschiedliche Weise. Während im Cobaltglutarat die Schichten über die (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Einheiten des Glutarat-Dianions zu einem dreidimensionalen Netzwerk aggregiert werden, liegen im Lithium- $\alpha$ -hydrogenylglutamat mit seinen zusätzlichen Ammoniumfunktionen diskrete Schichten vor, deren Aufbau auch von Wasserstoffbrücken mitbestimmt wird.

Bei Versuchen zu weitergehendem *Crystal Engineering* wurde Lithium- $\alpha$ -hydrogenylglutamat auch mit einer äquimolaren Menge Lithiumchlorid umgesetzt, mit der Zielsetzung, eindimensionale Stränge von [Li<sub>2</sub>( $\alpha$ -GluH)]<sup>+</sup> zu kristallisieren, die eine Matrix für die Chloridionen bilden sollten. Das ternäre [Li<sub>2</sub>( $\alpha$ -GluH)]Cl-Salz ist aber in der kristallinen Phase nicht stabil: Anstelle des erwarteten Produktes wurde aus den Kristallisationsansätzen wieder nur kristallines Lithium- $\alpha$ -hydrogenylglutamat (neben amorphem Lithiumchlorid) isoliert.



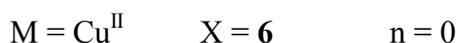
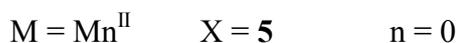
## 2. Metall- $\beta$ -Hydrogenylglutamate

### 2.1 Zink und verwandte Übergangsmetalle

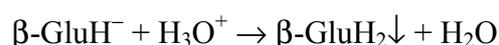
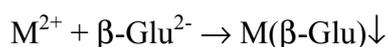
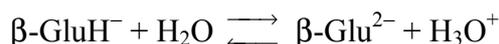
Die in der vorliegenden Arbeit exemplarisch ausgewählten 3d-Metalle Mangan, Kupfer und Zink zeigen gegenüber den Anionen der  $\beta$ -Glutaminsäure ein unterschiedliches Komplexierungsverhalten. Mangan(II)- und Kupfer(II)-oxid reagieren zwar in Wasser mit  $\beta$ -Glutaminsäure im Verhältnis 1:2 unter Lösung aller Bestandteile, aber aus den Reaktionsansätzen fallen über Nacht rosafarbenes Mangan(II)- bzw. gräulich-blaues Kupfer(II)- $\beta$ -glutamat neben farbloser  $\beta$ -Glutaminsäure in Form amorpher Feststoffe aus:



**X**

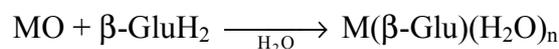


Dieses Resultat läßt vermuten, daß die beiden Metallkationen mit dem  $[\beta\text{-Glu}]^{2-}$ -Dianion, das durch Protonenumverteilung aus  $\beta$ -Hydrogenylglutamat gebildet wird, stabilere Produkte als mit dem  $[\beta\text{-GluH}]^{-}$ -Anion bilden. Sowohl die Metall- $\beta$ -glutamate als auch die  $\beta$ -Glutaminsäure besitzen nur geringe Löslichkeit in Wasser und werden deshalb aus den Gleichgewichten entfernt

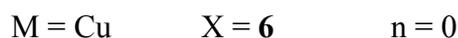
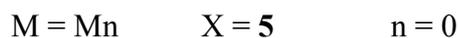


Die Mangan/Kupfer- $\beta$ -glutamate zeigen somit im Koordinationsverhalten Parallelen zu den  $\alpha$ -Isomeren, die ebenfalls nur dianionische Komponenten enthalten (Kap. C.2).

Dementsprechend reagieren Mangan- und Kupferoxid mit  $\beta$ -Glutaminsäure im 1:1-Verhältnis direkt zu den oben genannten Produkten:

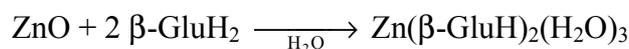


**X**



Mangan(II)- und Kupfer(II)- $\beta$ -glutamat sind zwar in Säuren unter Reprotonierung des  $\beta$ -Glutamat-Dianions, aber weder in Wasser noch in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich und konnten bislang auch durch Diffusionsansätze [ $\text{MnCl}_2$  bzw.  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{Na}_2(\beta\text{-Glu})$ ] nicht in kristalliner Form dargestellt werden.

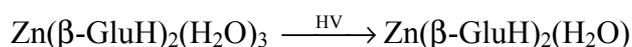
Zinkionen dagegen bilden mit dem  $\beta$ -Hydrogenylglutamat-Anion stabile Komplexe:



**7**

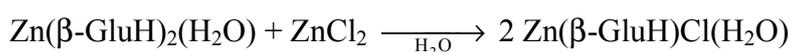
Einkristalle des Trihydrats konnten durch vorsichtiges Überschichten des Reaktionsansatzes mit Methanol erhalten werden. Das Produkt ist in Wasser unter Rückflußbedingungen löslich. Ansätze mit einer äquimolaren Menge Zinkoxid führen zu keiner vollständigen Reaktion; vielmehr wird überschüssiges Zinkoxid quantitativ aus der Reaktionslösung zurückgewonnen.

Das als Trihydrat in der kristallinen Phase stabile Zinkbis- $\beta$ -hydrogenylglutamat ist nicht hygroskopisch, spaltet aber langsam unter atmosphärischen Bedingungen oder innerhalb weniger Stunden im Hochvakuum quantitativ zwei Drittel der Wassermoleküle ab:



In Form des Monohydrats ist die Verbindung unbegrenzt lagerfähig.

Großes Interesse richtete sich auch auf ternäres  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})\text{Cl}$ , da das analoge Salz mit dem  $\alpha$ -Hydrogenaspartat-Anion das einzige Beispiel eines in der kristallinen Phase stabilen 3d-Metall-Komplexes mit einem  $\alpha$ -Ammoniumbiscarboxylat-Liganden ist. Die Verbindung kann in wässriger Lösung durch Umsetzung äquimolarer Mengen  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})_2(\text{H}_2\text{O})$  und wasserfreiem  $\text{ZnCl}_2$  dargestellt werden:



8

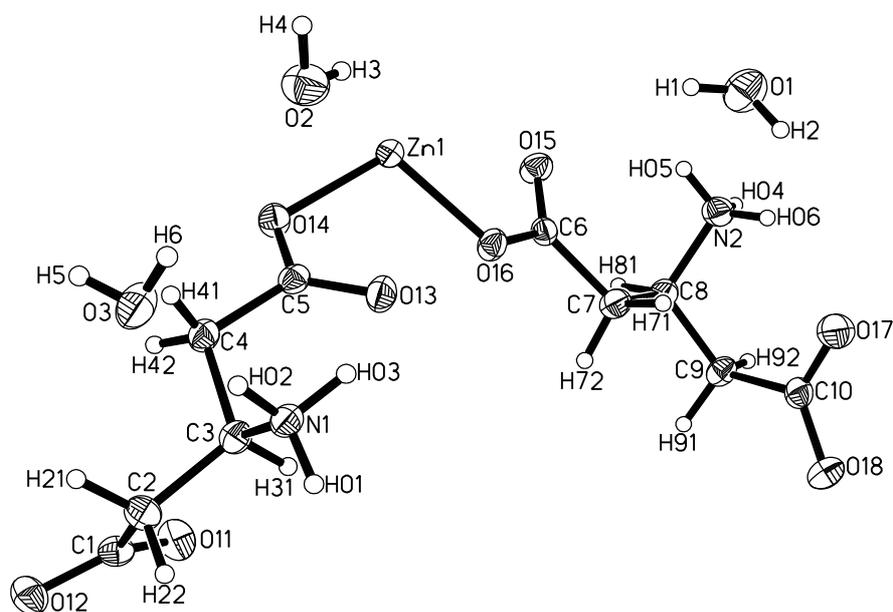
Das Produkt kristallisiert nach acht Monaten als Monohydrat und ist in dieser Form unter atmosphärischen Bedingungen stabil.

### 2.1.1 Kristallstruktur des Zink-bis- $\beta$ -hydrogenylglutamat Trihydrats

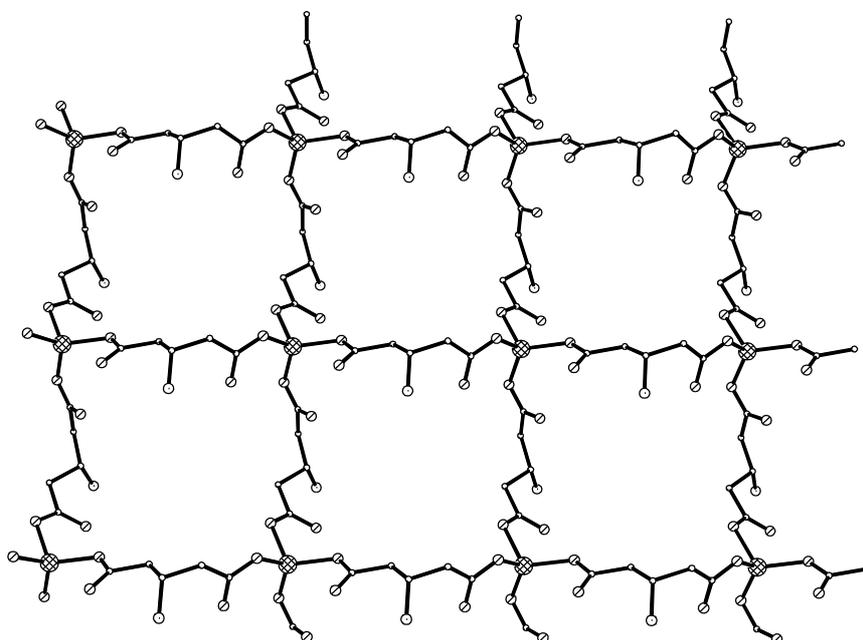
Zink-bis- $\beta$ -hydrogenylglutamat Trihydrat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit (Abb. D-5) enthält ein Zinkion, das von den  $\beta$ -Hydrogenylglutamat-Anionen der Formeleinheit über je ein Carboxylat-Sauerstoffatom monodentat koordiniert wird, und drei Wassermoleküle, die nicht an der Komplexierung der Metallionen beteiligt sind.

Die organischen Liganden liegen in der *gauche*-Konformation vor [C1-C2-C3-C4 74.4(2), C2-C3-C4-C5 -161.2(2); C6-C7-C8-C9 -172.3(2), C7-C8-C9-C10 -60.5(2)°].

Durch die zusätzliche Koordination zweier benachbarter  $\beta$ -Hydrogenylglutamat-Anionen ergänzt das Zinkion seine (stark) verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre. Die Zn-O-Bindungslängen von 1.966(2) bis 2.006(1) Å unterliegen nur geringen Schwankungen, während sich die O-Zn-O-Winkel von 94.49(6) bis 123.77(7)° über einen relativ großen Bereich erstrecken.



**Abb. D-5:** Asymmetrische Einheit in  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$  (ORTEP-Zeichnung).



**Abb. D-6:** Aufsicht auf eine Schicht in der Struktur von  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ . Die Wassermoleküle und die Protonen des Liganden sind nicht eingezeichnet.

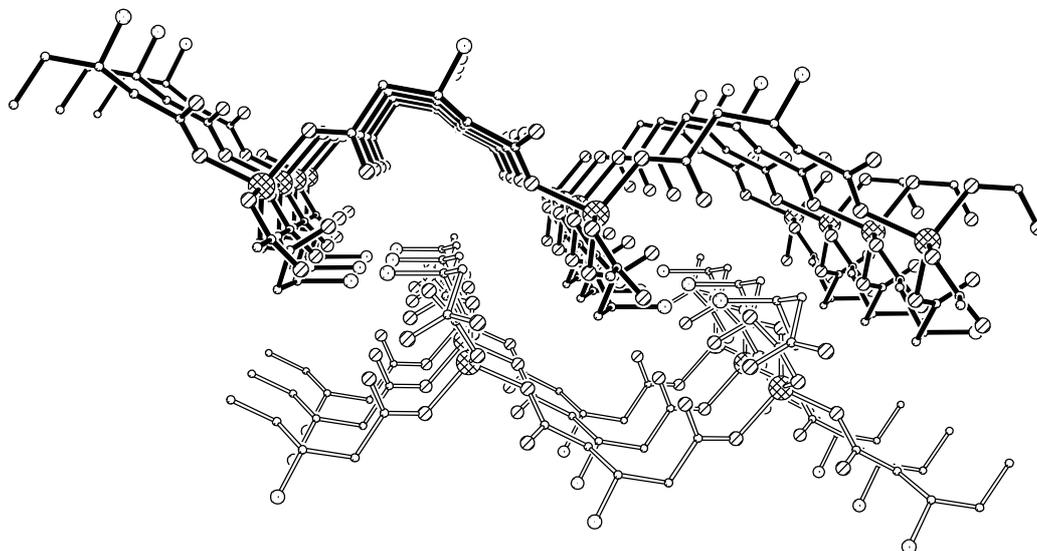
Als Konsequenz der *koordinativen Polymerisation* wird gemäß dem Modell von *Robson* (Kap. C.6) im  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$  mit einem Metall:Ligand-Verhältnis von 1:2 ein zweidimensionales Gitter-Netzwerk aus 32-gliedrigen Ringen gebildet (Abb. D-6). Die Zinkionen liegen in einer Ebene und spannen Rechtecke mit Kantenlängen von 8.851 und 9.105 Å auf. Aufgrund der tetraedrischen Koordination des Metallions befinden sich die organischen Liganden in der einen Richtung (waagrecht in Abb. D-6) oberhalb und in der dazu senkrechten Richtung unterhalb der durch die Zinkionen aufgespannten Ebene.

Insgesamt liegt eine AB-Packung der Schichten vor, so daß die Zinkionen einer benachbarten Schicht über den Mittelpunkten der  $\text{Zn}_4$ -Rechtecke der ersten Schicht liegen. Diese Anordnung führt zu einer kompakten Verzahnung benachbarter Schichten (Abb. D-7) und zur Bildung eines komplexen Systems von Wasserstoffbrücken (Tab. D-2), an dem auch die in den Hohlräumen zwischen den Schichten liegenden Wassermoleküle beteiligt sind. Auf der anderen Seite wird aber im Gegensatz zu den Metallglutaraten (Kap. C.6) kein ausgedehntes Tunnelsystem (mit Eintrittsflächen von 80 Å<sup>2</sup>) gebildet. Die Einlagerung weiterer polarer Moleküle wäre nur unter Aufweitung der Schichtabstände oder durch Substitution von Wassermolekülen möglich (Abb. D-7).

**Tab. D-2:** Wasserstoffbrücken in  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})(\text{H}_2\text{O})_3$ .

D-H····A	d(D-H) [Å]	d(H····A) [Å]	d(D····A) [Å]	<(DHA) [°]
N1-H01-O16*	0.90(3)	2.21(3)	3.055(2)	155(2)
N1-H02-O3	0.90(3)	1.82(3)	2.720(2)	178(3)
N1-H03-O1*	0.94(3)	2.34(3)	3.139(3)	143(2)
N2-H04-O11*	0.91(4)	1.98(4)	2.876(3)	168(3)
O1-H1-O11*	0.91(5)	2.11(5)	2.932(3)	149(4)
O1-H2-O2*	0.88(4)	1.92(4)	2.779(3)	165(3)
O2-H3-O12*	0.84(4)	2.00(4)	2.833(2)	172(3)
O2-H4-O17*	0.86(3)	2.04(3)	2.837(2)	153(3)
O3-H5-O14*	0.83(3)	1.95(3)	2.771(2)	172(3)
O3-H6-O15*	0.84(4)	2.08(4)	2.885(2)	159(3)

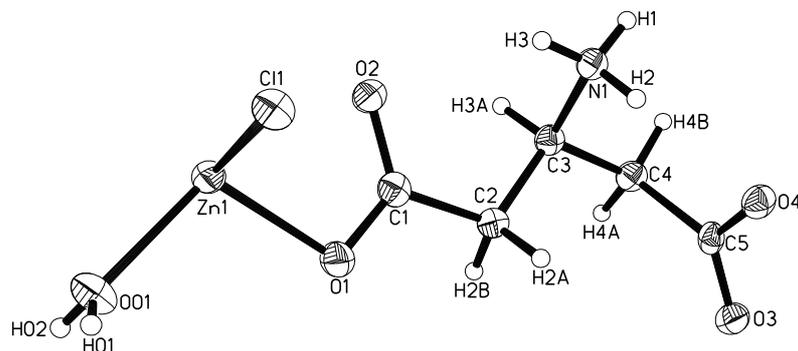
\*: Symmetrieezeugt.



**Abb. D-7:** Projektion parallel zweier Schichten in  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ . Die nicht eingezeichneten Wassermoleküle befinden sich im Hohlraum zwischen den Schichten.

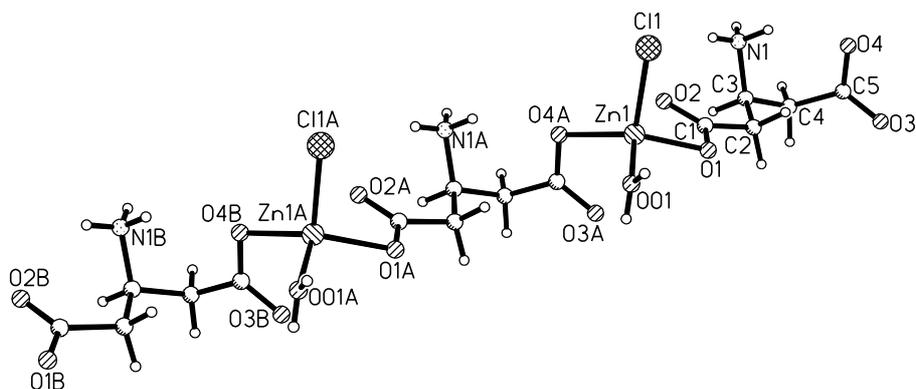
### 2.1.2 Kristallstruktur des Zink- $\beta$ -hydrogenylglutamat-chlorid Monohydrats

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit (Abb. D-8) besteht aus einem Zinkion, das von einem Chloridion, einem Wassermolekül und einem Carboxylat-Sauerstoffatom des  $\beta$ -Hydrogenylglutamat-Anions in dessen *gauche*-Konformation [C1-C2-C3-C4  $-172.9(2)$ , C2-C3-C4-C5  $-56.6(3)^\circ$ ] komplexiert wird.



**Abb. D-8:** Asymmetrische Einheit in  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$  (ORTEP-Zeichnung).

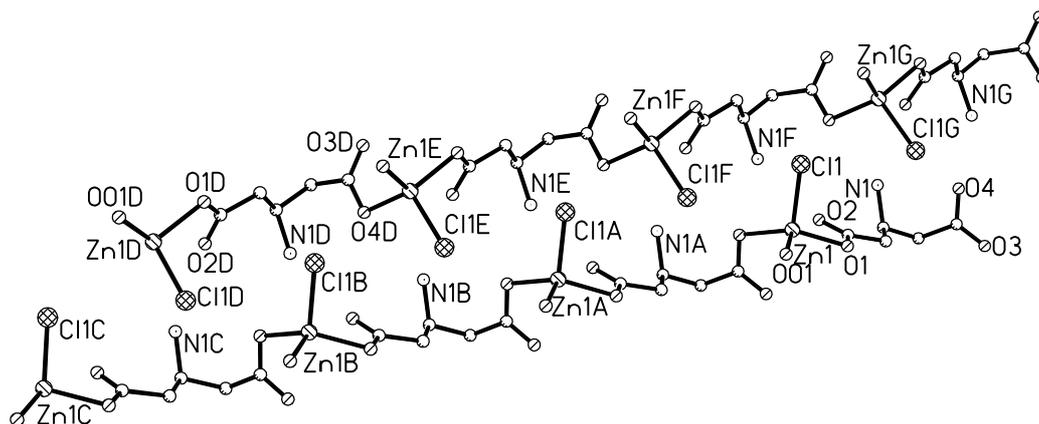
Durch Wechselwirkungen mit benachbarten Formeleinheiten ergänzen die Zinkionen ihre Koordinationssphäre unter Ausbildung einer eindimensionalen Kettenstruktur (Abb. D-9). Die Abstände des Zinkions von den beiden Carboxylat-Sauerstoffatomen und dem Wassermolekül sind mit 1.997(2) bis 2.009(2) Å nahezu identisch; das größere Chloridion geht mit dem Zinkion eine Bindung der Länge 2.274(1) Å ein.



**Abb. D-9:** Polymerketten im Kristall des  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ .

Mit einer Ausnahme liegen die O-Zn-O- und O-Zn-Cl-Bindungswinkel in dem für tetraedrische Koordination zu erwartenden Bereich von 101.14(8) bis 107.31(6)°; lediglich der Cl1-Zn1-O4A-Winkel weicht mit 130.70(9)° sehr stark vom tetraedrischen Standard

ab. Diese Beobachtung ist vermutlich auf die schwache Koordination des Zinkions durch zwei weitere Carboxylat-Sauerstoffatome in einem größeren Abstand (Zn1-O2 2.591, Zn1-O3A 2.538 Å) zurückzuführen, die eine Aufweitung der ursprünglich tetraedrischen Koordinationssphäre bedingt.



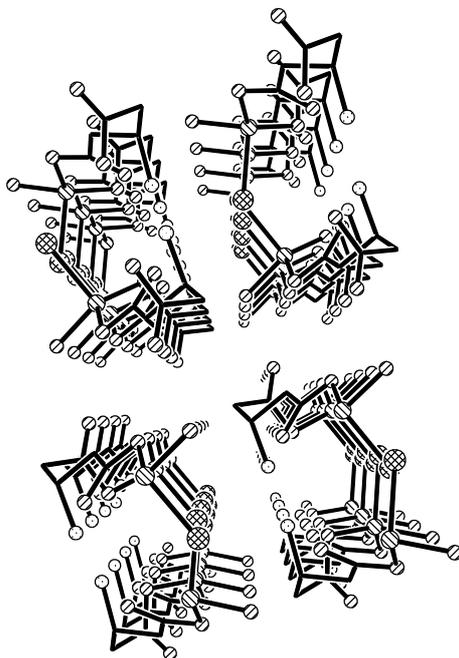
**Abb. D-10:** Aufsicht auf ein Paar der Polymerstränge in  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ .

Die Polymerstränge aggregieren paarweise (Abb. D-10) über Wasserstoffbrücken (Tab. D-3), die sowohl die interne Anordnung der Komponenten innerhalb der Kette als auch die Lage benachbarter Ketten zueinander determinieren (Abb. D-11).

**Tab. D-3:** Wasserstoffbrücken in  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ .

D-H····A	d(D-H) [Å]	d(H····A) [Å]	d(D····A) [Å]	<(DHA) [°]
N1-H1-C11*	0.87(5)	2.40(5)	3.242(5)	163(4)
N1-H2-C11*	0.91(4)	2.74(4)	3.468(3)	137(3)
N1-H3-O4*	0.83(4)	2.54(4)	3.193(4)	136(3)
O01-H01-O2*	0.81(6)	1.99(6)	2.771(3)	160(5)
O01-H02-O3*	0.83(5)	1.80(5)	2.638(3)	179(5)

\*: Symmetrieezeugt.



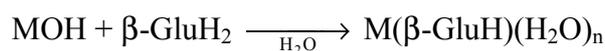
**Abb. D-11:** Ausschnitt aus der kristallinen Phase von  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ . Die Lage der Paare von Polymersträngen ist über nicht-gezeichnete Wasserstoffbrücken festgelegt.

$\text{Zn}(\alpha\text{-AspH})\text{Cl}$  bildet im Gegensatz zu  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$  eine Schichtstruktur, da das Metallion im  $\alpha$ -Aspartat neben dem Chloridion durch die Carboxylat-Sauerstoffatome *dreier* verschiedener Liganden koordiniert wird. Im  $\beta$ -Glutamat dagegen tritt ein Wassermolekül in die Koordinationssphäre des Zinkions ein, so daß nur zwei Anionen unter eindimensionaler *koordinativer Polymerisation* wirksam werden.

Das System  $\text{Zn}^{2+}/\beta\text{-GluH}^-$  kann also in Abhängigkeit von zusätzlich anwesenden Chloridionen zur Darstellung ein- und zweidimensionaler Polymerstrukturen genutzt werden. Im Sinne des Konzepts von *Robson* (Kap. C.6) ist die Polymerstruktur dabei durch das Verhältnis der Konnektivitäten von Metall und Ligand bestimmt. Der organische Ligand liegt in beiden Zink-Komplexen in der *gauche*-Konformation vor.

## 2.2 Alkalimetalle

Die Alkali- $\beta$ -hydrogenylglutamate können durch direkte Neutralisation der freien  $\beta$ -Glutaminsäure mit den entsprechenden Alkalihydroxiden in wässriger Lösung dargestellt werden:



**X**

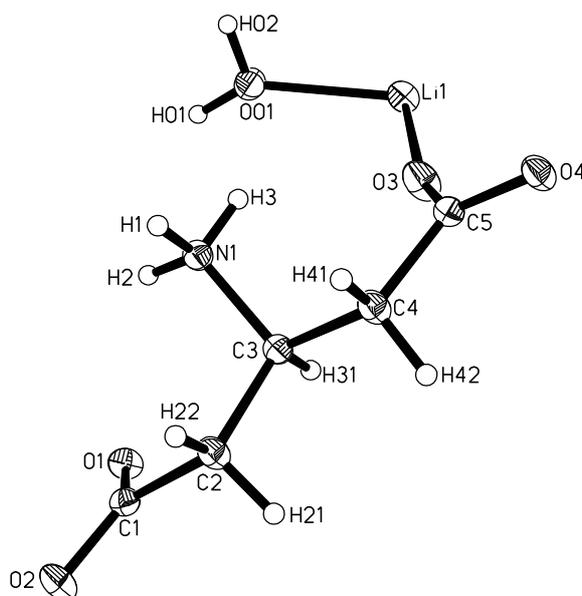
M = Li,	X = <b>9</b> ,	n = 1
M = Na,	X = <b>10</b> ,	n = 0
M = K,	X = <b>11</b> ,	n = 0.5
M = Rb,	X = <b>12</b> ,	n = 2
M = Cs,	X = <b>13</b> ,	n = 1

Die so erhaltenen fünf Verbindungen sind sehr gut wasserlöslich und können nur aus konzentrierten Lösungen als Feststoffe gewonnen werden. Bislang war die Zucht von Einkristallen nur im Falle des Lithiumsalzes möglich; die anderen Produkte fielen aus konzentrierten und (gegebenenfalls) mit Methanol überschichteten wässrigen Lösungen nur als mikrokristalline Niederschläge an. Die Kristalle des Lithium- $\beta$ -hydrogenylglutamat Monohydrats sind unter atmosphärischen Bedingungen stabil.

### 2.2.1 Kristallstruktur des Lithium- $\beta$ -hydrogenylglutamats

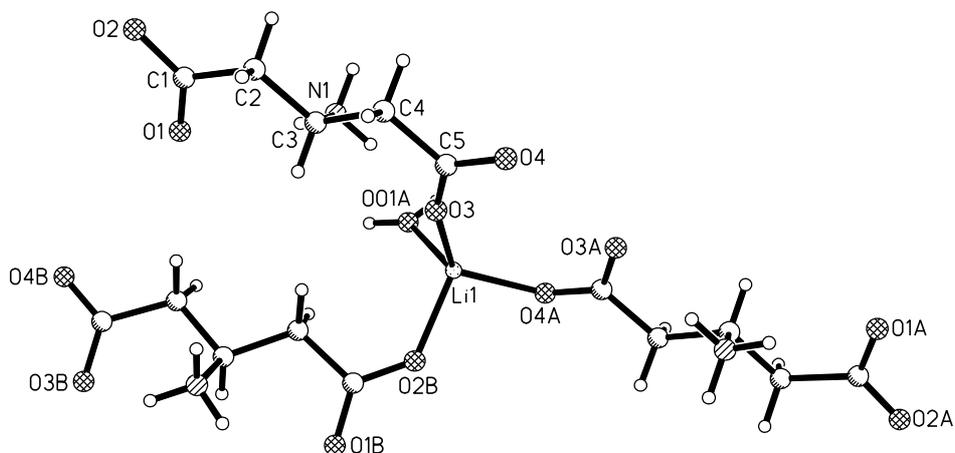
Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit (Abb. D-12) enthält ein Lithiumion, das von einem Carboxylat-Sauerstoffatom des organischen Liganden in dessen *all-*

*trans*-Konformation [ $C1-C2-C3-C4$   $-177.27(9)$ ,  $C2-C3-C4-C5$   $175.30(9)^\circ$ ] und dem Wassermolekül koordiniert wird.



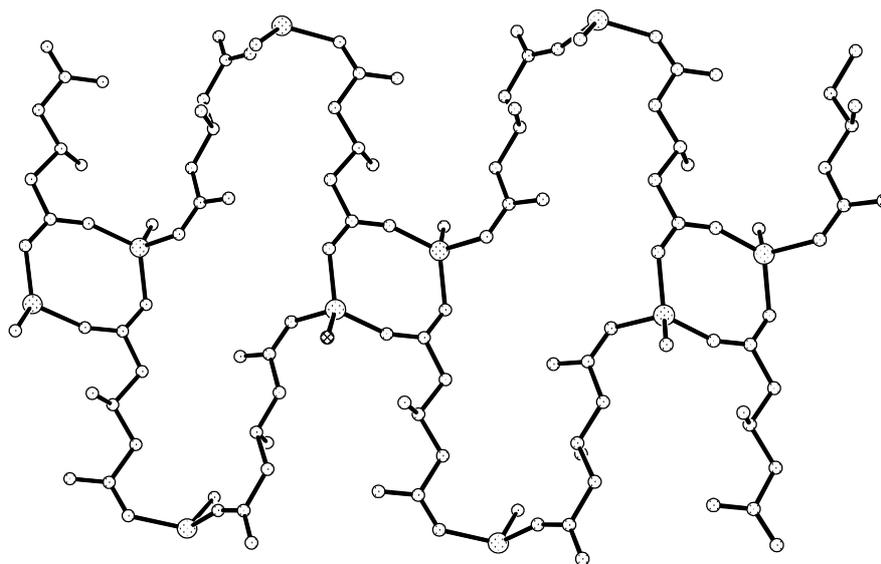
**Abb. D-12:** Asymmetrische Einheit in  $\text{Li}(\beta\text{-GluH})(\text{H}_2\text{O})$  (ORTEP-Zeichnung).

Die verbleibenden Plätze in der tetraedrischen Koordinationssphäre werden von den Sauerstoffatomen zweier weiterer  $\beta$ -Hydroxyglutamat-Liganden besetzt (Abb. D-13). Mit Ausnahme des Sauerstoffatoms O1 sind alle Carboxylat-Sauerstoffatome der organischen Liganden an der Komplexierung der Metallionen beteiligt. Dementsprechend befindet sich eine Carboxylatgruppe (O3-C5-O4) in einer verbrückenden Position zwischen zwei Lithiumionen, während die andere Carboxylatgruppe monodentat an ein Lithiumion koordiniert ist. Diese Art der Komplexierung resultiert in der Bildung von achtgliedrigen  $(\text{LiCO}_2)_2$ - und 32-gliedrigen  $[\text{Li}(\beta\text{-GluH})]_4$ -Ringen (Abb. D-14).



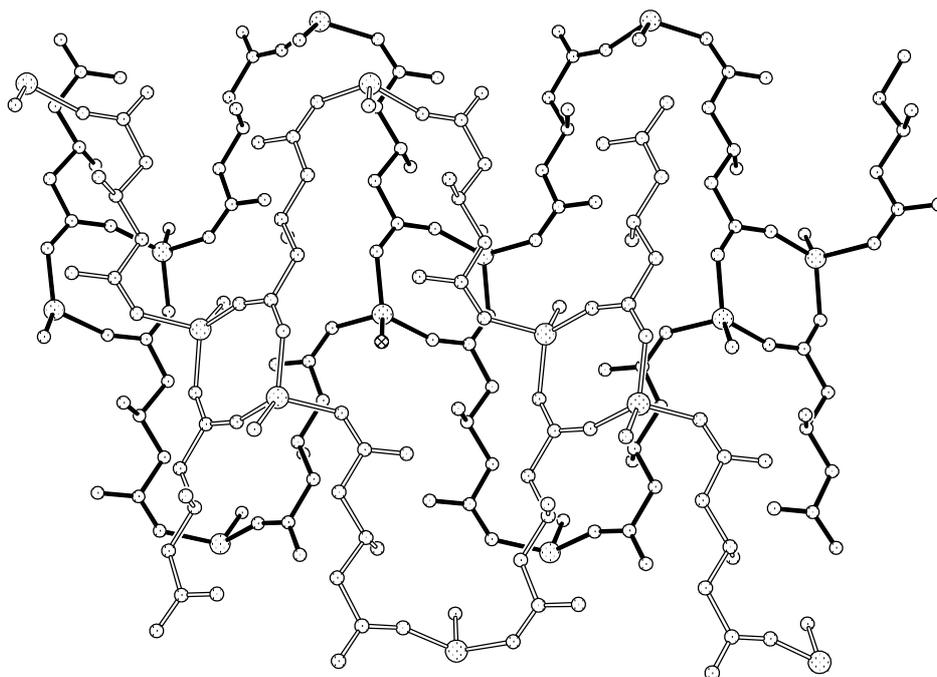
**Abb. D-13:** Koordinationssphäre der Lithiumionen in  $\text{Li}(\beta\text{-GluH})(\text{H}_2\text{O})$ .

Die Zn-O-Bindungslängen zu den Carboxylat-Sauerstoffatomen im Bereich von 1.890(2) bis 1.946(2) Å sind nur geringfügig kleiner als die zum Sauerstoffatom des Wassermoleküls [1.987(2) Å]. Demgegenüber sind bei den O-Zn-O-Winkeln von 101.1(1) bis 122.0(1)° signifikante Abweichungen vom tetraedrischen Standard zu beobachten. Die Lithiumionen eines 32-gliedrigen Ringes spannen ein Parallelogramm mit Li-Li-Abständen von 8.955 und 9.546 Å und Winkeln von 51.1 und 128.9° auf.



**Abb. D-14:** Aufsicht auf eine Schicht in  $\text{Li}(\beta\text{-GluH})(\text{H}_2\text{O})$ .

Die gebildeten Schichten sind versetzt gestapelt, vermutlich weil so auch im Li( $\beta$ -GluH) ein Netzwerk starker Wasserstoffbrücken ausgebildet werden kann (Abb. D-15, Tab. D-4). Andererseits verbietet sich dadurch ein freier Porendurchgang senkrecht zum Schichtstapel.



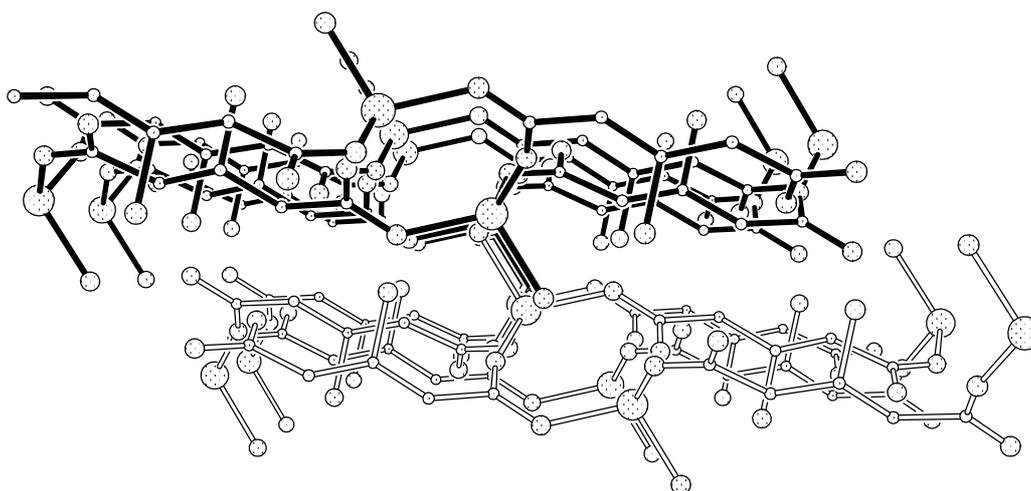
**Abb. D-15:** Aufsicht auf zwei benachbarte Schichten in Li( $\beta$ -GluH)(H<sub>2</sub>O). Die Atome der oberen Schicht sind über helle Linien verbunden.

**Tab. D-4:** Wasserstoffbrücken in Li( $\beta$ -GluH)(H<sub>2</sub>O).

D-H····A	d(D-H) [Å]	d(H····A) [Å]	d(D····A) [Å]	<(DHA) [°]
N1-H1-O4*	0.95(2)	1.84(2)	2.789(2)	177(2)
N1-H2-O1*	0.91(2)	1.99(2)	2.844(1)	155(2)
N1-H3-O01	0.91(2)	2.35(2)	3.148(1)	146(1)
O01-H01-O2*	0.92(2)	1.86(2)	2.774(1)	176(2)
O01-H02-O1*	0.86(2)	1.93(2)	2.782(1)	172(2)

\*: Symmetrieezeugt.

Die Zinkionen einer Schicht liegen nicht in einer Ebene, da die achtgliedrigen gegenüber den 32-gliedrigen Ringen geneigt sind, wie es insbesondere die Projektion zwei benachbarter Schichten verdeutlicht (Abb. D-16).

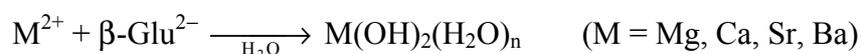


**Abb. D-16:** Projektion zweier benachbarter Schichten in  $\text{Li}(\beta\text{-GluH})(\text{H}_2\text{O})$ .

Den kristallinen Phasen der Lithium(hydrogen)glutamate mit den  $\alpha$ - und  $\beta$ -isomeren Anionen (Kap. D.1.1) ist die Bildung gewellter Schichten mit gegeneinander geneigten Ringen verschiedener Größe gemeinsam. Während aber diese Schichten im  $\text{Li}(\alpha\text{-GluH})$  so gestapelt sind, daß ein ausgedehntes Tunnelsystem entsteht, werden benachbarte Schichten im  $\text{Li}(\beta\text{-GluH})(\text{H}_2\text{O})$  gegeneinander so versetzt, daß nur die kleinen  $(\text{LiCO}_2)_2$ -Poren Röhren bilden. Die Ammoniumbiscarboxylat-Anionen liegen in den Lithium- $\alpha/\beta$ -hydrogenlglutamaten in der *gauche*- bzw. *all-trans*-Konformation vor. Auch im Fall des  $\text{Li}(\beta\text{-GluH})(\text{H}_2\text{O})$  konnte durch Umsetzung der Verbindung mit Lithiumchlorid kein ternäres Salz der Zusammensetzung  $[\text{Li}_2(\beta\text{-GluH})]\text{Cl}$  kristallisiert werden. Vielmehr fielen die beiden Komponenten separat aus den wässrigen Lösungen aus.

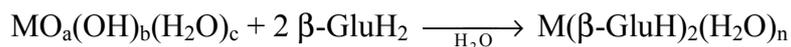
### 2.3 Erdalkalimetalle

In Analogie zu den Verhältnissen bei den zweiwertigen 3d-Metallen ist auch das Koordinationsverhalten der Erdalkalimetalle gegenüber den Anionen der  $\beta$ -Glutaminsäure deutlich von den Charakteristika der  $\alpha$ -Aspartate und  $\alpha$ -Glutamate abgesetzt. Aus wässrigen Lösungen der Erdalkalimetallchloride fallen auf Zusatz von Dinatrium- $\beta$ -glutamat nach wenigen Minuten die schwerlöslichen Erdalkalihydroxide aus:



Eine wässrige Dialkali- $\beta$ -glutamat-Lösung hat einen pH-Wert von 12 (Kap. C.3.1). Die so gegebene  $[\text{OH}]^-$ -Konzentration genügt zur Ausfällung der Hydroxide, wenn keine Komplexbildung des Metallkations dessen verfügbare Konzentration stark absenkt. Im Fall des  $\beta$ -Glutamat-Dianions ist die von den  $\alpha$ -Aminobiscarboxylaten abweichende Abstufung der Komplexstabilitäten auf die verminderte Chelatisierungsfähigkeit des ersteren zurückzuführen: Bei *N,O*- bzw. *O,O*-Chelatisierung entstünden sechs- bzw. achtegliedrige Ringe, die aufgrund der hohen *Pitzer*-Spannung energetisch weniger günstig sind.

Dagegen entstehen aus Erdalkalimetall-oxiden oder -hydroxiden und  $\beta$ -Glutaminsäure im Molverhältnis 1:2 stabile, wasserlösliche Verbindungen, in denen das  $[\beta\text{-GluH}]^-$ -Anion vorliegt.



**X**

M = Ca,	a = 1, b = 0, c = 0,	X = <b>14</b> ,	n = 2
M = Sr,	a = 0, b = 2, c = 8,	X = <b>15</b> ,	n = 3
M = Ba,	a = 0, b = 2, c = 8,	X = <b>16</b> ,	n = 2

Durch Entfernen des Wassers im Vakuum können die Verbindungen quantitativ isoliert werden. Kristallzucht-Versuche aus wässrigen Lösungen und organischen Lösungsmitteln führten auch nach Überschichten der Ansätze mit Methanol oder THF bislang nicht zu den gewünschten Einkristallen.

Insgesamt erweisen sich die Anionen der  $\beta$ -Glutaminsäure gegenüber den eingesetzten biorelevanten Metallionen als deutlich schwächere Liganden als die der  $\alpha$ -Asparagin- und  $\alpha$ -Glutaminsäure. Die Bedeutung der beiden  $\alpha$ -Aminobiscarbonsäuren für die Metallkomplexierung und Biomineralisation ist also nicht nur auf die Kombination geeigneter funktioneller Gruppen, sondern durchaus auch auf die Position der Aminogruppe relativ zu den Carboxylateinheiten gegründet.

### 3. Metall-Anthranilate

Die Komplexchemie der Anthranilsäure, der einfachsten aromatischen  $\beta$ -Aminosäure, ist bisher nur sporadisch untersucht worden (Kap. C.4). Durch Einbeziehung der Alkalimetalle und des zweiwertigen Mangans sollte das Koordinationsvermögen des Liganden auf weitere biologisch wichtige Metalle ausgedehnt werden. Besonderes Interesse galt dabei der Frage, inwiefern der starre Ligand eine *N,O*-Chelatisierung der Metalle begünstigt. Diese Problematik wurde später auch beim einwertigen Thallium weiter verfolgt.

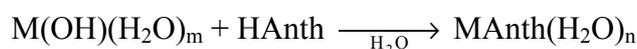
Die Darstellung des Mangan(II)-(bis)anthranilats durch Auflösen von Mangan(II)-oxid in einer wässrigen Anthranilsäure-Lösung gelingt nicht. Demgegenüber reagiert aber Mangan(II)-chlorid mit Natriumanthranilat in wässriger Lösung problemlos zu dem gewünschten Produkt.



17

Mangan(II)-(bis)anthranilat fällt beim Zusammengeben von Lösungen der beiden Edukte quantitativ als farbloses Präzipitat aus. Die Elementaranalyse bestätigt das Vorliegen des in Wasser und gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslichen Produkts als Anhydrat. Auch über Diffusionsansätze konnte das Produkt bislang nicht makrokristallin erhalten werden. Mangan(II)-(bis)anthranilat ist vermutlich isostrukturell zu Kupfer(II)- und Zink-(bis)anthranilat (Kap. C.4), die ebenfalls unlösliche Anhydrate bilden.

Die Darstellung der Alkalianthranilate ist über die direkte Neutralisation der Anthranilsäure durch Alkalihydroxide möglich:

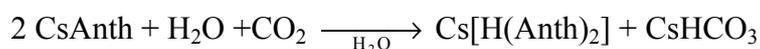


**X**

M = Li,	m = 0,	X = <b>18</b> ,	n = 0.5
M = Na,	m = 0,	X = <b>19</b> ,	n = 0.5
M = K,	m = 0,	X = <b>20</b> ,	n = 1
M = Rb,	m = 0,	X = <b>21</b> ,	n = 1
M = Cs,	m = 1,	X = <b>23</b> ,	n = 0

Mit Ausnahme des Cäsium-Salzes **23** konnten in allen Fällen Einkristalle aus wässrigen Lösungen unter atmosphärischen Bedingungen gezüchtet werden. Die Produkte sind mit dem angegebenen Hydratgehalt an Luft stabil und nicht hygroskopisch, aber trotzdem leicht in Wasser löslich.

Bei den länger dauernden Kristallisations-Versuchen im Fall der Cäsium-Verbindung kam es zur Absorption von Kohlendioxid (aus der Luft) in der alkalischen Lösung, so daß sich aus dem gepufferten System kristallines Cäsium(hydrogendianthranilat) neben kristallinem Cäsiumhydrogencarbonat abschied.



**22**

Cäsiumanthranilat **23** selbst konnte nur unter Stickstoffatmosphäre (zum Ausschluß von Kohlendioxid) als Anhydrat in Form eines mikrokristallinen Niederschlags erhalten werden.

Die Kristalldaten des Cäsiumhydrogencarbonats sind bereits publiziert worden.<sup>[188-189]</sup> Da aber die Strukturdaten bislang in Bezug auf die Koordination der Cäsiumionen nicht weiter untersucht wurden, ist die Beschreibung der Kristallstruktur dieser Referenzsubstanz in die Diskussion der Alkalianthranilate mit einbezogen worden.

### 3.1 Kristallstruktur des Lithiumanthranilats

Lithiumanthranilat kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 4 Formeleinheiten und zwei Wassermolekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige Li(Anth)-Komponenten und ein Wassermolekül. Die ausschließlich aus Sauerstoffatomen bestehenden Koordinationssphären der beiden Lithiumionen weisen große Unterschiede auf: Das fünffach koordinierte Li1 wird von einer Carboxylatgruppe symmetrisch chelatisiert (Li1-O11A 2.207(3), Li1-O12A 2.266(3) Å) und von drei weiteren Carboxylat-Sauerstoffatomen monodental koordiniert [Li1-O12 1.976(3), Li1-O21A 1.900(3), Li1-O22 1.966(3) Å] (Abb. D-17).

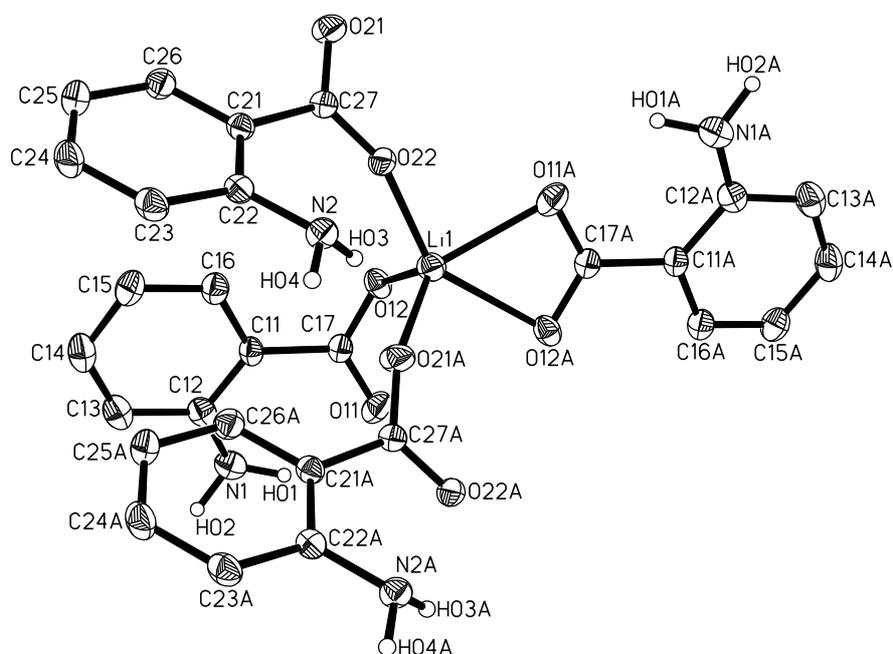
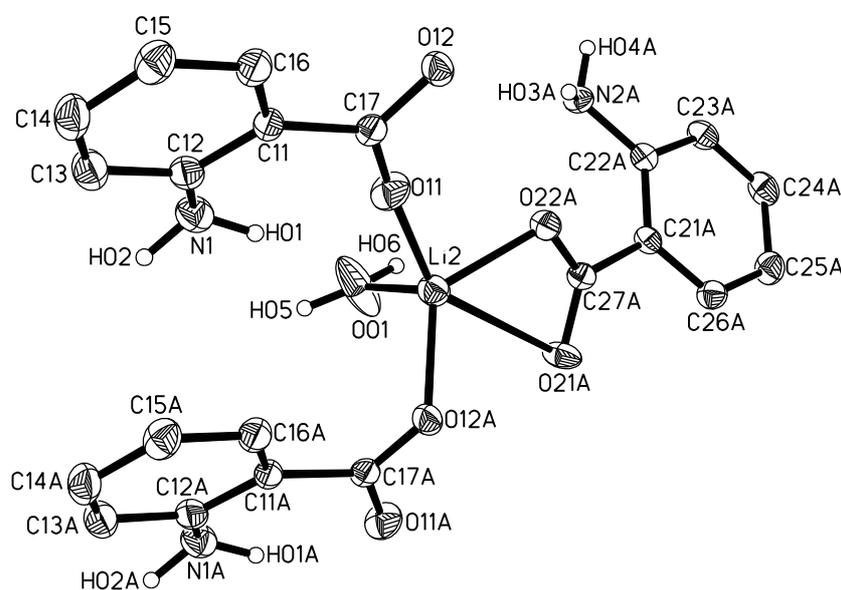


Abb. D-17: Koordinationssphäre des Li1 in Li(Anth)(H<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub> (ORTEP-Zeichnung).

Li2 wird nur vierfach von Carboxylat-Sauerstoffatomen koordiniert, beherbergt aber zusätzlich ein Wassermolekül in der Koordinationssphäre [Li2-O01 1.924(3) Å] (Abb. D-18). Auch gegenüber Li2 wirkt eine Carboxylatgruppe chelatisierend, wobei die Asymmetrie aber stärker ausgeprägt ist [Li2-O21A 2.673(3), Li2-O22A 1.994(3) Å]. Zwei weitere Liganden koordinieren monodental an Li2 [Li2-O11 1.936(3), Li2-O12A 1.954(3) Å]. Die Lithium-Sauerstoff-Bindungslängen erstrecken sich somit über den sehr großen Bereich von 1.900(3) bis 2.673(3) Å. Abstände über 2.00 Å sind auf sterische Restriktionen der Chelatisierung durch den starren Liganden zurückzuführen.

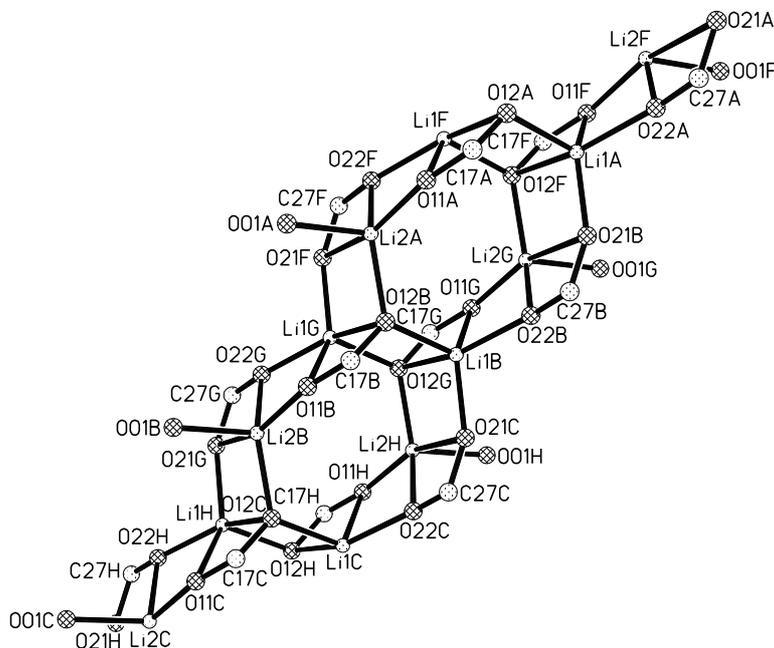


**Abb. D-18:** Koordinationssphäre des Li2 in Li(Anth)(H<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub> (ORTEP-Zeichnung).

Alle Sauerstoffatome befinden sich in verbrückenden Positionen zwischen Lithiumionen, so daß sich in der kristallinen Phase zehn LiCO<sub>2</sub>- und Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierringe zu flächenverknüpften Schlaufen zusammenlagern (Abb. D-19).

Die aus planaren Vierringen (Innenwinkelsummen 355.7-360°) gebildeten Schlaufen sind inversionssymmetrisch mit einem Symmetriezentrum im Mittelpunkt des Hohlraums. Die Aminogruppen und die Wassermoleküle sind von der Oberfläche der Schlaufen abgewandt (Abb. D-20) und stabilisieren die kristalline Phase durch die

Bildung von Wasserstoffbrücken (Tab. D-5). *p-p*-Stacking der Benzolringe ist nicht zu beobachten.



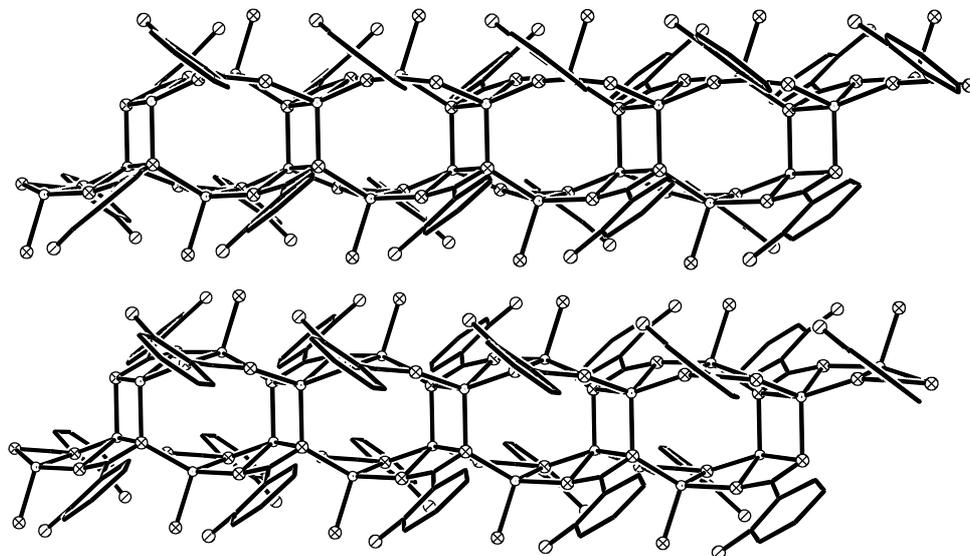
**Abb. D-19:** Bildung von Schlaufen in  $\text{Li}(\text{Anth})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ . Die  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ -Gruppen sind nicht eingezeichnet.

Die Lithiumionen zeigen eine deutliche Präferenz für die Sauerstoff-Donoren, so daß keine *N,O*-Chelatisierung erfolgt. Die ungewöhnliche Pentakoordination der sonst in der Regel tetraedrisch komplexierten Lithiumionen und die gute Wasserlöslichkeit des Salzes weisen die Wechselwirkungen als elektrostatisch aus.

**Tab. D-5:** Wasserstoffbrücken in  $\text{LiAnth}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$

D-H·····A	d(D-H) [Å]	d(H·····A) [Å]	d(D·····A) [Å]	$\angle(\text{DHA})$ [°]
N2-H03-O21*	0.92(2)	2.13(2)	2.989(2)	156(2)
N2-H04-N1*	0.90(2)	2.34(2)	3.198(2)	160(2)
O01-H05-N2*	0.92(1)	1.85(1)	2.763(2)	173(3)
O01-H06-O01	0.92(1)	2.05(6)	2.846(3)	144(9)

\*: Symmetrieerzeugt.



**Abb. D-20:** Aggregation der Stränge in  $\text{Li}(\text{Anth})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ .

### 3.2 Kristallstruktur des Natriumanthranilats

Natriumanthranilat kristallisiert in der monoklinen azentrischen Raumgruppe  $Pc$  mit vier Formeleinheiten und zwei Wassermolekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält zwei NaAnth-Einheiten und ein Wassermolekül. Die Metallionen Na1 und Na2 sind sechs- bzw. siebenfach koordiniert und weisen, wie zuvor schon die Lithiumionen, unregelmäßige Koordinationsgeometrien auf (Abb. D-21, Abb. D-22).

Beiden Natriumionen ist die  $N,O$ -Chelatisierung gemeinsam [Na1-N2 2.666(1), Na1-O22 2.566(1); Na2-N1 2.782(1), Na2-O12 2.686(1) Å]. Na1 wird zusätzlich von einem Wassermolekül [Na1-O01 2.417(1) Å] und den Sauerstoffatomen dreier Anthranilat-Anionen [Na1-O12 2.401(1), Na1-O22A 2.489(1), Na1-O21B 2.346(1) Å] monodental komplexiert. Auch Na2 beherbergt ein Wassermolekül in seiner Koordinationssphäre [Na2-O01A 2.511(1) Å]; die Wassermoleküle befinden sich dementsprechend in einer verbrückenden Position zwischen den Metallzentren. Neben zwei monodental

komplexierenden Liganden [Na2-O12A 2.468(1), Na2-O11B 2.284(1) Å] ist außerdem eine unsymmetrische *O,O*-Chelatisierung des Natriumions [Na2-O21 2.895(1), Na2-O22 2.382(1) Å] zu beobachten, deren Geometrie die Einordnung von O21 in die Koordinationssphäre von Na2 noch rechtfertigt. O11 ist demgegenüber von Na1 noch weiter entfernt [3.035(2) Å].

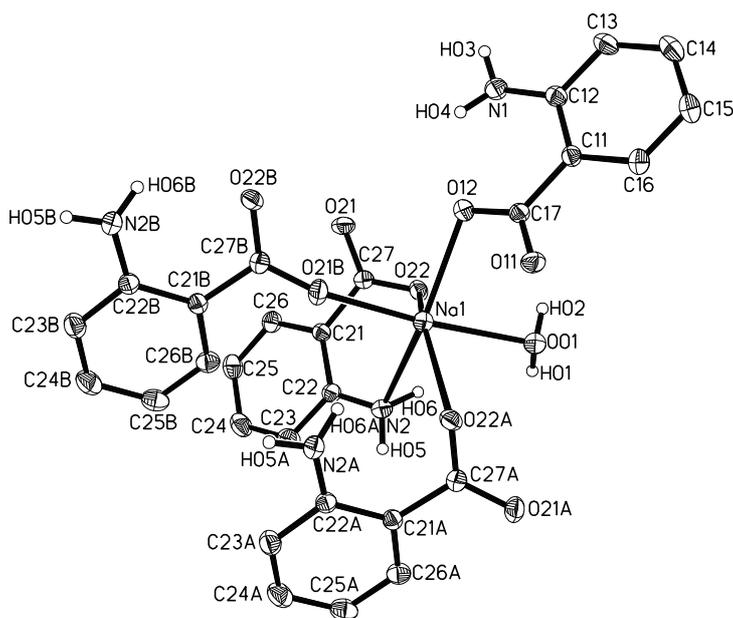


Abb. D-21: Koordinationssphäre des Na1 in Na(Anth)(H<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub> (ORTEP-Zeichnung).

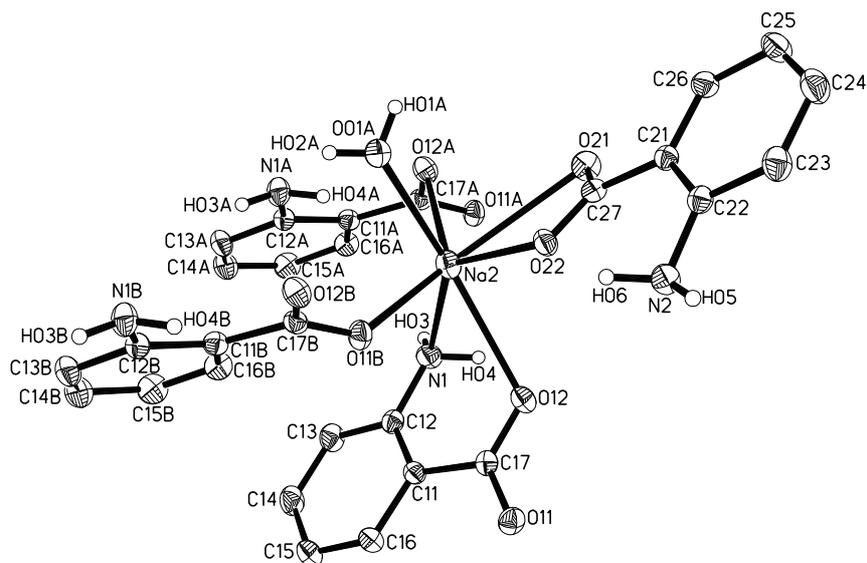
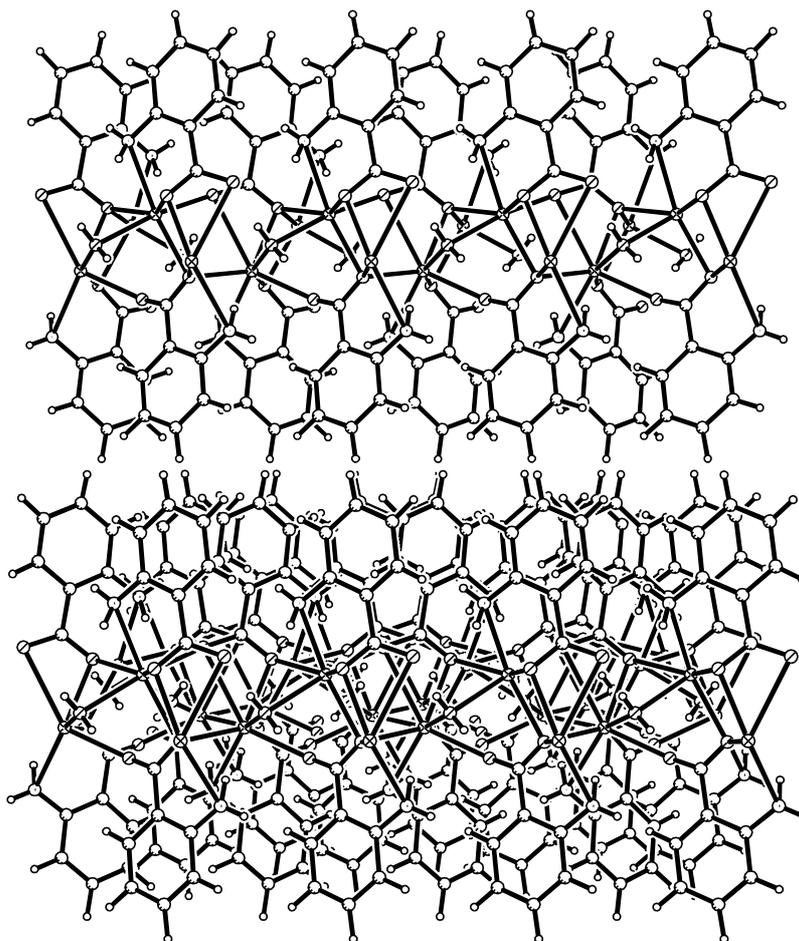


Abb. D-22: Koordinationssphäre des Na2 in Na(Anth)(H<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub> (ORTEP-Zeichnung).

Neben dem Wassermolekül verbrücken auch die Sauerstoffatome O12 und O22 die Metallionen. Als Konsequenz der Chelatisierung liegen die Na-O-Abstände in einem weiten Rahmen von 2.401(1) bis 2.895(1) Å. Die Bindungslängen zu den Stickstoffatomen bewegen sich mit 2.661(1) und 2.782(1) Å in der gleichen Größenordnung.

Bedingt durch die  $\mu^2$ -Konnektivität einzelner Sauerstoffatome (O01, O12, O22) und die Amphiphilie des organischen Liganden werden in der kristallinen Phase Doppelschichten gebildet (Abb. D-23). Die Anthranilat-Anionen sind dabei so angeordnet, daß deren Anilin- und Benzoatgruppen in Richtung der hydrophilen Natriumionen und Wassermoleküle weisen. Aufgrund *hydrophober Wechselwirkungen* befinden sich die Benzolringe ober- und unterhalb der polaren Kernschichten und versiegeln diese durch unpolare Oberflächen.



**Abb. D-23:** Doppelschichten in Na(Anth)(H<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub>.

Die Doppelschichten werden intern durch Wasserstoffbrücken über die Wassermoleküle und Aminogruppen stabilisiert (Tab. D-6). Zwischen den Benzolringen ist kein signifikantes *p-p-stacking* zu erkennen.

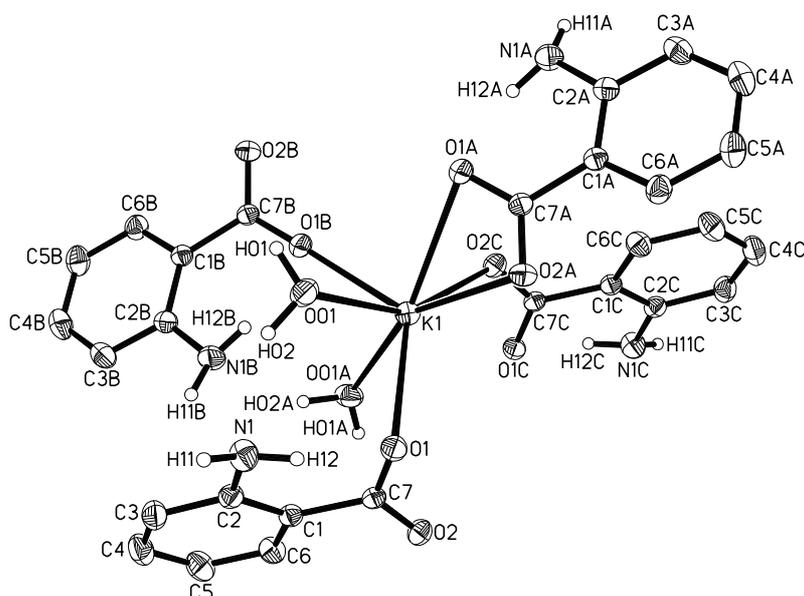
**Tab. D-6:** Wasserstoffbrücken in NaAnth(H<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub>.

D-H····A	d(D-H) [Å]	d(H····A) [Å]	d(D····A) [Å]	<(DHA) [°]
N1-H04-O01*	0.92(2)	2.44(2)	3.178(2)	138(2)
N2-H06-O21*	0.90(3)	2.44(3)	3.192(2)	141(2)
O01-H01-O21*	0.82(3)	1.98(3)	2.792(2)	169(3)
O01-H02-O11*	0.81(4)	1.98(4)	2.783(2)	171(3)

\*: Symmetrieerzeugt.

### 3.3 Kristallstruktur des Kaliumanthranilats

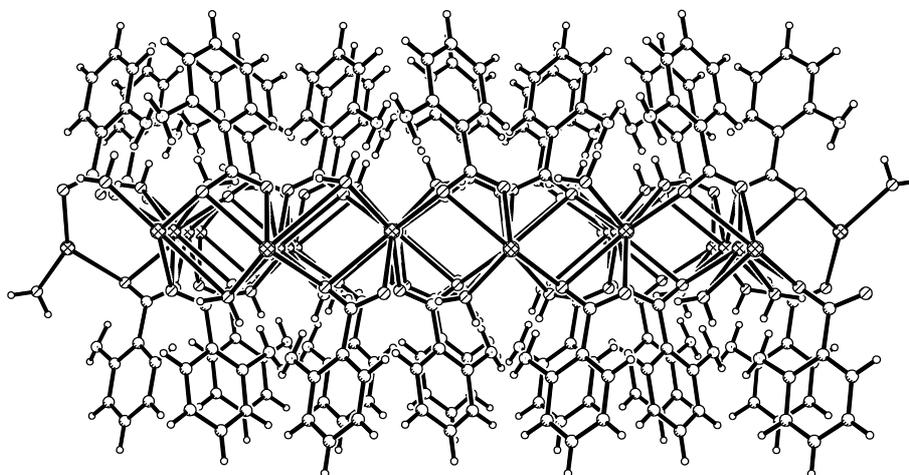
Kaliumanthranilat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten und vier Wassermolekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Kaliumion, einem Anthranilat-Anion und einem Wassermolekül. Durch Wechselwirkungen mit benachbarten organischen Liganden ergänzt das insgesamt siebenfach koordinierte Kaliumion seine nur aus Sauerstoffatomen bestehende Koordinationssphäre (Abb. D-24). Neben einem asymmetrisch *O,O*-chelatisierenden Anion [K-O1A 2.904(1), K-O2A 2.755(1) Å] sind drei weitere Anionen monodental [K-O1 2.896(1), K-O1B 2.713(1), K-O2C 2.689(1) Å] an die Kaliumionen gebunden, sowie zwei Wassermoleküle [K-O01 2.755(1), K-O01A 2.876(1) Å]. Alle Sauerstoffatome nehmen somit verbrückende Positionen ein.



**Abb. D-24:** Koordination der Kaliumionen in kristallinem K(Anth)(H<sub>2</sub>O) (ORTEP-Zeichnung).

Die verbrückende Position der Sauerstoffatome und die Amphiphilie des organischen Liganden führen auch beim Kaliumanthranilat zur Stapelung von Einheiten mit polaren Mittelschichten und hydrophoben Oberflächen (Abb. D-25). Im Aufbau der polaren Kernschicht bestehen aber große Unterschiede zwischen der Kalium- und Natrium-Verbindung: Während im Kaliumanthranilat achtgliedrige inversionssymmetrische (KCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Ringe vorherrschen, liegen im Fall des Natriumanthranilats im gleitspiegelsymmetrischen Translationsgitter viergliedrige Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ringe neben Sechsringen aus der *N,O*-Chelatisierung vor.

Die nicht an der Komplexierung der Kaliumionen beteiligten Stickstoffatome sind dem polaren Kern zugewandt (Abb. D-25) und werden in dieser Position durch eine vom Wassermolekül ausgehende Wasserstoffbrücke fixiert [H02····N1 3.002(2) Å, O01-H02-N1 150(2)°]. Das zweite Proton des Wassermoleküls ist an eines der Carboxylat-Sauerstoffatome koordiniert [H01····O2 1.83(3) Å, O01-H01-O2 163(2)°]. Zwischen den Benzolringen in den hydrophoben Oberflächen ist auch im Fall des Kaliumanthranilats kein *p-p-stacking* zu beobachten.



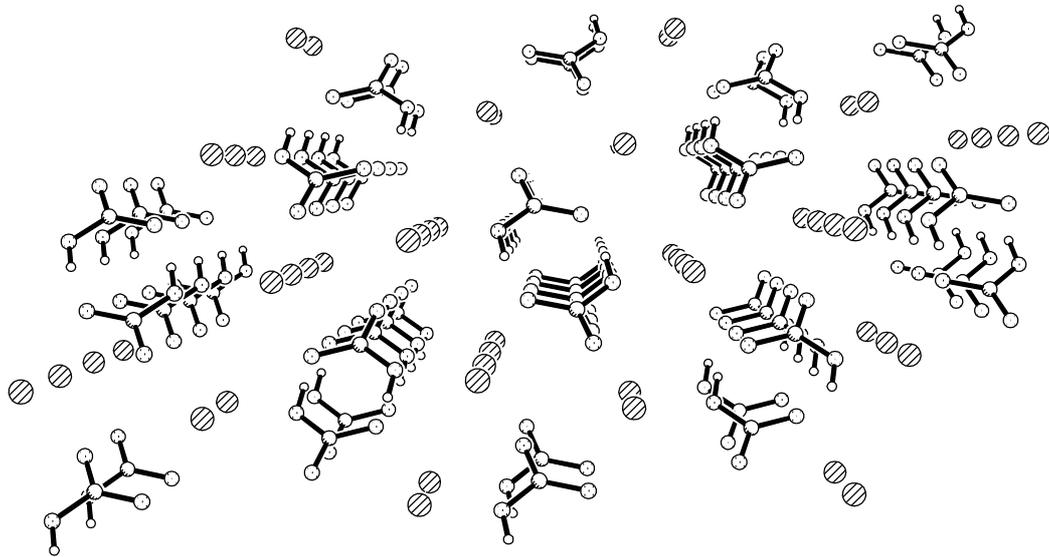
**Abb. D-25:** Kristalline Phase des  $K(\text{Anth})(\text{H}_2\text{O})$ .

### 3.4 Kristallstruktur des Cäsiumhydrogencarbonats

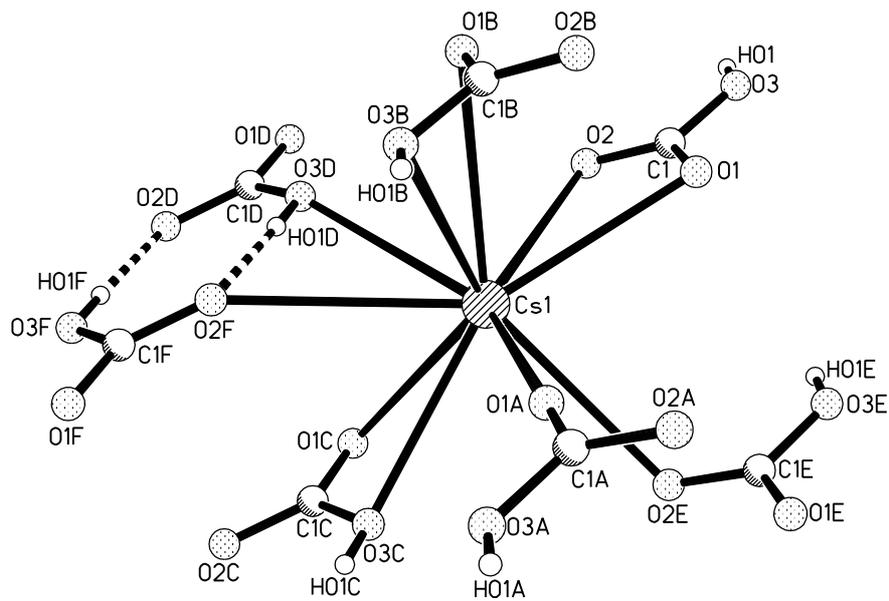
Als einfaches „Hydroxycarboxylat“ eines schweren Alkalimetalls sollte  $[\text{CsHCO}_3]$  als Modell für die bevorzugte Anordnung dieser Anionen um die Cäsium-Kationen dienen. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Cäsiumion und ein Hydrogencarbonat-Anion. Im Kristallverbund (Abb. D-26) befinden sich inversionssymmetrische Dimere der Hydrogencarbonat-Anionen im Zentrum der durch die Cäsiumionen umrissenen Sechsecke. Die Dimerisierung der Anionen erfolgt über Wasserstoffbrücken [ $\text{O3-H01}$  0.89(5),  $\text{H01}\cdots\text{O2}$  1.70(5) Å,  $\text{O3-H01-O2}$  169(12)°].

Das zehnfach koordinierte Cäsiumion (Abb. D-27) wird von drei Hydrogencarbonat-Anionen *O,O*-chelatisiert ( $\text{O1/O2}$ ,  $\text{O1B/O3B}$ ,  $\text{O1C/O3C}$ ). Außerdem koordinieren vier Liganden monodental an die Metallionen ( $\text{O1A}$ ,  $\text{O2E}$ ,  $\text{O2F}$ ,  $\text{O3D}$ ). Die Cs-O-Abstände erstrecken sich über den weiten Bereich von 3.061 bis 3.482 Å. Die Winkel O-Cs-O sind bei Chelatisierung sehr klein [41.83(7)° für  $\text{O1-Cs-O2}$ ], weisen aber in den übrigen

Fällen keine Besonderheiten auf. Die Koordinationsgeometrie der Cäsiumionen zeigt keine Regelmäßigkeiten und ist keinem der Standardpolyeder (Würfel, Antiprisma, Dodekaeder) angenähert.



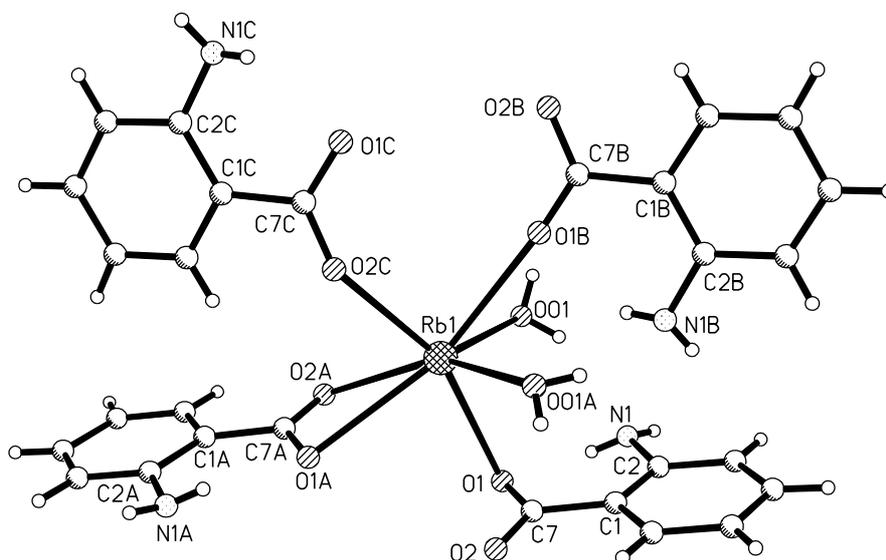
**Abb. D-26:** Anordnung der Cäsiumionen und Hydrogencarbonat-Anionen in CsHCO<sub>3</sub>.



**Abb. D-27:** Koordinationssphäre der Cäsiumionen in Kristallen des CsHCO<sub>3</sub>.



Rb-O1B 2.886(2), Rb-O2C 2.822(2) Å]. Die Wassermoleküle werden im Abstand von 2.923(2) (O01) bzw. 2.952(2) Å (O01A) gehalten.



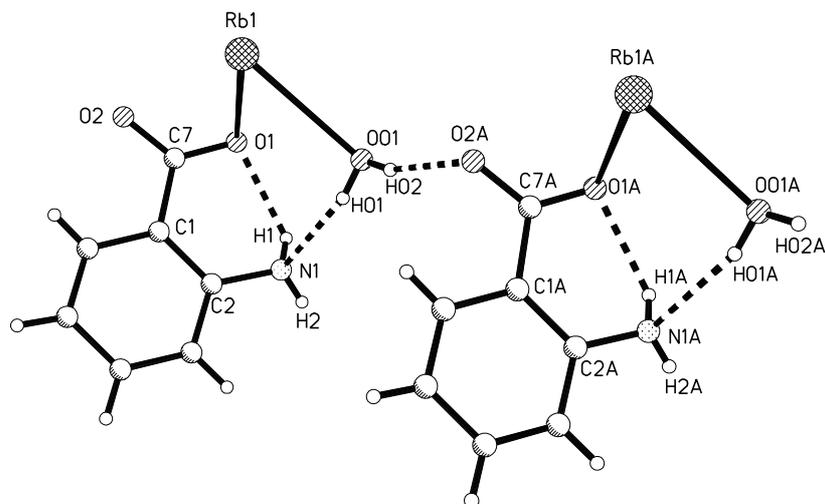
**Abb. D-29:** Koordination der Rubidiumionen in Kristallen des Rb(Anth)(H<sub>2</sub>O).

Während die Sauerstoffatome der Wassermoleküle zwei Rubidiumionen verbrücken, binden die Protonen der Wassermoleküle an zwei Anthranilat-Anionen, so daß auch ihnen eine verbrückende Position zukommt (Abb. D-30, Tab. D-7). Zudem wird in den Anthranilat-Anionen eine schwache interne Wasserstoffbrücke gebildet.

**Tab. D-7:** Wasserstoffbrücken in RbAnth(H<sub>2</sub>O).

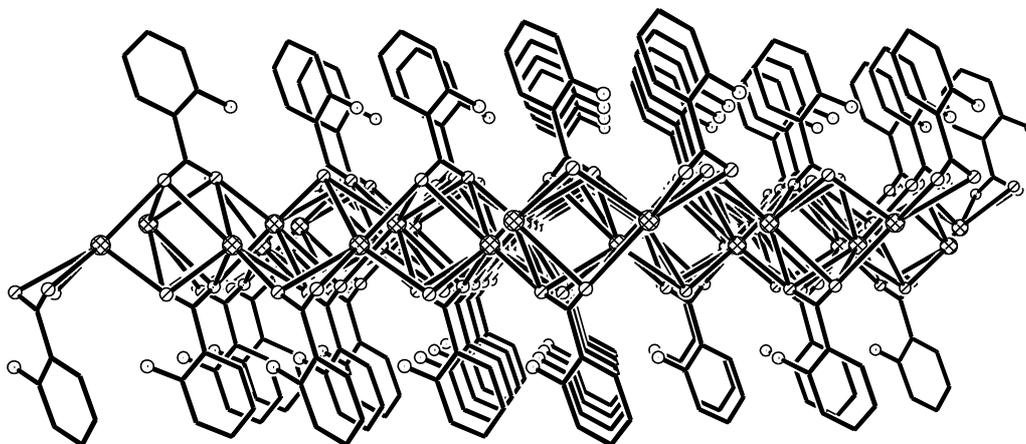
D-H····A	d(D-H) [Å]	d(H····A) [Å]	d(D····A) [Å]	<(DHA) [°]
N1-H1-O1	0.77(3)	2.11(3)	2.669(3)	129(3)
O01-H01-N1	0.81(1)	2.32(2)	3.062(3)	153(3)
O01-H02-O2*	0.81(1)	1.96(1)	2.739(3)	161(4)

\*: Symmetrieezeugt.



**Abb. D-30:** Wasserstoffbrücken in Kristallen des Rb(Anth)(H<sub>2</sub>O).

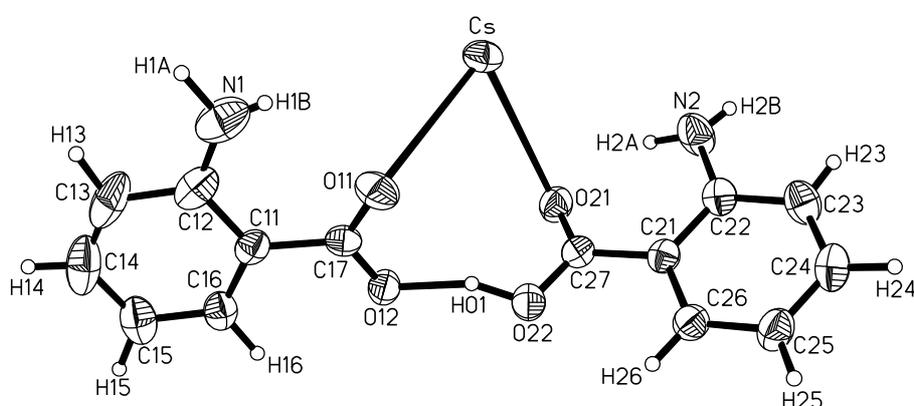
Die kristalline Phase des Rubidiumanthranilats besteht wiederum aus Doppelschichten mit polaren Kernen und hydrophoben Oberflächen (Abb. D-31). Wie in der analogen Kalium-Verbindung sind die nicht an der Metallkomplexierung beteiligten Stickstoffatome an Wasserstoffbrücken zu den Wassermolekülen beteiligt. *p-p-Stacking* zwischen den Benzolringen ist trotz der parallelen Anordnung wegen der großen Abstände nicht anzunehmen ( $d > 4 \text{ \AA}$ ).



**Abb. D-31:** Schichtstruktur des Rb(Anth)(H<sub>2</sub>O).

### 3.6 Kristallstruktur des Cäsium(hydrogendianthranilat)s

Im Gegensatz zu den einfachen Anthranilaten der übrigen Alkalimetalle konnte Cäsiumanthranilat nur als acids Doppelsalz kristallin dargestellt werden. Die ternäre Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält eine Formeleinheit, bestehend aus dem  $[H(\text{Anth})_2]$ -Anion und dem Cäsiumion (Abb. D-32). Die beiden Anthranilat-Einheiten sind über eine Wasserstoffbrücke verbunden (O12-H01-O22).

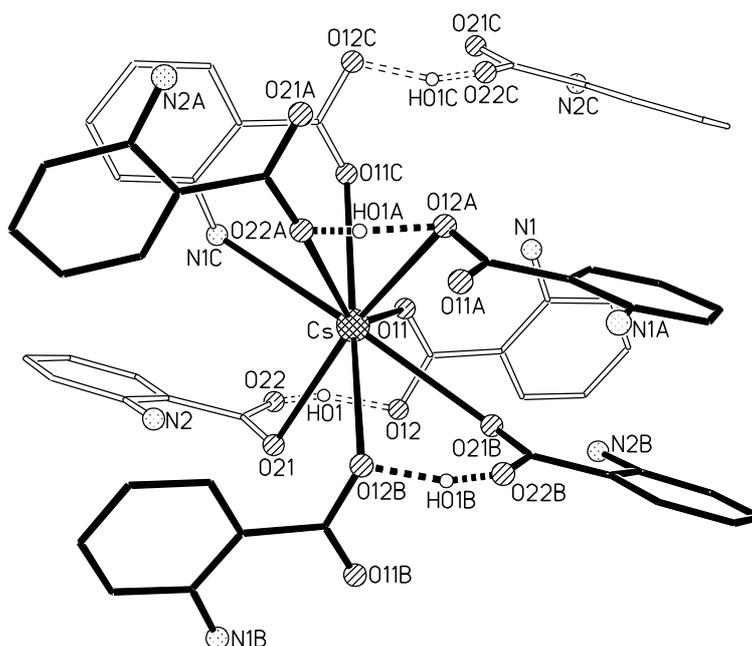


**Abb. D-32:** Asymmetrische Einheit in  $\text{Cs}[H(\text{Anth})_2]$  (ORTEP-Zeichnung).

Das acide Proton befindet sich nicht in der Mitte zwischen den Carboxylatgruppen, wie es in zahlreichen sauren Doppelsalzen des Cäsiums beobachtet wird,<sup>[191]</sup> sondern kann einem der beiden Liganden [O22-H01 0.99(7) Å] zugeordnet werden. Das komplexe Anion ist an insgesamt vier Cäsiumionen koordiniert (Abb. D-33), wobei die Sauerstoffatome O11, O12 und O21 je zwei Metallionen verbrücken. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang die zusätzliche Beteiligung des Sauerstoffatoms O12 an einer Wasserstoffbrücke zum einzig verfügbaren aciden Proton H01 [H01·····O12 1.52(7) Å, O22-H01-O12 156(7)°]. Neben dieser Wasserstoffbrücke tragen in  $\text{Cs}[H(\text{Anth})_2]$  nur interne N-H·····O-Kontakte zur Stabilität der kristallinen Phase bei. Über das Stickstoff-

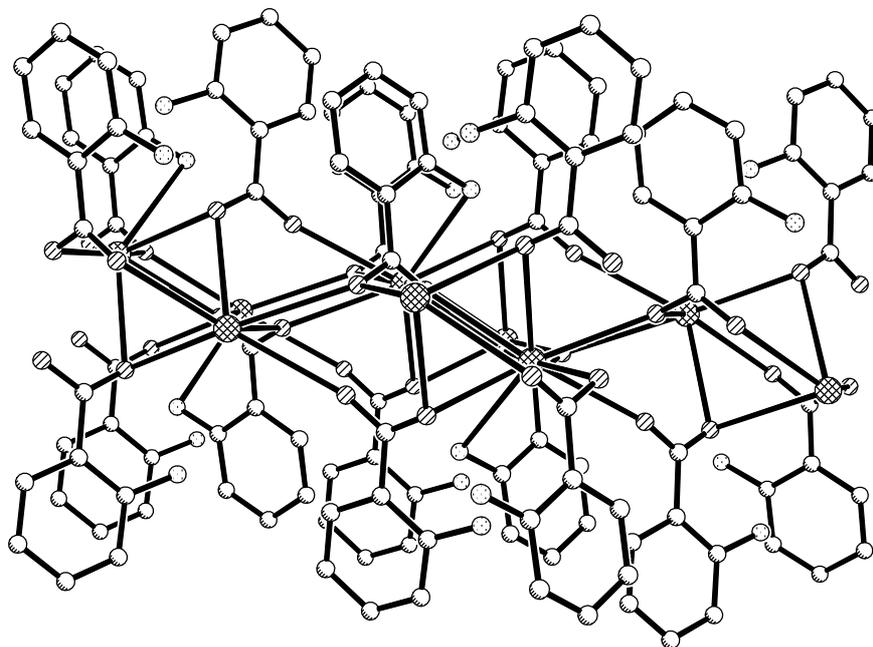


carbonats<sup>[11]</sup> begünstigt. In dem auf diese Weise gepufferten Kristallisationsansatz ist trotz des noch alkalischen Milieus die Konzentration an Protonen so groß, daß die Kristallisation von  $\text{Cs}[\text{H}(\text{Anth})_2]$  gegenüber  $\text{Cs}(\text{Anth})(\text{H}_2\text{O})_n$  begünstigt ist. Diese Theorie wird durch die erschwerte Darstellung einer kristallinen Spezies des  $\text{Cs}(\text{Anth})(\text{H}_2\text{O})_n$  unter Stickstoffatmosphäre bestärkt.



**Abb. D-34:** Koordinationssphäre der Cäsiumionen in  $\text{Cs}[\text{H}(\text{Anth})_2]$ . Zur besseren Übersicht sind zwei Anionen durch helle Linien gekennzeichnet.

In Analogie zu den übrigen Alkalianthranilaten mit Ausnahme der Lithium-Verbindung aggregieren auch im  $\text{Cs}[\text{H}(\text{Anth})_2]$  die Formeleinheiten unter Bildung von Doppelschichten mit polarem Kern und hydrophoben Oberflächen (Abb. D-35). Aufgrund der komplexinternen Wasserstoffbrücken zeigen alle Anilingruppen in das Zentrum der Doppelschichten, obwohl nur jedes zweite Stickstoffatom an der Koordination der Metallionen beteiligt ist (linksorientierte Anilingruppen in Abb. D-35).



**Abb. D-35:** Schichtstruktur des  $\text{Cs}[\text{H}(\text{Anth})_2]$ .

### 3.7 Vergleich der kristallinen Phasen der Alkalianthranilate

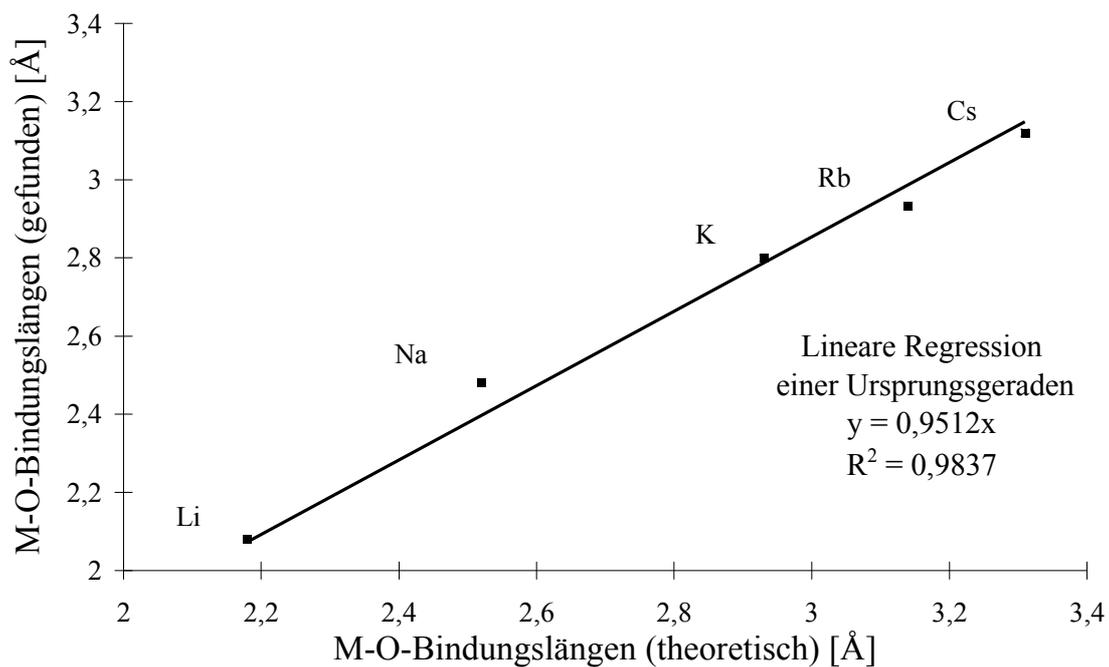
Die Amphiphilie des Anthranilat-Liganden bedingt in allen Salzen mit Ausnahme der Lithium-Verbindung die Bildung von Doppelschichten mit polarer Kernzone und hydrophoben Oberflächen. Die polaren Kerne bilden sich um die Metallionen und die Wassermoleküle (im Fall des Na-, K- und Rb-Salzes). Die Anthranilat-Anionen werden dabei so angeordnet, daß deren Amino- und Benzoatgruppen zu den Kationen gerichtet sind. Die *hydrophoben* Benzolringe weisen dementsprechend in die Gegenrichtung und schirmen die Kernzone nach außen ab. Der polare Kern wird neben der Metallkoordination auch durch die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen, den Carboxylat- und den Aminogruppen stabilisiert. Die Stickstoffatome sind nur im Natrium- und Cäsiumanthranilat an der Metallkoordination beteiligt, was im Sinne

einer *N,O*-Chelatisierung zur Bildung sechsgliedriger Ringe führt. Die starre Anordnung der funktionellen Gruppen im Anthranilat-Anion erlaubt diese Anordnung aber nur bei bestimmten Metallradien, während für andere eine alternative Organisation vorteilhaft sein kann.

Die Lithium-Verbindung mit pentakoordinierten Metallionen aggregiert nicht zu Schichten, sondern lediglich zu Strängen. Die Benzolringe sind auch in diesem Koordinationsmuster von den Metallionen abgewandt, die Aminogruppen sind aber nicht zu den Lithiumionen hin ausgerichtet, sondern zu benachbarten Strängen und fixieren deren relative Lage durch ein System von Wasserstoffbrücken.

Die Unterschiede in der Metallkoordination in der betrachteten Reihe sind nicht allein auf die mit zunehmendem Ionenradius steigende Tendenz zu höheren Koordinationszahlen, sondern auch auf den unterschiedlichen Hydratgehalt zurückzuführen. Der Einfluß koordinierter Wassermoleküle auf die Aggregation der Formeleinheiten zeigt sich besonders eindrucksvoll bei der unterschiedlichen Dimensionalität der Koordinationspolymere von  $\text{Zn}(\alpha\text{-AspH})\text{Cl}$  und  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})\text{Cl}$  (Kap. D.2.1.2).

Die unregelmäßigen Koordinationsgeometrien und die in den einzelnen Verbindungen stark variierenden Bindungslängen weisen übereinstimmend darauf hin, daß die Wechselwirkungen zwischen den Metallionen und den Sauerstoff- und Stickstoff-Funktionen am besten als vorwiegend elektrostatisch zu beschreiben sind. Angesichts der großen Bandbreite an M-O-Abständen ist es sehr erstaunlich, daß die Auftragung der jeweiligen Mittelwerte gegen die Summe der Kovalenzradien  $[\text{r}(\text{M})+\text{r}(\text{O})]^{[11]}$  (Abb. D-36) trotzdem einen linearen Zusammenhang ergibt. Eben diese Linearität bestätigt aber die Relevanz der weiter entfernten Sauerstoffatome für die Metallkoordination, die als von einer optimalen Verteilung aller Ladungsträger bestimmt anzusehen ist.

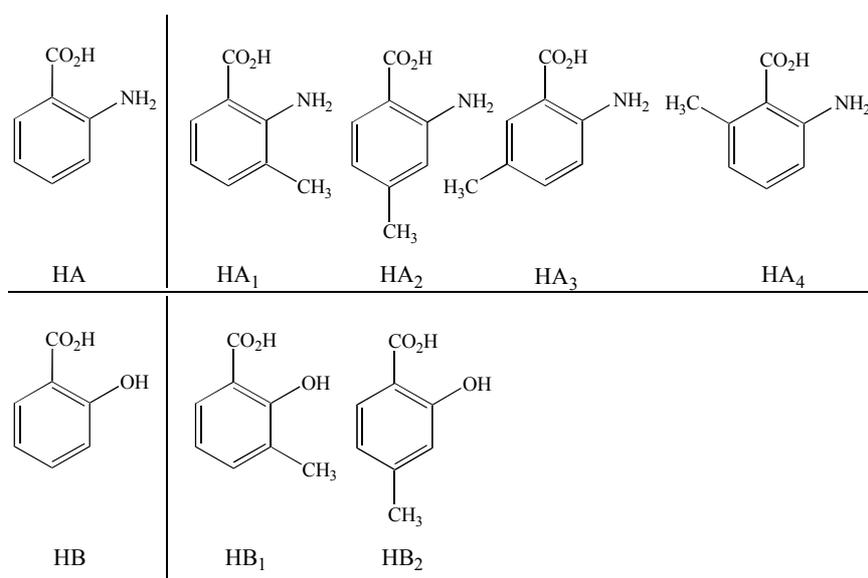


**Abb. D-36:** Korrelation der Mittelwerte der gemessenen M-O-Bindungslängen in den Alkalianthranilaten gegen die aus Richtwerten theoretisch berechneten Abstände.



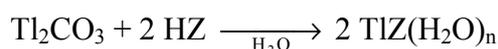
#### 4. Thallium(I)-Anthranilate und -Salicylate

Im Gegensatz zu  $\alpha$ -Asparagin- und  $\alpha/\beta$ -Glutaminsäure, die jeweils ein flexibles Kohlenstoffgerüst besitzen, ist Anthranilsäure eine  $\beta$ -Aminosäure mit starrem Rahmen. Anthranilate kristallisieren deshalb generell leichter als die entsprechenden Aspartate und Glutamate, und dies sollte auch für die Thalliumsalze gelten. Wie oben erwähnt (Kap. D.1), waren Thallium(I)-aspartate und -glutamate einer röntgenographischen Analyse bislang nicht zugänglich. Als sich beim Thalliumanthranilat die erwarteten Erfolge tatsächlich einstellen, wurden deshalb neben Anthranilsäure und Salicylsäure (einer  $\beta$ -Hydroxysäure) auch noch methylysubstituierte Derivate dieser beiden Benzoesäuren (Abb. D-37) eingesetzt, um aus der so erreichten Sammlung von Daten die Prinzipien der Koordination von Thalliumionen an Bioliganden ableiten zu können. Mit Ausnahme des Thalliumsalicylats, das im Laufe der eigenen Studien auch von *Kristiansson* unabhängig publiziert wurde,<sup>[192]</sup> galten frühere Studien nur noch den biologisch weniger relevanten Salzen der *para*-Aminosalicylsäure<sup>[192]</sup> und *meta*-Hydroxybenzoesäure.<sup>[193]</sup>



**Abb. D-37:** Zur Komplexierung von Thalliumionen eingesetzte Liganden: HA Anthranilsäure; HA<sub>1</sub> 3-Methyl-, HA<sub>2</sub> 4-Methyl-, HA<sub>3</sub> 5-Methyl-, HA<sub>4</sub> 6-Methylanthranilsäure; B Salicylsäure; HB<sub>1</sub> 3-Methyl-, HB<sub>2</sub> 4-Methylsalicylsäure.

Die Thalliumbenzoate können durch Neutralisation von Thalliumcarbonat mit den freien Benzoesäuren im Molverhältnis 1:2 in wässriger Lösung unter Rückflußbedingungen dargestellt werden:



**X**

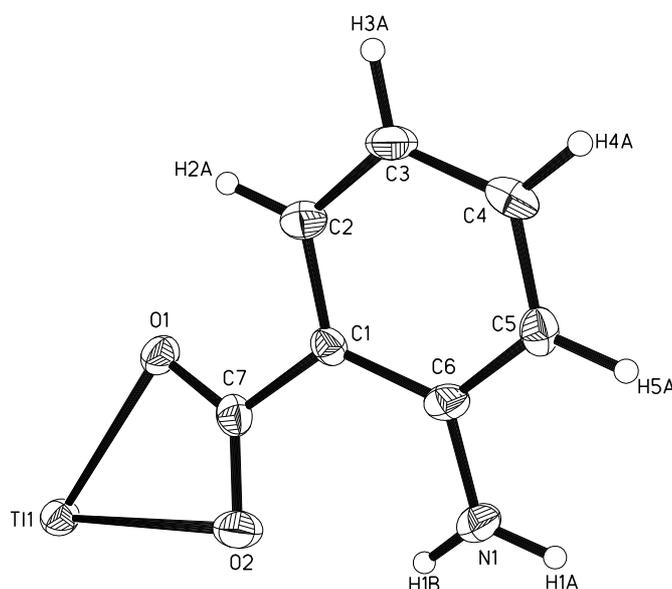
HZ = HA (Anthranilsäure),	X = <b>24</b> ,	n = 0
HZ = HA <sub>1</sub> (3-Methylantranilsäure),	X = <b>25</b> ,	n = 0
HZ = HA <sub>2</sub> (4-Methylantranilsäure),	X = <b>26</b> ,	n = 0.5
HZ = HA <sub>3</sub> (5-Methylantranilsäure),	X = <b>27</b> ,	n = 0
HZ = HA <sub>4</sub> (6-Methylantranilsäure),	X = <b>28</b> ,	n = 0
HZ = HB (Salicylsäure),	X = <b>29</b> ,	n = 0
HZ = HB <sub>1</sub> (3-Methylsalicylsäure),	X = <b>30</b> ,	n = 0
HZ = HB <sub>2</sub> (4-Methylsalicylsäure),	X = <b>31</b> ,	n = 0

Mit Ausnahme des Thallium-5-methyl- und Thallium-6-methylantranilats wurden von allen übrigen Verbindungen aus wässrigen Lösungen Einkristalle gezüchtet, die einer röntgenographischen Analyse zugänglich waren. Die Verbindungen **27** und **28** schieden sich auch nach Umsetzung mit den durch Umkristallisation gereinigten Benzoesäuren aus der Reaktionslösung nur als mikrokristalline Niederschläge ab.

Die Thalliumsalicylate/-antranilate sind farblose bis gelbliche Verbindungen, die nicht hygroskopisch und deshalb an Luft unbegrenzt lagerfähig sind.

#### 4.1 Kristallstruktur des Thalliumanthranilats

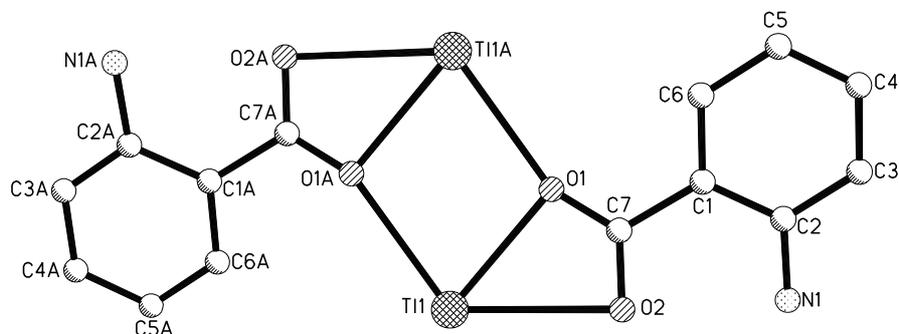
Thalliumanthranilat kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$  mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit (Abb. D-38) enthält eine Formeleinheit mit einem Thalliumion, das von der Carboxylat-Gruppe des Anthranilat-Anions chelatisiert wird. Die Bindungslängen von 2.554(4) (Tl1-O1) und 2.774(5) Å (Tl1-O2) sind allerdings recht unterschiedlich.



**Abb. D-38:** Asymmetrische Einheit im Kristall von Tl(Anth) (ORTEP-Zeichnung).

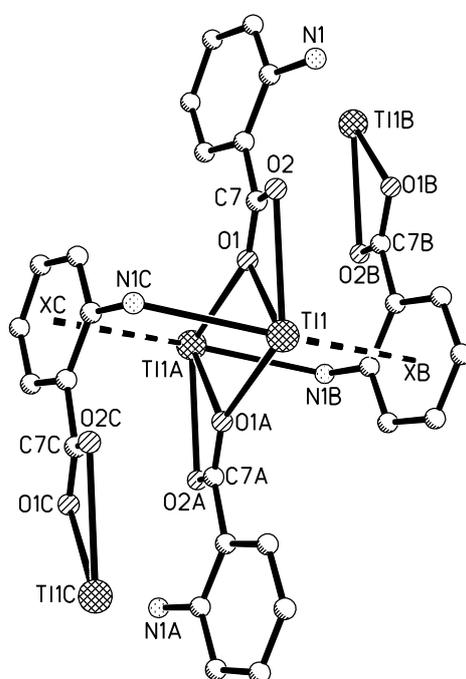
Der kleine Winkel O2-Tl-O1 von  $48.97(11)^\circ$  zeigt, daß die Koordinationssphäre des Thalliumions durch den Liganden der Formeleinheit nur sehr wenig abgedeckt wird. Die Tl(Anth)-Einheiten dimerisieren deshalb unter Ausbildung des typischen  $Tl_2O_2$ -Vierrings (Kap. C.5), wodurch die Koordinationssphäre der Thalliumionen etwas weiter aufgefüllt wird (Abb. D-39). Die bei der Dimerisierung gebildete Tl1-O1A-Bindung ist mit 2.717(4) Å Länge mit dem Tl1-O2-Abstand zum Anion der gleichen Formeleinheit gut vergleichbar. Der  $Tl_2O_2$ -Vierring ist symmetriebedingt planar [O1-Tl1-O1A  $74.73(13)$ , Tl1-O1-Tl1A  $105.27(13)$ , Innenwinkelsumme  $360^\circ$ ], und auch die Ebenen der  $TiCO_2$ -Keile weichen nur geringfügig von dieser Bezugsebene ab [O1A-Tl1-O2-C7

$-15.4(4)^\circ$ ], so daß die Koordination der Thalliumionen durch die Sauerstoffatome soweit als lediglich meridional zu beschreiben ist.



**Abb. D-39:** Dimerisierung in Tl(Anth).

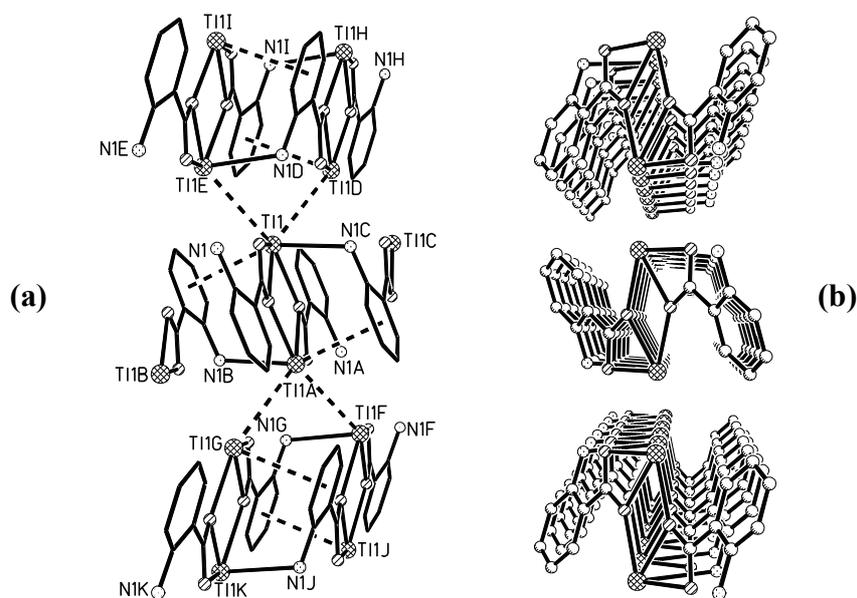
Die Stapelung der coplanaren Dimeren ermöglicht eine zusätzliche Wechselwirkung der Thalliumionen sowohl mit Stickstoffatomen als auch mit dem  $\pi$ -System der Benzolringe (Abb. D-40).



**Abb. D-40:** Aggregation der Dimere in Tl(Anth).

In den so entstandenen Stapeln ist der Tl1-N1C-Abstand mit 2.838(5) Å nur geringfügig länger als die Tl-O-Kontakte und deutet eine vergleichbare Stärke der Tl-O und Tl-N-Wechselwirkungen an. Im Abstand von 3.372(6) Å wird in der entgegengesetzten Richtung [N1C-Tl1-XB 148.08(14)°] ein Benzolring  $\eta^6$ -koordiniert. Der insbesondere im Vergleich zum [Mes<sub>3</sub>Tl<sub>2</sub>(GaBr<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Kap. C.5) größere Abstand des Thalliumions vom Zentrum des  $\pi$ -Systems ist auf die geringere Donorstärke des Benzols (bezogen auf Mesitylen) und die ebenfalls geringere Akzeptorstärke des bereits mehrfach Sauerstoffkoordinierten Thalliumions im Thalliumanthranilat (bezogen auf die Situation in der Tetrabromogallat-Verbindung) zurückzuführen.

Trotz der bei der Dimerisierung und Stapelung der Dimere gebildeten Kontakte ist insgesamt nach wie vor nur eine Hemisphäre der Thalliumionen abgesättigt (Abb. D-40). In der ligandenfreien Hemisphäre werden schwache Tl-Tl-Kontakte zu den Thalliumionen benachbarter Stapel ausgebildet (Abb. D-41). Diese thallophilen Kontakte lassen mit einem Abstand Tl1-Tl1D von 3.967(6) Å und Winkeln Tl1D-Tl1-Tl1E von 97.21° nur schwache Wechselwirkungen vermuten (Tab. C-3), die aber dennoch für die Organisation der kristallinen Phase relevant sind. Die Tl-Tl-Kontakte innerhalb eines Dimers oder eines Stapels sind größer als 4 Å.

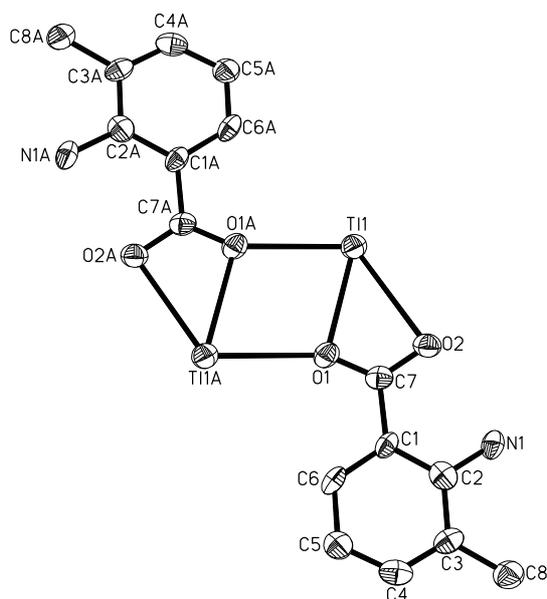


**Abb. D-41:** Kristalline Phase des Tl(Anth): Projektionen (a) zur Darstellung der Tl-Tl-Kontakte; (b) parallel zur Stapelrichtung.

Ein effizientes *p-p-stacking* der Phenylringe ist trotz der parallelen Anordnung aufgrund der großen Abstände ( $> 4 \text{ \AA}$ ) auszuschließen. Die Lagen der Wasserstoffatome in der Struktur des Thalliumanthranilats konnten ebenso wie bei den übrigen (substituierten) Anthranilaten und Salicylaten nur berechnet werden, so daß eine Diskussion der evtl. vorhandenen Wasserstoffbrücken nicht sinnvoll ist.

#### 4.2 Kristallstruktur des Thallium-3-methylantranilats

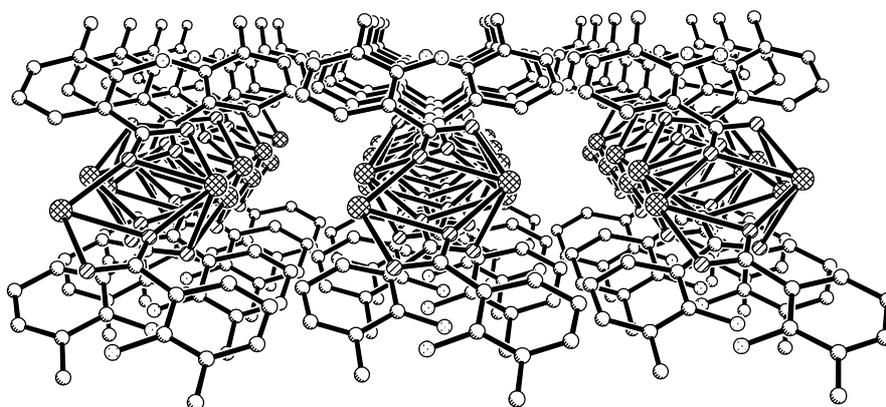
Thallium-3-methylantranilat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Thalliumion, das von der Carboxylat-Gruppe des Liganden asymmetrisch chelatisiert wird. In Analogie zum unsubstituierten Thalliumanthranilat dimerisieren die Einheiten über Tl-O-Kontakte unter Ausbildung inversionssymmetrischer planarer  $Tl_2O_2$ -Vierringe (Abb. D-42).



**Abb. D-42:** Dimere Einheiten in der Struktur von  $Tl(3\text{-MeAnth})$  (ORTEP-Zeichnung).



ionen von angrenzenden Dimeren-Stapeln erlaubt prinzipiell die Ausbildung thallophiler Kontakte, allerdings sind auch die Tl-Tl-Abstände ( $d > 4 \text{ \AA}$ ) für signifikante Wechselwirkungen bereits sehr groß. Die somit unbesetzt bleibende Hemisphäre des nur halbseitig komplexierten Thalliumions ist der stereochemischen Aktivität des freien Elektronenpaars zuzuschreiben. Die Anordnung der Dimeren-Stapel scheint dementsprechend lediglich von optimaler Packung („*avoiding the vacuum*“<sup>[159]</sup>) bestimmt zu sein.

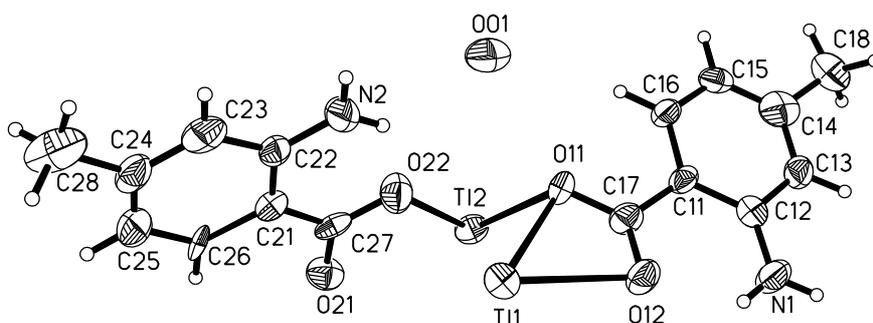


**Abb. D-44:** Kristalline Phase des Tl(3-MeAnth).

### 4.3 Kristallstruktur des Thallium-4-methylantranilats

Tl(4-MeAnth) kristallisiert als Hemihydrat in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit (Abb. D-45) enthält zwei unabhängige Tl(4-MeAnth)-Komponenten und ein Wassermolekül. Nur das Thalliumion Tl1 wird von einem der beiden Liganden der asymmetrischen Einheit *O,O*-chelatisiert [Tl1-O11 2.601(11), Tl1-O12 2.719(11) Å; O11-Tl1-O12 49.3(3)°], während das Thalliumion Tl2 von den beiden Liganden nur monodental komplexiert wird [Tl2-O11 2.711(10), Tl2-O22 2.509(12) Å]. Das Wassermolekül ist erwartungsgemäß nicht an die Thalliumionen koordiniert,<sup>[107]</sup> da bei großen Kationen die Ionen-Dipol-Kräfte nur noch schwach ausgeprägt sind. Dadurch wird in einschlägigen

Systemen häufig die Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen gegenüber der Hydratisierung der Ionen bevorzugt. Bei zugespitzter Betrachtung gelten dann große Kationen als *hydrophob*.

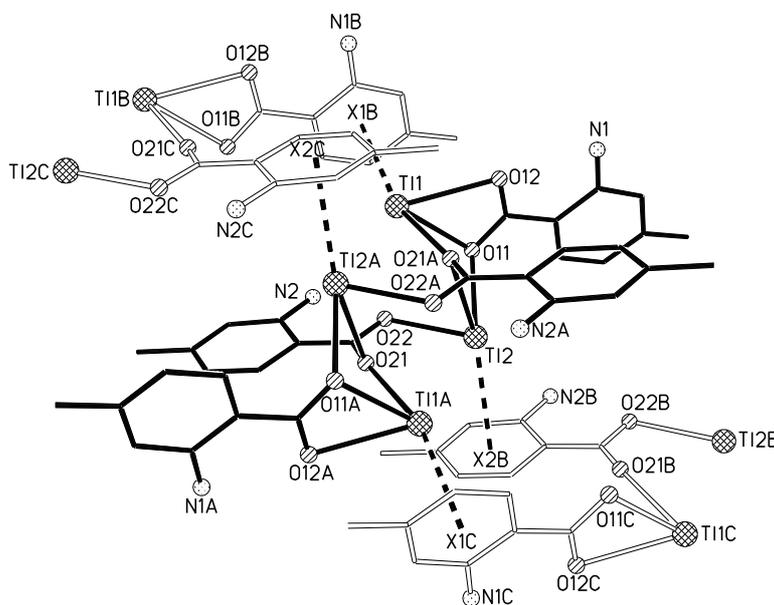


**Abb. D-45:** Asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von  $\text{Tl}(4\text{-MeAnth})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  (ORTEP-Zeichnung).

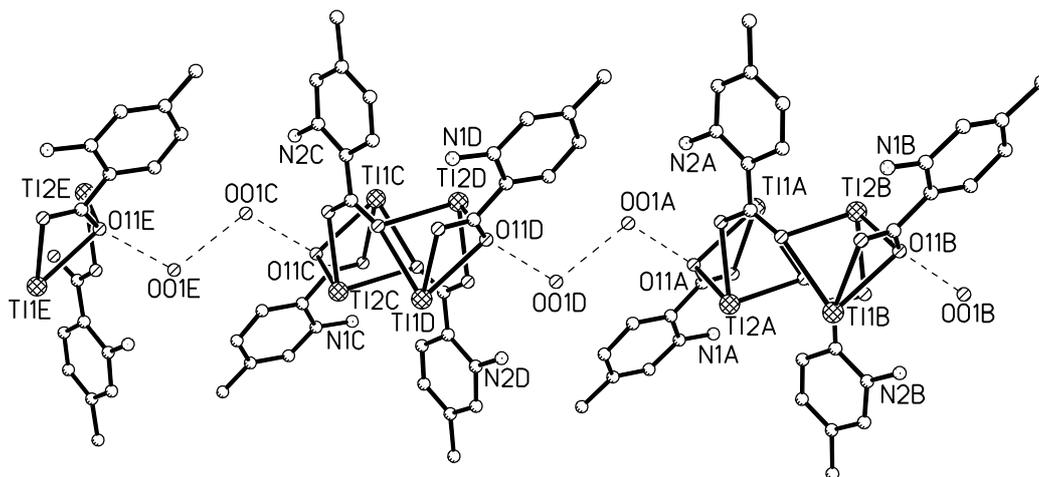
Die zwei  $\text{Tl}(4\text{-MeAnth})$ -Komponenten der asymmetrischen Einheit dimerisieren gemeinsam unter Bildung eines Tetrameren (Abb. D-46) mit einem inversionssymmetrischen achtgliedrigen Ring als dem charakteristischen Strukturmotiv. Der Achtring wird von stark gefalteten Rhomboedern flankiert [ $\text{Tl1-O21A}$  2.793(11),  $\text{Tl2-O21A}$  2.784(11) Å]. Damit befinden sich die Carboxylat-Sauerstoffatome O11 und O21 in verbrückenden Positionen zwischen den Thalliumionen Tl1 und Tl2, während die Sauerstoffatome O12 und O22 exklusiv Tl1 bzw. Tl2 komplexieren. Die durch Sauerstoffatome somit lediglich dreifach koordinierten Thalliumionen bilden zusätzlich einen schwachen Arenkontakt zu benachbarten Tetrameren aus ( $\text{Tl1-X1B}$  3.166(13),  $\text{Tl2-X2B}$  3.181(15) Å].

Die Position benachbarter Tetramere zueinander wird abgesehen von den Tl-Aren-Kontakten vermutlich durch Wasserstoffbrücken fixiert (Abb. D-47). Da die H-Atome des Wassermoleküls nicht lokalisiert werden konnten, können keine Details angegeben werden. Das paarweise Auftreten der Wassermoleküle, ihre Lage relativ zu den Liganden und die der Raumgruppe  $C2/c$  immanenten Symmetrieoperationen lassen ein zwei Carboxylat-Sauerstoffatome (O11C/O11E) verbrückendes  $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Anion

vermuten, das bereits in Zink- und Beryllium-Komplexen nachgewiesen werden konnte.<sup>[194-195]</sup> Über die Lage des verbleibenden H-Atoms kann keine Aussage getroffen werden.



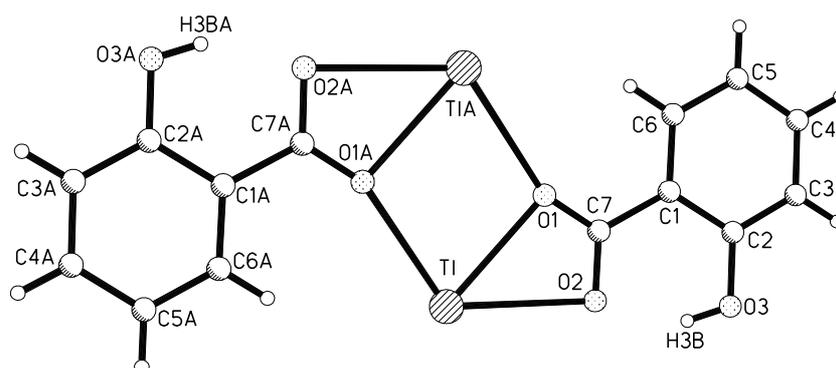
**Abb. D-46:** Umgebung der tetrameren Einheiten in der Struktur von  $Tl(4-MeAnth)-(H_2O)_{0.5}$ . Die angrenzenden Formeleinheiten sind durch helle Linien gekennzeichnet.



**Abb. D-47:** Lage der Wassermoleküle zwischen den  $[Tl(4-MeAnth)]_4$ -Tetrameren. Die gestrichelten Linien illustrieren die vermutete Richtung der Wasserstoffbrücken.

#### 4.4 Kristallstruktur des Thalliumsalicylats

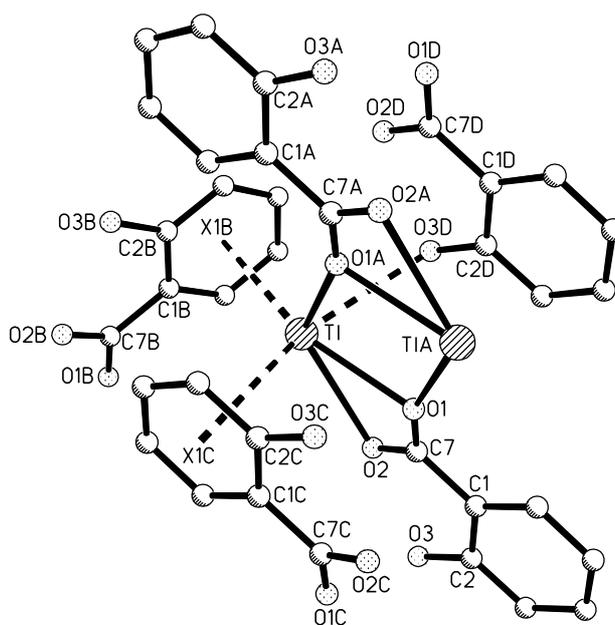
Thalliumsalicylat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Thalliumion, das von den beiden Carboxylat-Sauerstoffatomen des Salicylat-Anions asymmetrisch chelatisiert wird. Die Lagen der Wasserstoffatome des Liganden wurden nicht gefunden, sondern nur berechnet, so daß eine Diskussion der Wasserstoffbrücken nicht möglich ist. Eine Beziehung  $O2 \cdots H3B-O3$  (Abb. D-48) ist aber offensichtlich. In Analogie zum Thalliumanthranilat und Thallium-3-methylantranilat aggregieren die Formeleinheiten zu einem inversionssymmetrischen Dimer mit einem planaren  $Tl_2O_2$ -Vierring (Abb. D-48).



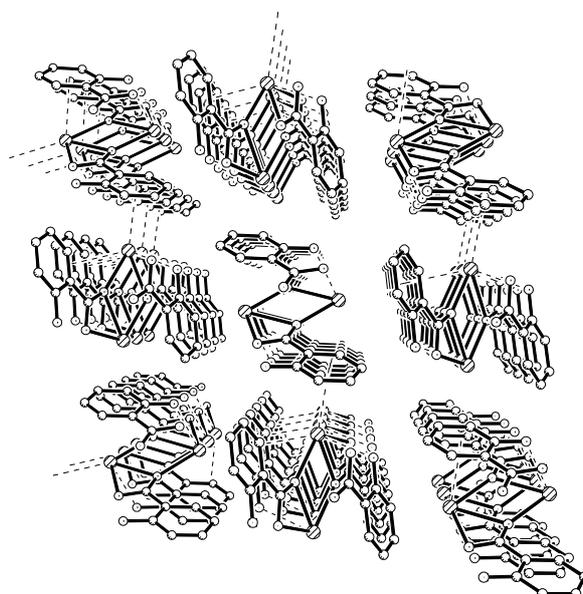
**Abb. D-48:** Dimerisierung in  $Tl(Sal)$ .

Soweit sie die Carboxylat-Gruppen betreffen, sind die Bindungslängen und -winkel mit denen im Thalliumanthranilat quasi identisch [ $Tl-O1$  2.609(4),  $Tl-O2$  2.771(4),  $Tl-O1A$  2.743(4) Å;  $O1-Tl-O2$  48.69(13),  $O1-Tl-O1A$  75.89(14),  $Tl-O1-TlA$  104.11(14)°]. Die Thalliumionen ergänzen ihre Koordinationssphäre durch einen Kontakt zu einem phenolischen Sauerstoffatom [ $Tl-O3D$  2.940(6) Å] und eine Wechselwirkung mit einem  $\pi$ -System [ $Tl-X1C$  3.243(7) Å] (Abb. D-49). Durch die quasi lineare Anordnung der Punkte  $X1C-Tl-O3D$  wird die Analogie zur kristallinen Phase des Thalliumanthranilats weiter untermauert (Abb. D-40). Die parallele Anordnung der Dimere sowie die Kontakte der Thalliumionen zu benachbarten phenolischen Sauerstoffatomen und Arenen führen zu einer Stapelung der Dimere (Abb. D-50). Anders als im

Thalliumanthranilat wird die Lage der Stapel relativ zueinander aber nicht über thalophile Wechselwirkungen, sondern über einen zusätzlichen Tl-Aren-Kontakt bestimmt [Tl-X1B 3.252(7) Å] (Abb. D-49, Abb. D-50). Die Phenylringe sorgen hier für eine unerwartet geschlossene Koordinationssphäre der Thalliumionen.



**Abb. D-49:** Koordinationssphäre der Thalliumionen in Tl(Sal).

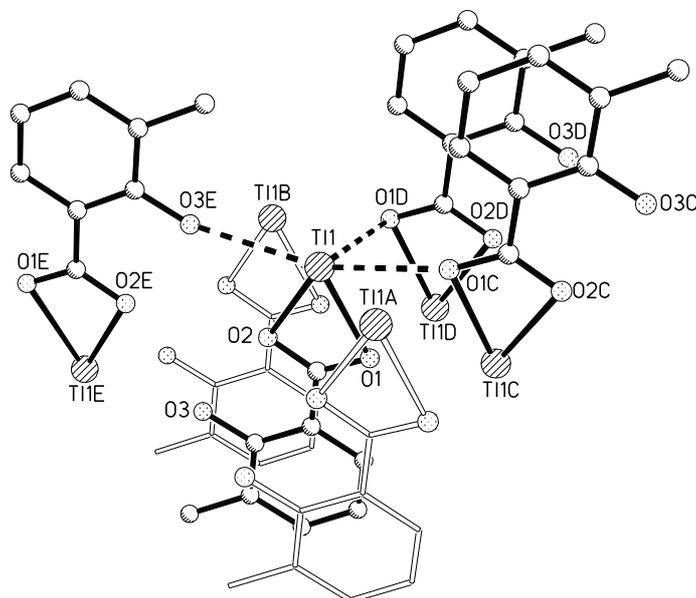


**Abb. D-50:** Stapelung der dimeren Einheiten in der Struktur von Tl(Sal). Ausgewählte Tl-Aren-Kontakte sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

#### 4.5 Kristallstruktur des Thallium-3-methylsalicylats

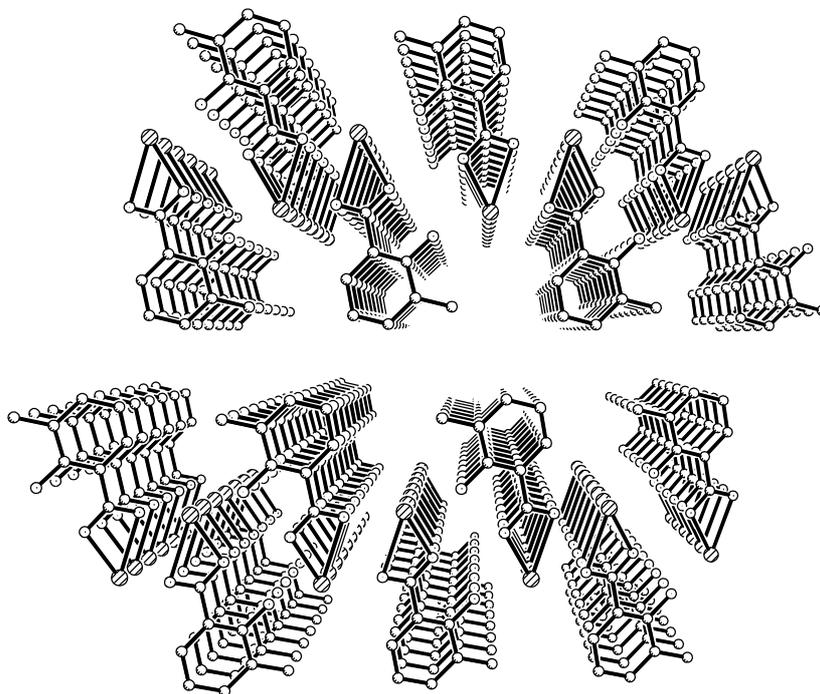
Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Thalliumion, das von den Carboxylat-Sauerstoffatomen des 3-Methylsalicylat-Anions fast symmetrisch chelatisiert wird [Tl1-O1 2.734(6), Tl1-O2 2.749(5) Å].

Die kleinsten Abstände des Thalliumions Tl1 zu den Carboxylat-Sauerstoffatomen benachbarter Formeleinheiten betragen 2.882(5) (Tl1-O1C) und 2.902(5) Å (Tl1-O1D), so daß im Gegensatz zu den übrigen Thalliumbenzoaten im Fall des Thallium-3-methylsalicylats nicht von einer Dimerisierung gesprochen werden kann. Die monomeren Formeleinheiten sind parallel zueinander angeordnet (Abb. D-51). Trotz des hinreichend kleinen Tl-Tl-Abstands von 3.921 Å sind signifikante thallophile Kontakte innerhalb der Stränge angesichts der Neigung der Thalliumionen gegen die Ebene der Monomere um 65° auszuschließen.



**Abb. D-51:** Anordnung der Monomere und Koordinationssphäre der Thalliumionen in Tl(3-MeSal).

Aneinander angrenzende Monomerenstapel sind so angeordnet, daß die Thalliumionen eines Stapels neben den oben erwähnten schwachen Wechselwirkungen mit den Carboxylat-Sauerstoffatomen benachbarter Formeleinheiten zusätzlich Kontakte zu je einem phenolischen Sauerstoffatom ausbilden [Tl1-O3E 2.976(5) Å] (Abb. D-51, Abb. D-52). Die an die Thalliumionen koordinierten Sauerstoffatome bedecken lediglich eine Hemisphäre der Metallkoordination. In der kristallinen Phase des Tl(3-MeSal) sind weder thalophile Kontakte noch Tl-Aren-Wechselwirkungen zu beobachten.

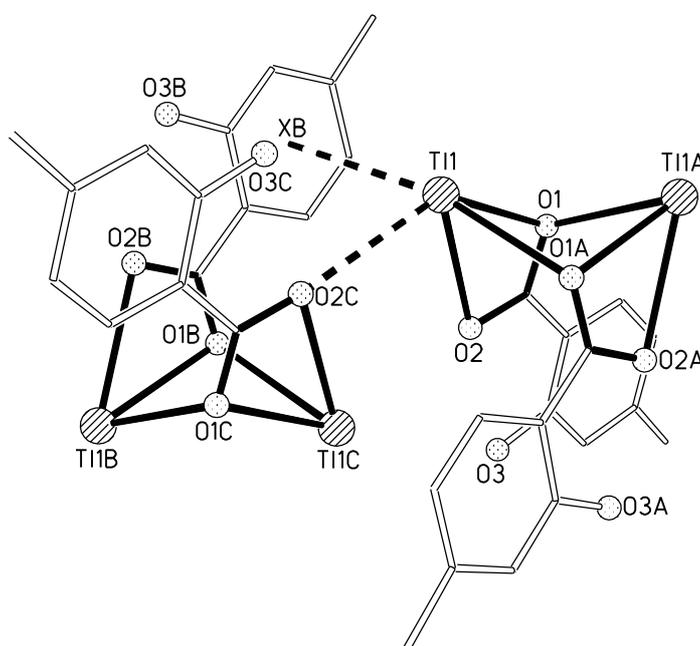


**Abb. D-52:** Kristalline Phase des Tl(3-MeSal).

#### 4.6 Kristallstruktur des Thallium-4-methylsalicylats

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein 4-Methylsalicylat-Anion, das das Thalliumion der Formeleinheit asymmetrisch chelatisiert [Tl1-O1 2.626(4), Tl1-O2 2.764(4) Å; O1-Tl1-O2 48.52(11)°].

Die Formeleinheiten des Thallium-4-methylsalicylats dimerisieren unter Bildung eines  $Tl_2O_2$ -Vierrings [Tl1-O1A 2.778(4) Å] (Abb. D-53). Dieser  $Tl_2O_2$ -Tetrazyklus ist im Gegensatz zu den dimeren Strukturmotiven der übrigen kristallinen Phasen (Kap. D.4.1, D.4.2, D.4.4) nicht planar, sondern so gefaltet [O1A-Tl1-O1-Tl1A  $-37.86(12)^\circ$ ], daß er von den planaren  $TlCO_2$ -Rhomboidern in einem Halbraum nahezu senkrecht [O1A-Tl1-O2-C7  $-81.5(3)^\circ$ ] flankiert wird. Das Dimere hat somit kein Inversionszentrum, sondern eine zweizählige Drehachse durch den Schnittpunkt der Tl1-Tl1A- und der O1-O1A-Geraden.

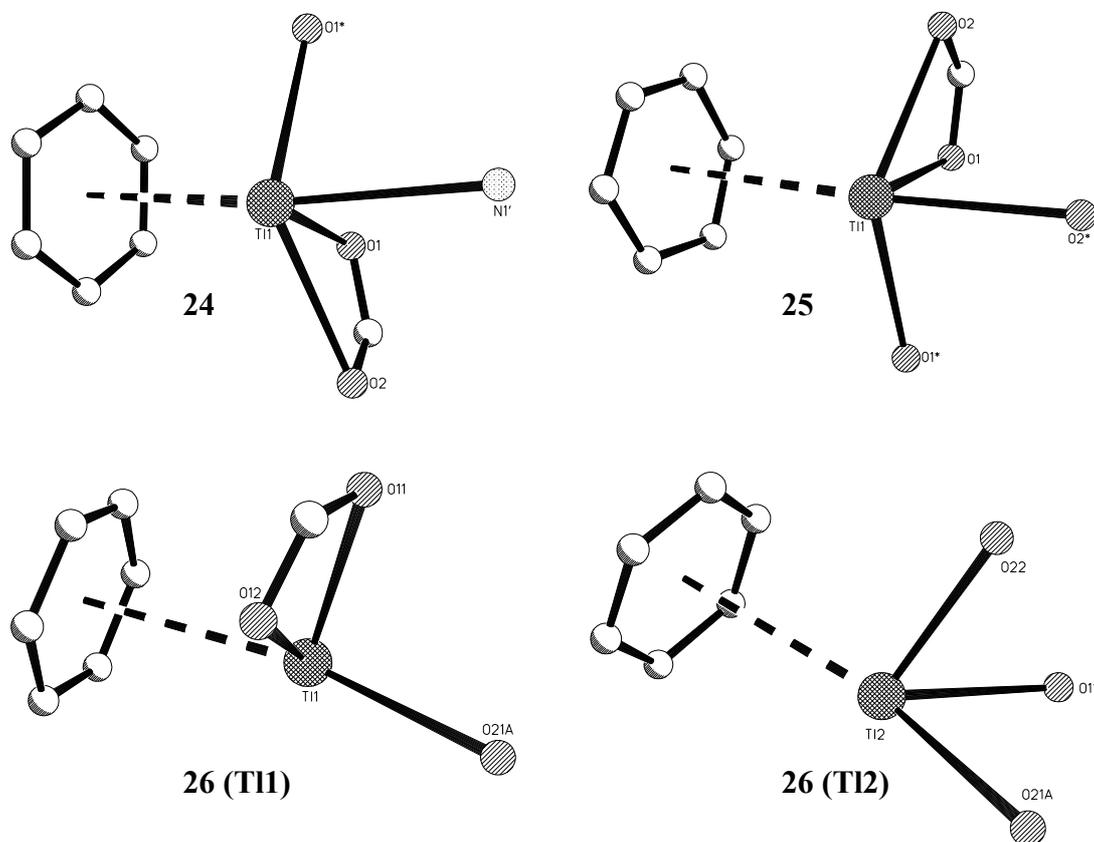


**Abb. D-53:** Koordinationssphäre der Thalliumionen in Tl(4-MeSal).

Die Anordnung der Dimere wird über schwache Tl-Aren-Kontakte [Tl1-XB 3.304(8) Å] und weitreichende Wechselwirkungen der Thalliumionen mit Sauerstoffatomen [Tl1-O2C 3.158(4) Å] stabilisiert. In der freien Hemisphäre der Thalliumionen sind weder thalophile Kontakte (Tl-Tl  $> 4$  Å) noch eine Komplexierung an phenolische Sauerstoffatome erkennbar.

#### 4.7 Vergleich der Thalliumanthranilate und -salicylate

Die Einführung der sterisch nur wenig anspruchsvollen Methylgruppe in der 3- bzw. 4-Position des Benzolrings führt in den kristallinen Phasen der Thalliumanthranilate (**24** und **25/26**) und -salicylate (**29** und **30/31**) zu erheblichen Struktur-Variationen, insbesondere hinsichtlich der Auswahl der Koordinationspartner und der Kontakte in der zweiten Koordinationshemisphäre der Thalliumionen (Abb. D-54, Abb. D-55).



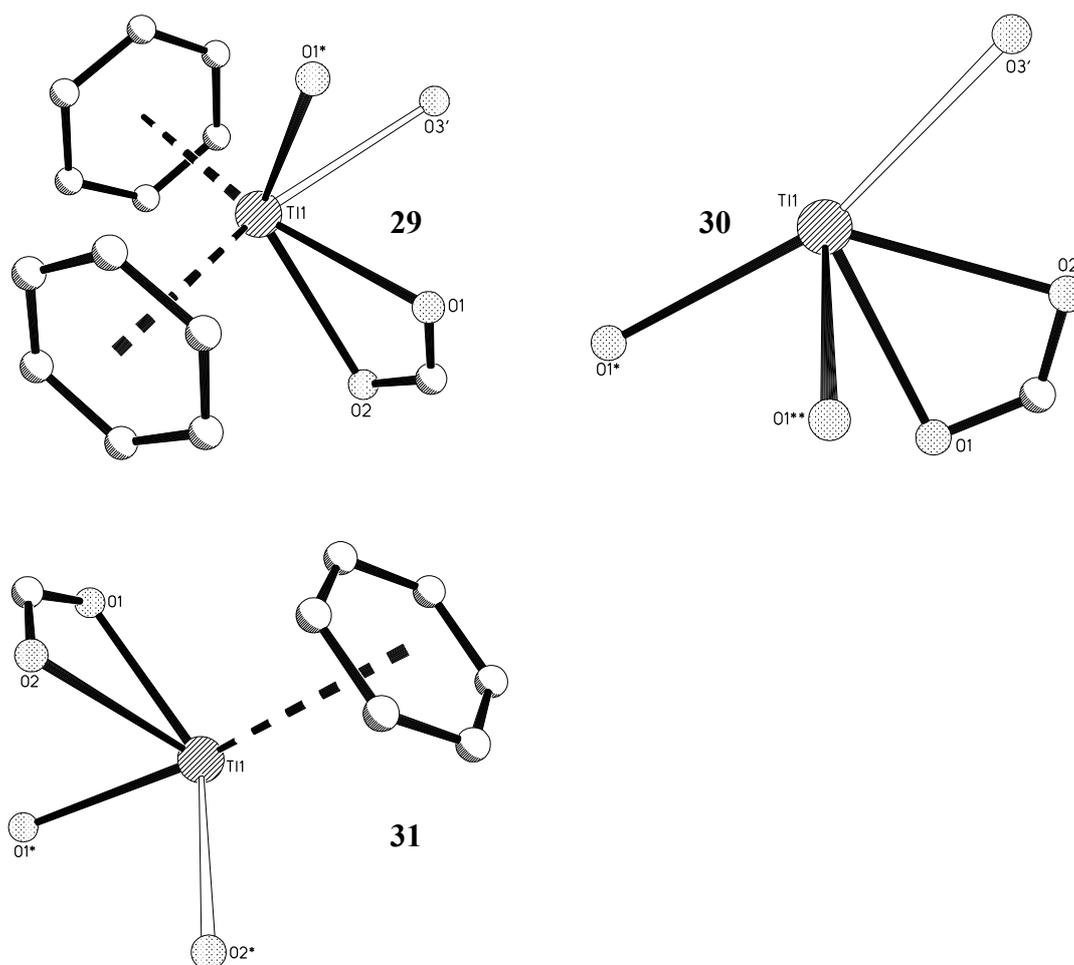
**Abb. D-54:** Koordinationssphären der Thalliumionen in **24** bis **26**.

Den Verbindungen **24-26** und **29-31** ist die Chelatisierung der Thalliumionen durch die Carboxylat-Sauerstoffatome des Liganden der Formeleinheit gemeinsam. Lediglich in

**26** wird jedes zweite Thalliumion nicht chelatisiert, sondern befindet sich in einer verbrückenden Position zwischen zwei Carboxylat-Gruppen.

Bereits bei der Dimerisierung der Formeleinheiten treten aber die Unterschiede zwischen den kristallinen Phasen deutlich in Erscheinung. So stehen den inversionssymmetrischen flachen Dimeren in **24**, **25** und **29** die stark gefalteten  $Tl_2O_2$ -Rhomboider in **26** und **31** gegenüber. In **30** schließlich ist überhaupt keine Dimerisierung zu beobachten.

Ähnliche Unterschiede existieren hinsichtlich der Beteiligung der Amino- bzw. Hydroxy-Gruppen an der Komplexierung der Thalliumionen: Eine Koordination der Stickstoffatome (wie in **24**) bzw. der phenolischen Sauerstoffatome (wie in **29** und **30**) an die Metallionen tritt in **25**, **26** und **31** nicht auf.



**Abb. D-55:** Koordinationssphäre der Thalliumionen in **29** bis **31**.

Mit Ausnahme von **30** werden in allen Verbindungen signifikante  $\eta^6$ -Aren-Kontakte beobachtet. In **29** findet man für das Thalliumion sogar eine Komplexierung durch zwei Benzolringe. Die Metallionen sind insgesamt meist nur vier- (**26**) oder fünffach (**24**, **25**, **30**, **31**) koordiniert. Nur bei **29** werden beide Hemisphären der Thallium-Koordination beansprucht, während in den übrigen Verbindungen die Koordination lediglich innerhalb einer Hemisphäre erfolgt. Die Tl-Tl-Abstände sind mit Ausnahme von **24** meist größer als 4 Å. Thallophile Kontakte scheinen daher für den Strukturaufbau der kristallinen Phase keine oder nur eine sehr geringe Rolle zu spielen. Die Abstände zwischen den Benzolringen sind für ein signifikantes *p-p-stacking* ebenfalls zu groß.

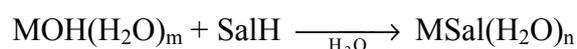
Die hohe Flexibilität hinsichtlich der Koordinationsgeometrien und -partner, mit der die Thalliumionen auf geringe Variationen des Substitutionsmusters reagieren, weist die Bindungen zu den Sauerstoff- und Stickstoffatomen als weitgehend ionisch aus.

Die in allen Verbindungen mit Ausnahme des **29** beobachtete Komplexierung der Metallionen über lediglich eine Hemisphäre ist vermutlich auf den stereochemischen Einfluß des freien Elektronenpaares am Thallium(I)-Zentrum zurückzuführen. Die scheinbar geschlossene Koordinationssphäre der Thalliumionen in **29** wird nur durch eine Annäherung eines zweiten Arens vorgetäuscht.

Wegen der außerordentlich komplexen Verhältnisse bei den Thalliumanthranilaten und -salicylaten waren Vergleiche mit den Strukturen der Salze der schweren Alkalimetalle von besonderem Interesse. Den ausschließlich von Sauerstoffatomen siebenfach koordinierten Kaliumionen mit geschlossener Koordinationssphäre stehen dann z. B. die lediglich in einer Hemisphäre komplexierten Thalliumionen gegenüber, die die Koordinationszahl 5 aufweisen und für Hauptgruppenmetalle ungewöhnliche Aren-Wechselwirkungen eingehen. Vermutlich ist die hohe Toxizität des Thalliums auf dessen hohe Asymmetrie und Flexibilität bei der Komplexierung zurückzuführen, die es dem Schwermetall ermöglicht, Kalium aus Bindungsstellen zu verdrängen und dort eine Umorganisation der Ligandensphäre zu erzwingen. Die Thallium-Komplexe mit Bioliganden sollten zudem stabiler als die Kalium-Analoga sein, da Thalliumionen nicht nur (wie Kaliumionen) stabile Komplexe mit harten Sauerstoffdonoren, sondern auch mit Arenen und Schwefelatomen (wie die übrigen Hauptgruppen-Schwermetalle Hg, Pb, Bi) bilden.

#### 4.8 Synthese der Alkalisalicylate

Zum Vergleich der Koordination der Thalliumionen mit der der schweren Alkaliionen wurden auch die Alkalisalicylate hergestellt. Die Darstellung der Verbindungen ist durch direkte Neutralisation der basischen Alkalihydroxide mit der freien Salicylsäure im Verhältnis 1:1 in wässriger Lösung möglich.



**X**

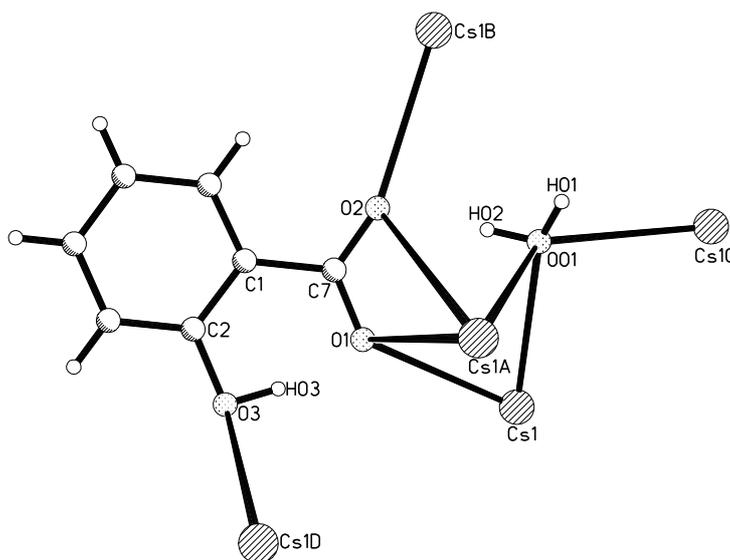
M = Li,	m = 0,	X = <b>32</b> ,	n = 0
M = Na,	m = 0,	X = <b>33</b> ,	n = 0
M = K,	m = 0,	X = <b>34</b> ,	n = 0
M = Rb,	m = 0,	X = <b>35</b> ,	n = 1
M = Cs,	m = 1,	X = <b>36</b> ,	n = 1

Im Gegensatz zu den Alkalianthranilaten ist die Kristallisationsneigung der Salicylate nur gering ausgeprägt. Lediglich Cäsiumsalicylat konnte [im Gegensatz zum Cäsiumanthranilat (Kap. D.3.6)] an Luft als Monohydrat in einkristalliner Form dargestellt werden. Die übrigen Verbindungen ließen sich durch Einspritzen von Methanol oder Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als amorphe Pulver isolieren und sind, wie auch das Cäsiumsalicylat, mit dem angegebenen Hydratgehalt unter atmosphärischen Bedingungen stabil und nicht hygroskopisch.

#### 4.9 Kristallstruktur des Cäsiumsalicylats

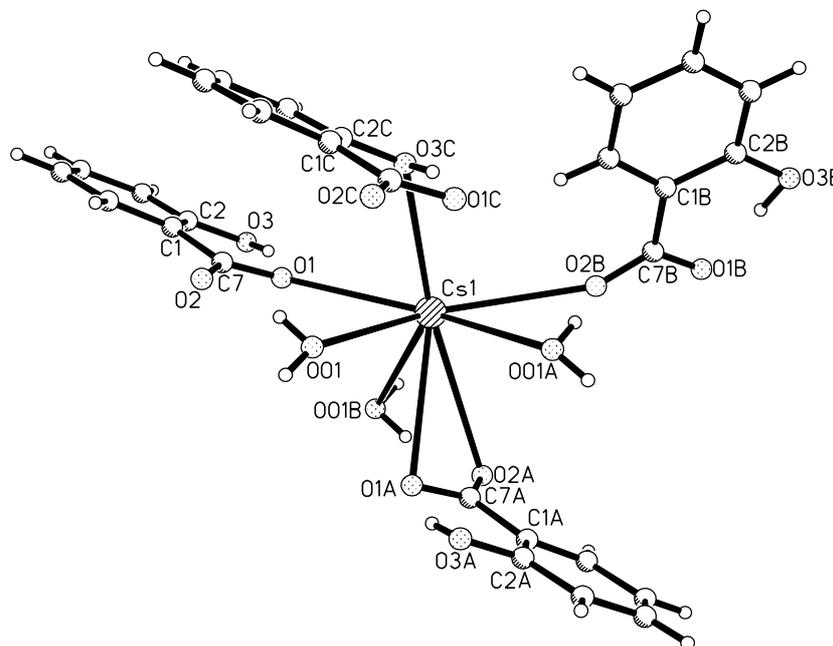
Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält eine Formeleinheit, bestehend aus einem Cäsiumion, einem Salicylat-Anion und einem Wassermolekül.

Der Ligand ist an vier Cäsiumionen koordiniert, wobei den Carboxylat-Sauerstoffatomen eine verbrückende Position zwischen zwei Metallionen zukommt (Abb. D-56). Das Sauerstoffatom des Wassermoleküls bildet sogar Kontakte zu drei Cäsiumionen aus, während die Phenolgruppe lediglich an ein Metallion fixiert ist.



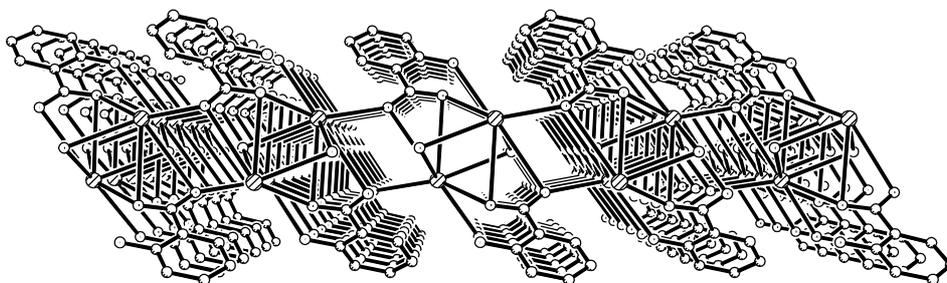
**Abb. D-56:** Koordinationsmodi des Salicylat-Anions und des Wassermoleküls in  $\text{Cs}(\text{Sal})(\text{H}_2\text{O})$ .

Umgekehrt werden die Cäsiumionen von drei Wassermolekülen und vier Anthranilat-Anionen komplexiert (Abb. D-57). Ein Ligand agiert *O,O*-chelatisierend [ $\text{Cs-O1A}$  3.341(3),  $\text{Cs-O2A}$  3.584(2) Å]. Drei weitere Salicylat-Anionen komplexieren das Cäsiumion monodental [ $\text{Cs-O1}$  3.063(2),  $\text{Cs-O2B}$  3.155(2),  $\text{Cs-O3C}$  3.183(3) Å]. Die Ligandensphäre der insgesamt achtfach koordinierten Metallionen wird durch drei Wassermoleküle ergänzt [ $\text{Cs-O01}$  3.071(3),  $\text{Cs-O01A}$  3.173(3),  $\text{Cs-O01B}$  3.308(3) Å]. In Analogie zum Rubidiumanthranilat (Kap. D.3.5) verbrückt das Sauerstoffatom des Wassermoleküls drei Cäsiumionen, während die Protonen über Wasserstoffbrücken zwei Salicylat-Anionen miteinander verknüpfen [ $\text{H01}\cdots\text{O2D}$  1.92,  $\text{H02}\cdots\text{O2}$  1.88(2) Å;  $\text{O01-H01-O2D}$  158(5),  $\text{O01-H02-O2}$  164(5)°]. Das Wasserstoffatom der phenolischen OH-Gruppe ist an einer intramolekularen Wasserstoffbrücke beteiligt [ $\text{H03}\cdots\text{O1}$  1.63(8) Å;  $\text{O3-H03-O1}$  160(7)°].



**Abb. D-57:** Koordinationssphäre der Cäsiumionen in Cs(Sal)(H<sub>2</sub>O).

Die Cs-O-Abstände erstrecken sich über den großen Bereich von 3.063(2) bis 3.584(2) Å, wobei die größten Bindungslängen bei der Chelatisierung beobachtet werden. Die Abstände der Cäsiumionen zu den Wassermolekülen haben die gleiche Größenordnung wie zu den Carboxylat-Sauerstoffatomen. In Analogie zu den Alkalianthranilaten (mit Ausnahme des Lithiumsalzes) führen auch in kristallinem Cäsiumsalicylat die Metallkoordination und die *Amphiphilie* des Liganden zur Ausbildung von Doppelschichten mit polarer Kernzone und hydrophoben Oberflächen (Abb. D-58). Zwischen den Benzolringen ist kein *p-p-stacking* zu beobachten.



**Abb. D-58:** Schichtstruktur des Cs(Sal)(H<sub>2</sub>O).

Die kristalline Phase des Cäsiumsalicylats unterscheidet sich somit von der des Thalliumsalicylats nicht nur durch die vollständige Umhüllung des Kations durch Liganden, sondern auch durch die Koordination von Wassermolekülen und das Fehlen von Metall-Aren-Wechselwirkungen. Die in der kristallinen Phase des Cs(Sal)(H<sub>2</sub>O) gebildeten Doppelschichten mit polarer Kernzone und hydrophoben Oberflächen illustrieren die Analogie zu den Alkalianthranilaten, deren Komplexierungsverhalten bereits zuvor von dem der Thalliumanthranilate abgegrenzt worden ist (Kap. D.4.7).

## 5. Anthranoylanthranilsäure und deren Metallkomplexe

Nach Literaturvorschrift<sup>[97-98]</sup> entsteht durch Umsetzung von Isatosäureanhydrid mit Natriumanthranilat in wässriger Lösung das Natriumsalz der Anthranoylanthranilsäure, die nach Ansäuern der Reaktionslösung als wasserunlösliches Dipeptid isoliert wird. Das Rohprodukt kann aus einer Wasser:Methanol-Lösung (1:4) umkristallisiert werden und fällt in nicht befriedigender Reinheit in Form hellbrauner Kristalle an.

Durch Variation dieser Synthesevorschrift konnte nun Anthranoylanthranilsäure erstmals in analytisch reiner Form erhalten werden. Anstatt das Rohprodukt unmittelbar nach der Reaktion der beiden Edukte durch Ansäuern auszufällen, wurde die Reaktionsmischung beiseite gestellt, um das Wachstum von Kristallen des Natrium(anthranoyl)anthranilats zu ermöglichen. Das Salz scheidet sich über Nacht aus der schwarzen Reaktionslösung als Trihydrat in Form weißer Kristalle ab. Die Kristalle werden durch Filtration separiert und in Wasser unter Rückflußbedingungen gelöst. Nach Ansäuern und Umkristallisieren erhält man Anthranoylanthranilsäure in Form gelblich-weißer Kristalle.

Das Dipeptid ist bereits früher durch gängige spektroskopische und spektrometrische Methoden charakterisiert worden.<sup>[97-98]</sup> Die Bestimmung des  $pK_S$ -Wertes, die bislang aufgrund der geringen Reinheit des Produkts nicht möglich war, und die röntgenographische Analyse der kristallinen Phase konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgreich durchgeführt werden.

Im folgenden wird Anthranoylanthranilsäure in Anlehnung an die in der Biochemie etablierte Nomenklatur als HAnthAnthOH bezeichnet.

### 5.1 $pK_S$ -Wert der Anthranoylanthranilsäure

Drei Lösungen von jeweils 51.2 mg Anthranoylanthranilsäure (HAnthAnthOH) in 2 mL 0.1 M NaOH wurden mit Wasser auf ein Volumen von je 20 mL verdünnt. Die so erhaltenen  $10^{-2}$  M Lösungen wiesen pH-Werte von 10.88, 10.84 und 10.98 auf. In dem

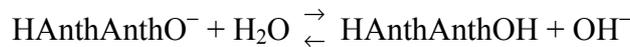
gewählten Bereich können Konzentrationen und Aktivitäten in guter Näherung gleichgesetzt werden.<sup>[196]</sup>

Über die Beziehungen

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

$$c[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

kann dann die Konzentration an Hydroxid-Ionen berechnet werden, die aufgrund der Hydrolysereaktion



der Gleichgewichtskonzentration an Anthranoylanthranilsäure entspricht. Die Konzentration an Anthranoylanthranilat-Anionen ist dementsprechend gleich der Anfangskonzentration ( $10^{-2}$  M) abzüglich der Konzentration an Anthranoylanthranilsäure. Bei Kenntnis dieser drei Konzentrationen ist die Berechnung des  $K_S$ -Wertes möglich, dessen negativer dekadischer Logarithmus dem  $\text{p}K_S$ -Wert entspricht.

$$K_S = K_w \cdot \frac{c[\text{HAnthAnthO}^-]}{c[\text{OH}^-] \cdot c[\text{HAnthAnthOH}]}$$

$$\text{p}K_S = -\lg K_S$$

Die Tab. D-8 faßt die einzelnen Werte zusammen:

**Tab. D-8:**  $\text{p}K_S$ -Werte der Einzelmessungen.

Messung	pH	pOH	$c[\text{OH}^-]$ [mmol/L]	$10^{10} K_S$ [mol/L]	$\text{p}K_S$
1	10.88	3.12	0.75858	1.7378	9.76
2	10.84	3.16	0.69183	2.0893	9.68
3	10.98	3.02	0.95499	1.0965	9.96
Mittelwert	10.90	3.10	0.80180	1.6412	9.80

Bei bekanntem Mittelwert  $\mu$  wird die Standardabweichung aus den Einzelwerten über die Beziehungen

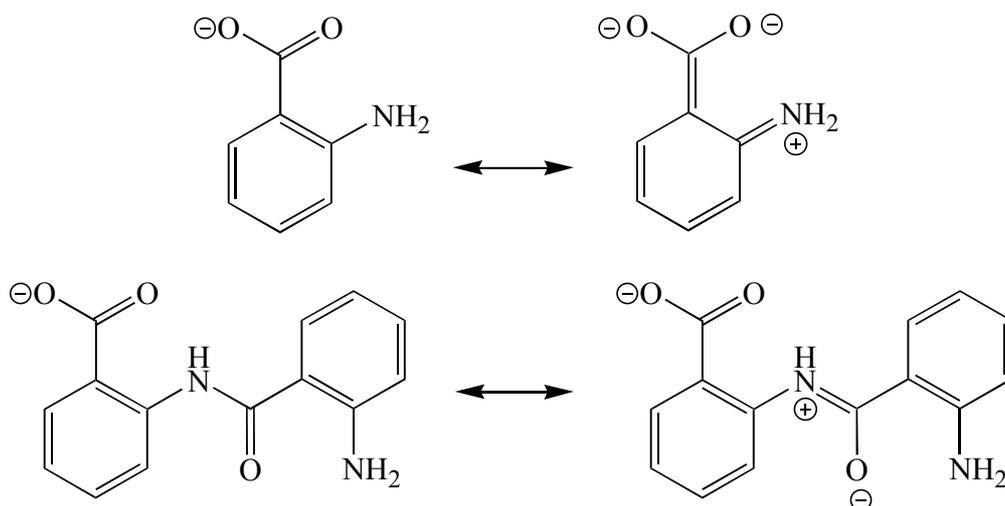
$$\sigma^2 = \frac{\sum f_i (x_i - \mu)^2}{(\sum f_i) - 1}$$

$$\text{STD} = \sqrt{\sigma^2}$$

berechnet. Für den  $\text{pK}_S$ -Wert der Anthranoylanthranilsäure ergibt sich somit:

$$\text{pK}_S(\text{HAnthAnthOH}) = 9.80 \pm 0.14$$

Für die Anthranilsäure findet man einen höheren  $\text{pK}_S$ -Wert von 11.85.<sup>[197]</sup> Die im Vergleich zur Anthranoylanthranilsäure verminderte Säurestärke läßt sich durch die Betrachtung der mesomeren Grenzstrukturen erklären (Abb. D-59).



**Abb. D-59:** Wichtigste mesomere Grenzstrukturen des Anthranilat- und des Anthranoylanthranilat-Anions.

Das Anion des Dipeptids ist über die Amideinheit ausgezeichnet mesomeriestabilisiert. Im Gegensatz dazu ist der +M-Effekt des Stickstoffatoms im Anthranilat-Anion auf den Benzolring gerichtet und destabilisiert die entsprechende mesomere Grenzstruktur aufgrund der formal zweifach negativ geladenen Carboxylatgruppe. Die geringfügig höhere Säurestärke des Dipeptids gegenüber der Anthranilsäure ist also auf die bessere Mesomeriestabilisierung des Anthranoylanthranilat-Anions zurückzuführen. Dazu kommen vermutlich Beiträge aus N-H...O-Wasserstoffbrücken-Bindungen (Abb. D-60).

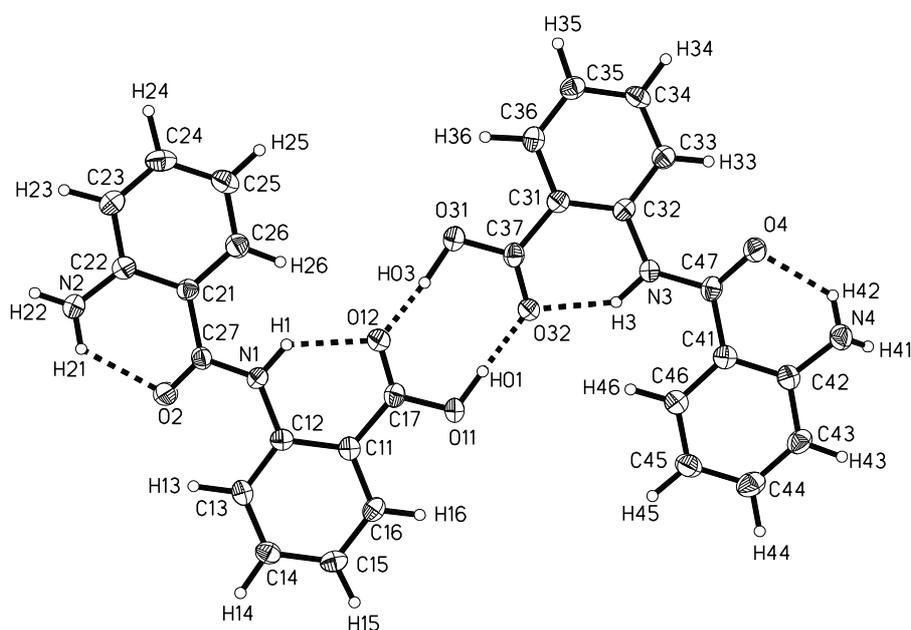
## 5.2 Kristallstruktur der Anthranoylanthranilsäure

Die bei der Umkristallisation aus einem Methanol:Wasser-Gemisch (4:1) erhaltenen Kristalle des Dipeptids wiesen einen hohen Grad an Verzwilligungen auf und waren einer röntgenographischen Analyse daher nicht zugänglich. Durch erneutes Umkristallisieren aus reinem Methanol konnten dagegen für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca2_1$  mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Formeleinheiten, die über Wasserstoffbrücken (Tab. D-9) dimerisieren (Abb. D-60).

**Tab. D-9:** Wasserstoffbrücken in der kristallinen Phase des HAnthAnthOH.

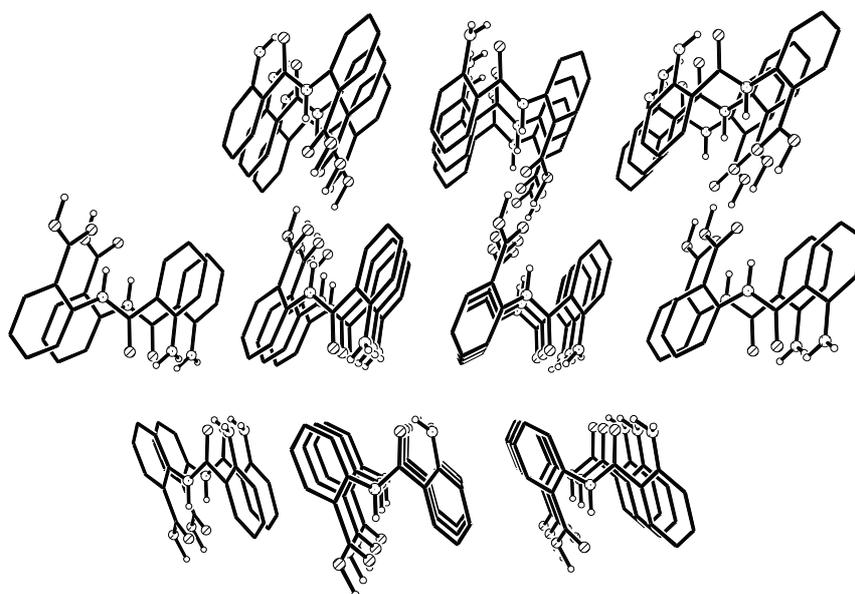
D-H...A	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<(DHA) [°]
O11-H01-O32	1.03(3)	1.67(3)	2.675(2)	165(3)
O31-H03-O12	1.12(5)	1.55(5)	2.665(3)	175(4)
N1-H1-O12	0.98(4)	1.92(3)	2.675(3)	132(3)
N3-H3-O32	0.99(4)	1.88(3)	2.683(3)	135(3)
N2-H21-O2	0.93(3)	2.02(3)	2.694(3)	128(3)
N4-H42-O4	0.90(3)	2.06(3)	2.697(3)	127(3)



**Abb. D-60:** Asymmetrische Einheit in Kristallen von HAnthAnthOH (ORTEP-Zeichnung).

Das Dimere ist inversionssymmetrisch mit einem Symmetriezentrum im Mittelpunkt des zentralen achtgliedrigen  $(\text{CO}_2\text{H})_2$ -Rings. Im Rahmen der Dimerisierung werden starke O-H $\cdots$ O-Brücken mit O $\cdots$ H-Abständen von 1.55(5) bzw. 1.67(3) Å und O $\cdots$ H-O-Winkeln von 165(3) und 175(4)° gebildet. Die Aminogruppe und das amidische Sauerstoffatom einerseits sowie die Carboxylatgruppe und das amidische Proton andererseits weisen vom -C(=O)-N(H)-Segment aus betrachtet in entgegengesetzte Richtungen. Diese für Amide typische Konformation wird durch N-H $\cdots$ O-Kontakte stabilisiert.

In der kristallinen Phase sind die Ebenen der Anthranoylanthranilsäure-Dimeren parallel in Form von Stapeln angeordnet (Abb. D-61). Effizientes *p-p*-stacking ist wegen des großen Abstandes ( $d > 4$  Å) auszuschließen.



**Abb. D-61:** Packungsbild der kristallinen Phase des HAnthAnthOH.

### 5.3 Anthranoylanthranilate ausgewählter Übergangsmetalle

Wie die 3d-Metall(II)-anthranilate können auch die korrespondierenden Anthranoylanthranilate nicht durch Auflösen der 3d-Metall(II)-oxide in wässrigen Suspensionen des Dipeptids dargestellt werden. Dagegen führt aber die Umsetzung der 3d-Metall(II)-chloride mit Natrium(anthranoyl)anthranilat im Molverhältnis 1:2 in wässriger Lösung zu den gewünschten Produkten.



**X**

M = Mn,      m = 4,      X = **38**

M = Cu,      m = 5,      X = **39**

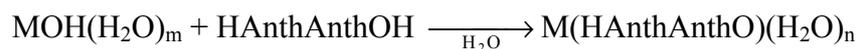
M = Zn,      m = 0,      X = **40**

Die Produkte fallen beim Zusammenführen der Lösungen der beiden Edukte schlagartig amorph aus. Das Vorliegen der 3d-Metall(II)-bis-(anthranoyl)anthranilate als Anhydrate wird durch die Elementaranalyse bestätigt. Die Verbindungen sind nicht hygroskopisch und dementsprechend an Luft lagerfähig.

Wie die 3d-Metall(II)-anthranilate sind auch die entsprechenden Anthranoylanthranilate weder in Wasser noch in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich. Die Darstellung von Einkristallen über Diffusionsansätze war bislang nicht möglich. Aussagen über die Struktur motive sind deshalb derzeit nicht möglich.

#### 5.4 Alkali(anthranoyl)anthranilate

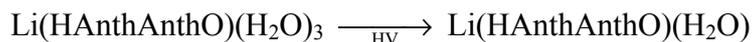
Wie die korrespondierenden Anthranilate können auch die Alkali(anthranoyl)anthranilate durch direkte Neutralisation des freien Dipeptids mit Alkalihydroxiden im Molverhältnis 1:1 in wässriger Lösung dargestellt werden.



**X**

M = Li,	m = 0,	X = <b>41</b> ,	n = 1, 3
M = Na,	m = 0,	X = <b>42</b> ,	n = 3
M = K,	m = 0,	X = <b>43</b> ,	n = 1
M = Rb,	m = 0,	X = <b>44</b> ,	n = 1
M = Cs,	m = 1,	X = <b>45</b> ,	n = 1

Die Lithium- und die Natrium-Verbindung kristallisieren aus konzentrierten wässrigen Lösungen als Trihydrate aus. In dieser Form ist nur das Natriumsalz unter atmosphärischen Bedingungen stabil. Die Lithium-Verbindung spaltet unter Atmosphärendruck langsam bzw. im Vakuum innerhalb weniger Stunden quantitativ zwei Drittel des Wassergehalts ab. In Form des Monohydrats ist das Salz an Luft stabil.



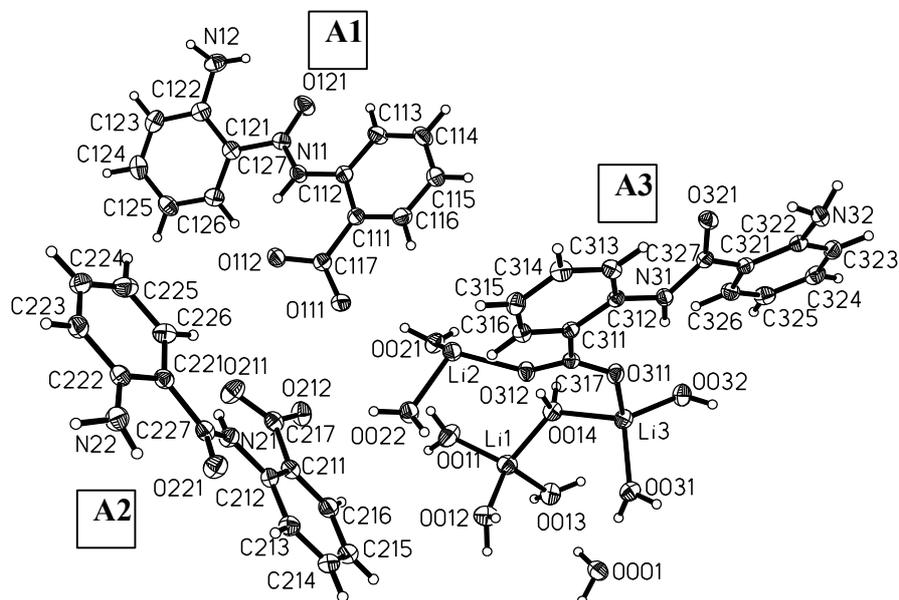
Die schweren Alkali(anthranoyl)anthranilate konnten durch Entfernen des Lösungsmittels oder Einspritzen von Methanol bislang nur als mikrokristalline Präparate dargestellt werden, die mit dem angegebenen Hydratgehalt an Luft unbegrenzt lagerfähig sind. Einkristalle waren auch bei Variation der Kristallisationstechnik, wie etwa durch Überschichten wässriger Lösungen mit Methanol, nicht erhältlich.

#### 5.4.1 Kristallstruktur des Lithium(anthranoyl)anthranilats

Die Verbindung kristallisiert als Trihydrat in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit sechs Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält drei Formeleinheiten ( $Z = 2$ ) (Abb. D-62). Alle drei Anthranoylanthranilat-Anionen liegen prinzipiell in der *trans*-Konformation vor, die bereits in der kristallinen Phase des freien Dipeptids beobachtet wurde (Kap. D.5.2).

Das Lithiumion Li1 wird ausschließlich von Wassermolekülen im Abstand von 1.941(3) bis 1.971(3) Å tetraedrisch koordiniert [O-Li-O 100.27(15) - 114.05(16)°] (Abb. D-63). Das Sauerstoffatom eines Wassermoleküls (O014) befindet sich in einer verbrückenden Position zwischen Li1 und Li3. Das Lithiumion Li3 wird von zwei weiteren Wassermolekülen und einem Carboxylat-Sauerstoffatom des Liganden A3 der Formeleinheit komplexiert. Der Abstand zum Sauerstoffatom des Liganden [Li3-O311 1.958(3) Å] liegt im Bereich der übrigen Li3-O-Bindungslängen zu Wassermolekülen von 1.922(3) bis 2.018(3) Å. Die Abweichung der Li-O-Li-Winkel

vom tetraedrischen Standard ist in der Koordinationssphäre des Li3 mit einem Bereich von 99.33(14) bis 119.50(15)° stärker ausgeprägt als in der des Li1.

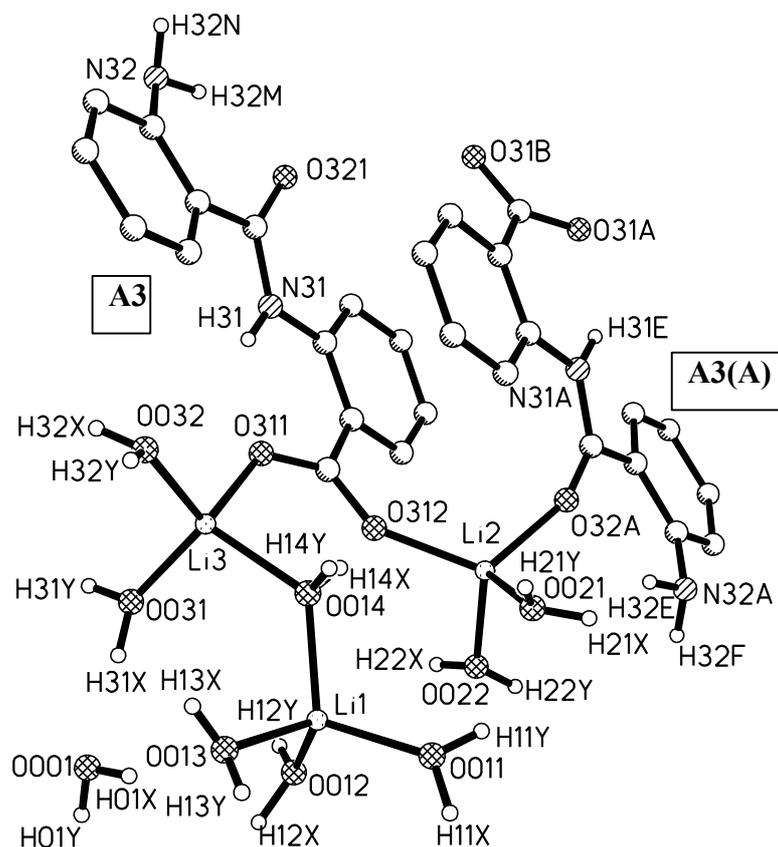


**Abb. D-62:** Asymmetrische Einheit in  $\text{Li}(\text{HAnthAnthO})(\text{H}_2\text{O})_3$  (ORTEP-Zeichnung).

Das Lithiumion Li2 wird von dem zweiten Carboxylat-Sauerstoffatom des Liganden A3 der Formeleinheit, dem amidischen Sauerstoffatom eines benachbarten A3(A)-Liganden und von zwei Wassermolekülen in Abständen von 1.948(3) bis 1.989(3) Å komplexiert (Abb. D-63). In der leicht verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre des Li2 variieren die O-Li-O-Winkel im Bereich von 105.75(14) bis 117.58(15)°. Ein Wassermolekül ist ebenso wie die Anthranoylanthranilat-Anionen A1 und A2 (Abb. D-62) nicht an der Komplexierung der Lithiumionen beteiligt, sondern in ein System von Wasserstoffbrücken eingebunden (Tab. D-10), an dem alle aciden N-H und O-H-Funktionen beteiligt sind.

In der kristallinen Phase des  $\text{Li}(\text{HAnthAnthO})$  befindet sich die Carboxylatgruppe eines Liganden in einer verbrückenden Position zwischen zwei Lithiumionen (Li2 und Li3). Dieses Strukturmotiv wurde auch in den Komplexen mit dem flexiblen  $\alpha/\beta$ -Hydrogenylglutamat-Anion (Kap. D.1, Kap. D.2) gefunden und scheint durch die stark polarisierenden Lithiumionen bevorzugt gebildet zu werden. Neben der Koordination

eines Lithiumions durch ein amidisches Sauerstoffatom werden die verbleibenden neun Plätze in den Koordinationssphären der drei nicht-äquivalenten Lithiumionen von Wassermolekülen eingenommen.



**Abb. D-63:** Koordinationssphären der Lithiumionen in  $\text{Li}(\text{HAnthAnthO})(\text{H}_2\text{O})_3$ .

**Tab. D-10:** Wasserstoffbrücken in  $\text{Li}(\text{HAnthAnthO})(\text{H}_2\text{O})_3$ .

D-H····A	d(D-H) [Å]	d(H····A) [Å]	d(D····A) [Å]	<(DHA) [°]
N11-H11-O112	0.92(2)	1.86(2)	2.644(2)	143(2)
N12-H12M-O121	0.95(3)	2.07(2)	2.746(2)	127(2)
N21-H21-O211	0.84(2)	1.90(2)	2.623(2)	145(2)
N22-H22M-O221	0.87(2)	2.05(2)	2.688(2)	130(2)
N22-H22N-O031*	0.92(3)	2.09(3)	2.991(2)	166(2)
N31-H31-O311	0.88(2)	1.97(2)	2.694(2)	139(2)

Fortsetzung von **Tab. D-10**:

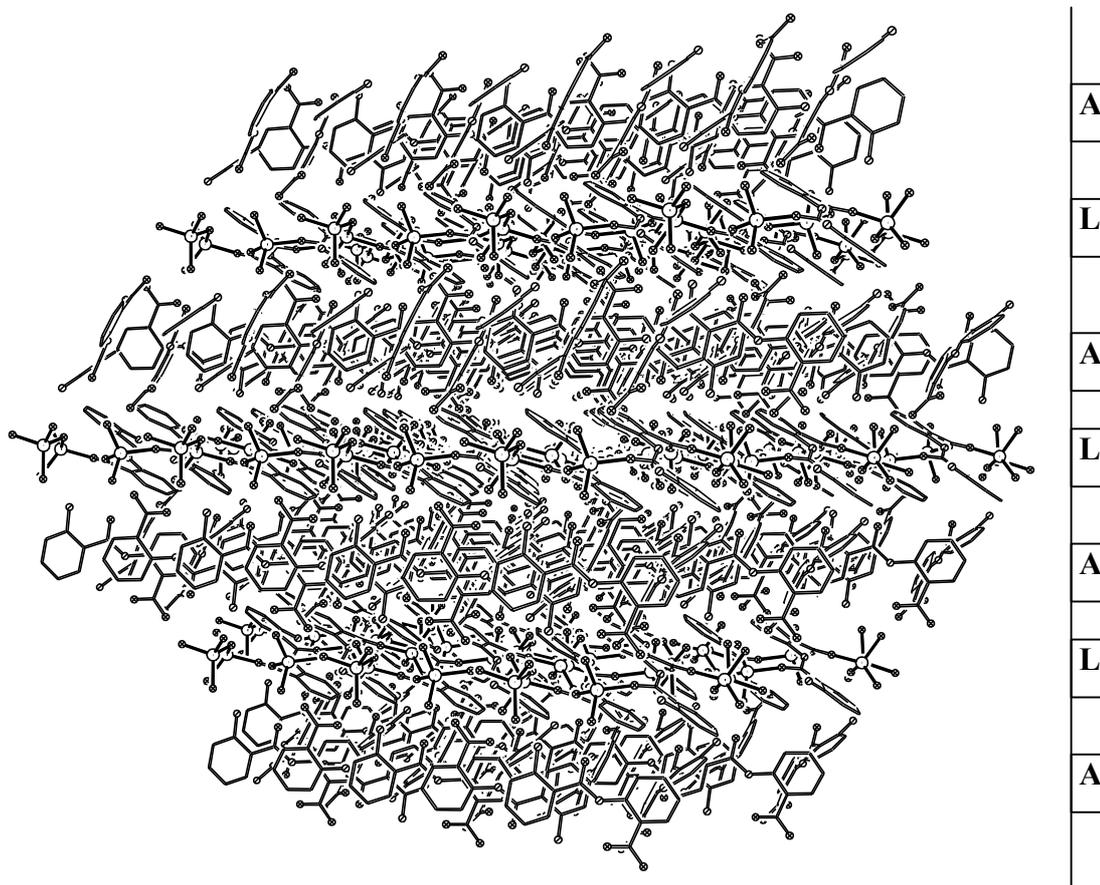
D-H.....A	d(D-H) [Å]	d(H.....A) [Å]	d(D.....A) [Å]	<(DHA) [°]
N32-H32M-O321	0.89(2)	2.03(2)	2.760(2)	139(2)
N32-H32N-O212*	0.88(3)	2.31(2)	3.083(2)	146(2)
O001-H01X-O013	0.90(1)	1.98(1)	2.846(2)	161(3)
O001-H01Y-O112*	0.90(1)	1.85(1)	2.739(2)	167(3)
O011-H11X-O022*	0.97(4)	1.99(4)	2.923(2)	162(3)
O011-H11Y-O021	0.90(4)	2.29(4)	3.056(2)	143(3)
O012-H12X-O111*	0.97(3)	1.88(3)	2.806(2)	160(3)
O012-H12Y-N22*	0.93(3)	2.10(3)	2.981(2)	157(3)
O013-H13X-O001*	0.91(5)	1.91(1)	2.786(2)	162(3)
O013-H13Y-O212*	0.91(5)	1.81(1)	2.699(2)	165(3)
O014-H14X-O312	0.96(3)	1.71(3)	2.654(2)	167(3)
O14-H14Y-N12*	0.96(3)	1.88(3)	2.825(2)	171(2)
O021-H21X-O111	0.90(1)	1.88(1)	2.772(2)	174(2)
O021-H21Y-O121*	0.90(1)	1.98(1)	2.845(2)	162(3)
O022-H22X-O221*	0.89(3)	1.88(3)	2.757(2)	168(3)
O022-H22Y-O212	0.92(3)	1.80(3)	2.720(2)	170(3)
O031-H31X-O001	0.92(3)	1.92(3)	2.841(2)	177(3)
O031-H31Y-O211*	0.87(3)	1.81(3)	2.669(2)	172(3)
O032-H32X-N32*	0.91(3)	1.96(3)	2.861(2)	170(3)
O032-H32Y-O112*	0.89(3)	2.07(3)	2.952(2)	170(3)

\*: Symmetrieezeugt.

Die stark bevorzugte Koordination von Wassermolekülen gegenüber den Donoratomen der Liganden weicht von den Beobachtungen bei den zuvor präsentierten Lithium-Verbindungen ab, in denen die Koordinationssphären der Lithiumionen maximal ein Wassermolekül beherbergen (Kap. D.1, D.2, D.3). Tatsächlich sind aber in der Literatur sehr wohl bereits etliche Lithiumsalze beschrieben, in denen das Metallion an mehrere Wassermoleküle gebunden ist. So liegen beispielsweise in Lithium-diethyldithiocarbamat isolierte Anionen neben komplexen  $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Dikationen (kantenverknüpfte

$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ -Tetraeder) vor.<sup>[198]</sup> Im Cokristall aus Perhydroantamanid (einem starren zyklischen Decapeptid) und zwei Äquivalenten Lithiumchlorid wird eines der beiden nicht äquivalenten Metallionen von einem amidischen Sauerstoffatom und drei Wassermolekülen komplexiert.<sup>[199]</sup>

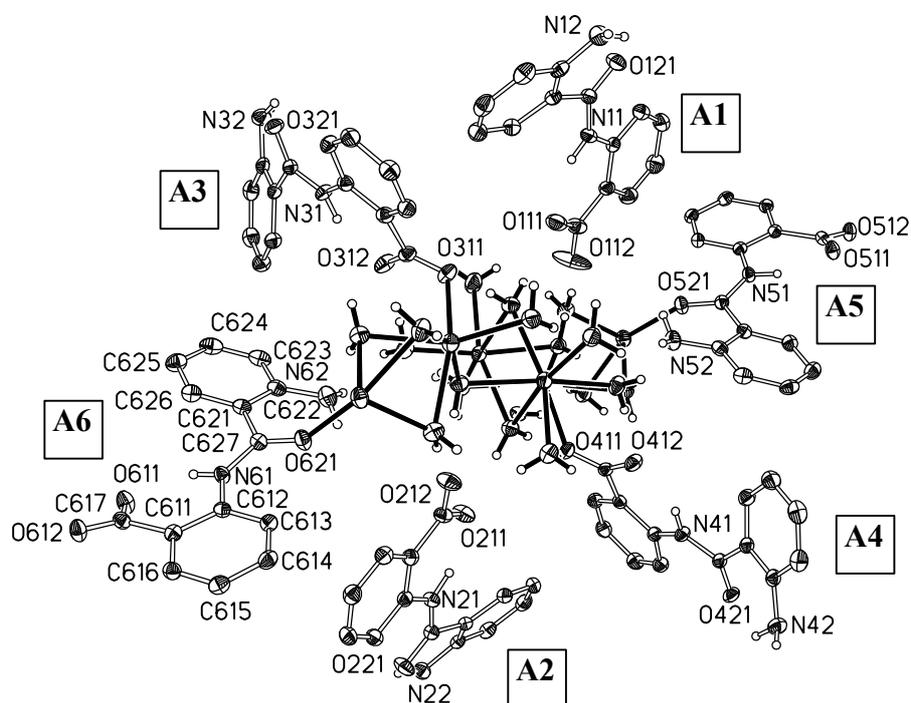
Die Beteiligung nur jedes dritten Anthranoylanthranilat-Anions an der Komplexbildung der Lithiumionen führt in der kristallinen Phase des  $\text{Li}(\text{HAnthAnthO})(\text{H}_2\text{O})_3$  zur Bildung positiv geladener  $[\text{Li}_3(\text{HAnthAnthO})_2(\text{H}_2\text{O})_9]_\infty$ -Schichten (L) neben negativ geladenen Schichten von Anionen (A) (Abb. D-64). Die Sauerstoff- und Stickstoffatome der Anthranoylanthranilat-Anionen in den A-Schichten sind auf die L-Schichten gerichtet und werden in dieser Position durch Wasserstoffbrücken fixiert.



**Abb. D-64:** Schichtenbildung in der kristallinen Phase des  $\text{Li}(\text{HAnthAnthO})(\text{H}_2\text{O})_3$ .

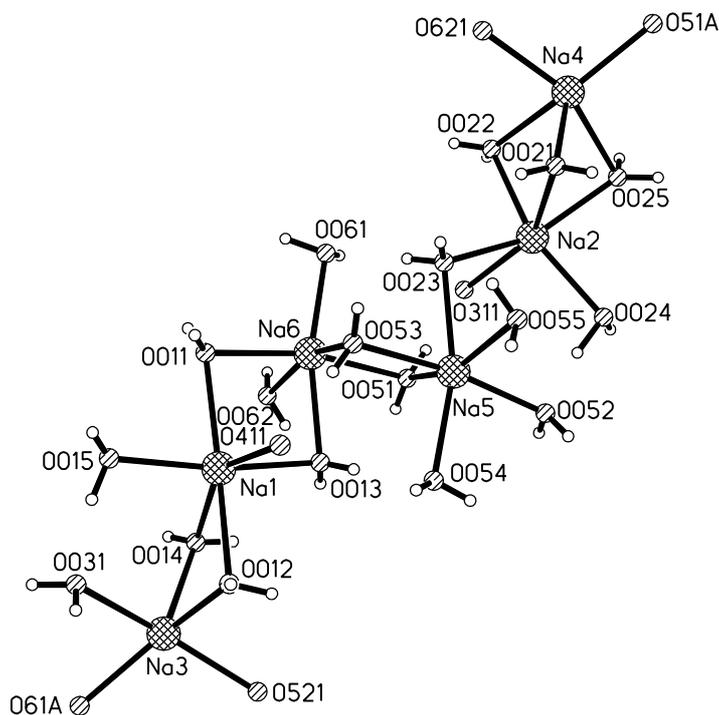
### 5.4.2 Kristallstruktur des Natrium(anthranoyl)anthranilats

Die Verbindung kristallisiert als Trihydrat in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwölf Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält nicht weniger als sechs Formeleinheiten ( $Z = 2$ ) (Abb. D-65). Die Anthranoylanthranilat-Anionen liegen wie im freien Dipeptid oder seinem Lithiumsalz in der *trans*-Konformation vor, die durch Wasserstoffbrücken stabilisiert ist (Kap. D.5.2).



**Abb. D-65:** Asymmetrische Einheit in  $\text{Na}(\text{HAnthAnthO})(\text{H}_2\text{O})_3$  (ORTEP-Zeichnung).

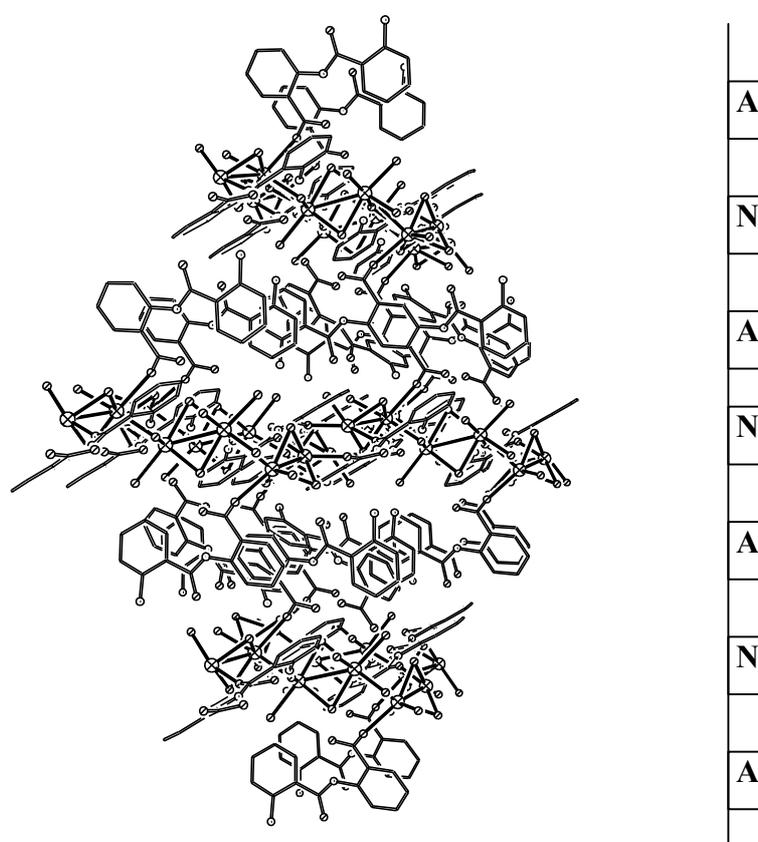
In Analogie zum korrespondierenden Lithiumsalz werden die Metallionen überwiegend von Wassermolekülen umgeben, ergänzt durch ausgewählte Sauerstoffatome der Anthranoylanthranilat-Anionen A3, A4, A5 und A6. Die Na-O-Abstände weisen keine Besonderheiten auf. Die sechs unabhängigen Kationen sind in Sechser-Gruppen angeordnet. Mit Ausnahme der peripheren, fünffach koordinierten Natriumionen Na3 und Na4 zeigen die mittleren Natriumionen (Na1, Na2, Na5 und Na6) verzerrt oktaedrische Koordination (Abb. D-66).



**Abb. D-66:** Koordinationssphären der Natriumionen in  $\text{Na}(\text{HAnthAnthO})(\text{H}_2\text{O})_3$ .

Nur sechs der 34 Koordinationsplätze einer  $\text{Na}_6$ -Kette werden von Sauerstoffdonoren der Dipeptid-Anionen besetzt. Die äußeren Natriumionen ( $\text{Na}_3$ ,  $\text{Na}_4$ ) werden von je einem Carboxylat- und einem Amid-Sauerstoffatom der Liganden A5 und A6 komplexiert. Die Koordinationssphäre der zentralen Metallionen ( $\text{Na}_5$ ,  $\text{Na}_6$ ) ist ausschließlich aus Wassermolekülen zusammengesetzt, und die verbleibenden zwei Kationen werden von einem Carboxylat-Sauerstoffatom eines A3- ( $\text{Na}_2$ ) bzw. eines A4-Liganden ( $\text{Na}_1$ ) komplexiert. Die 18 Wassermoleküle dieses Trihydrats (sechs Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit) sind derart auf die verbleibenden 28 Plätze verteilt, daß die Natriumionen  $\text{Na}_3/\text{Na}_1$ ,  $\text{Na}_1/\text{Na}_6$  sowie  $\text{Na}_6/\text{Na}_5$  über zwei und  $\text{Na}_5/\text{Na}_2$  über eines der Wassermoleküle verbrückt werden. Die Metallionen  $\text{Na}_2/\text{Na}_4$  weisen eine nach Literaturdurchsicht bislang nicht bekannte Verknüpfung über drei Wassermoleküle auf.

Die unvollständige Beteiligung der Anthranoylanthranilat-Anionen an der Metallkoordination führt auch im  $\text{Na}(\text{HAnthAnthO})(\text{H}_2\text{O})_3$  zur Bildung positiv geladener  $[\text{Na}_3(\text{HAnthAnthO})_2(\text{H}_2\text{O})_9]_{\infty}^-$ -Schichten (N) neben negativ geladenen Schichten parallel angeordneter Anionen (A) (Abb. D-67). *p-p*-Stacking trägt aufgrund des großen Abstandes benachbarter Benzolringe ( $d > 4 \text{ \AA}$ ) nicht zur Stabilität der kristallinen Phase bei.



**Abb. D-67:** Kristalline Phase des  $\text{Na}(\text{HAnthAnthO})(\text{H}_2\text{O})_3$ .

Die polaren Gruppen der Anthranoylanthranilat-Liganden in den Anionen-Schichten sind den Kationen-Schichten zugewandt und werden durch die Bildung von Wasserstoffbrücken fixiert (Tab. D-11). Die hier beobachtete Schichtbildung findet ihre Analogie in einigen Natrium-Komplexen mit Bioliganden, wie etwa dem Natrium- $\alpha$ -L-

hydrogenglutamat Pentahydrat<sup>[69]</sup> oder dem Dinatriumglyphosat Nonahydrat<sup>[200]</sup>, in denen polymere  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]_{\infty}$ -Ketten aus kantenverknüpften  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ -Oktaedern vorliegen.

Insgesamt ist die Komplexierungsfähigkeit der Anthranoylanthranilsäure gegenüber den leichten Alkaliionen deutlich geringer als die der Anthranilsäure selbst. Im Gegensatz dazu bilden einige zweiwertige 3d-Metalle sehr stabile Anthranoylanthranilate, was hohe Selektivitäten bei der Metall-Bindung an Biomolekülen andeutet.

Die Probleme bei der Zucht von Einkristallen der Anthranoylanthranilate der schweren Alkalimetalle, deren Metallionen in der kristallinen Phase nicht bevorzugt an Wassermoleküle binden,<sup>[190]</sup> sind damit unmittelbar auf die schlechten Ligandeigenschaften des Anthranoylanthranilat-Anions gegenüber großen Alkali-Kationen zurückzuführen.

**Tab. D-11:** Wasserstoffbrücken in  $\text{Na}(\text{HAnthAnthO})(\text{H}_2\text{O})_3$ .

D-H····A	d(D-H) [Å]	d(H····A) [Å]	d(D····A) [Å]	<(DHA) [°]
N11-H11-O111	0.87(3)	1.89(3)	2.648(2)	146(2)
N12-H12V-O121	0.93(2)	2.13(2)	2.782(3)	126(2)
N12-H12W-O111*	0.85(3)	2.62(3)	3.456(3)	167(3)
N21-H21-O211	0.91(3)	1.83(3)	2.639(2)	145(2)
N22-H22V-O221	0.92(3)	2.12(3)	2.740(3)	124(2)
N31-H31-O312	0.90(3)	1.81(3)	2.604(2)	146(2)
N32-H32V-O321	0.87(3)	2.24(3)	2.855(3)	128(2)
N41-H41-O412	0.87(2)	1.87(2)	2.635(2)	146(2)
N42-H42W-O421	0.89(3)	2.21(3)	2.814(3)	125(2)
N51-H51-O511	0.88(3)	1.89(3)	2.653(2)	144(2)
N52-H52V-O521	0.88(3)	2.22(3)	2.738(2)	117(2)
N52-H52W-O054	0.89(3)	2.56(3)	3.375(3)	153(2)
N61-H61-O611	0.85(3)	1.89(3)	2.622(2)	143(3)
N62-H62V-O061	0.87(3)	2.56(3)	3.339(3)	149(2)
N62-H62W-O621	0.90(3)	2.22(3)	2.739(3)	116(2)

Fortsetzung von **Tab. D-11**.

D-H.....A	d(D-H) [Å]	d(H.....A) [Å]	d(D.....A) [Å]	<(DHA) [°]
O011-H11Y-N22*	0.87(4)	2.12(4)	2.954(3)	159(3)
O011-H11Z-O612*	0.85(3)	1.95(3)	2.798(2)	174(3)
O012-H12Y-N52	0.90(3)	2.00(3)	2.878(3)	165(3)
O013-H13Y-O054	0.81(3)	1.99(3)	2.803(2)	172(3)
O013-H13Z-O112	0.89(3)	1.79(3)	2.665(2)	171(3)
O014-H14Y-O015*	0.89(3)	1.90(3)	2.782(2)	174(3)
O014-H14Z-O112	0.91(4)	1.92(4)	2.813(2)	167(3)
O015-H15Y-O221*	0.83(3)	1.93(3)	2.749(2)	169(3)
O015-H15Z-O031	0.93(4)	1.77(4)	2.649(2)	156(3)
O021-H21Y-O212	0.90(3)	1.90(3)	2.805(2)	174(3)
O021-H21Z-O024*	0.92(4)	1.86(4)	2.759(2)	164(3)
O022-H22Y-N62	0.91(4)	1.91(4)	2.792(3)	163(3)
O023-H23Y-O061	0.87(3)	1.98(3)	2.853(2)	178(3)
O023-H23Z-O212	0.83(3)	1.90(3)	2.714(2)	167(3)
O024-H24Y-O121*	0.88(3)	1.97(3)	2.836(2)	171(3)
O024-H24Z-O052	1.09(5)	1.62(5)	2.698(2)	172(4)
O025-H25Y-O055*	0.89(3)	1.92(3)	2.805(2)	175(3)
O025-H25Z-O421*	0.92(3)	1.94(3)	2.821(2)	158(3)
O031-H31Y-O062*	0.94(4)	1.85(4)	2.784(2)	173(3)
O031-H31Z-O321*	0.86(3)	1.88(3)	2.723(2)	167(3)
O051-H51Y-O111	0.88(3)	2.17(3)	3.037(2)	171(3)
O051-H51Z-O311	0.91(4)	1.88(4)	2.788(2)	175(3)
O052-H52Y-N12	0.92(4)	2.11(4)	2.946(3)	151(3)
O052-H52Z-O512*	0.90(3)	1.81(4)	2.704(2)	174(3)
O053-H53Y-O411	0.82(3)	1.99(3)	2.815(2)	176(3)
O053-H53Z-O211	0.91(3)	1.99(3)	2.893(2)	178(3)
O054-H54Y-O511*	0.85(3)	1.92(3)	2.767(2)	173(3)
O054-H54Z-O412	0.85(3)	1.89(3)	2.743(2)	174(3)

Fortsetzung von **Tab. D-11**.

D-H.....A	d(D-H) [Å]	d(H.....A) [Å]	d(D.....A) [Å]	<(DHA) [°]
O055-H55Y-N42*	0.86(3)	2.07(3)	2.879(3)	157(2)
O055-H55Z-O212	0.89(4)	1.99(4)	2.816(2)	155(3)
O061-H61Y-O611*	0.95(3)	1.77(3)	2.707(2)	172(3)
O061-H61Z-O312	0.84(3)	1.94(3)	2.769(2)	168(3)
O062-H62Y-N32*	0.86(4)	2.05(4)	2.882(3)	162(3)
O062-H62Z-O112	0.80(4)	2.26(4)	2.970(3)	148(4)
O062-H62Z-O111	0.80(4)	2.64(4)	3.373(3)	152(3)

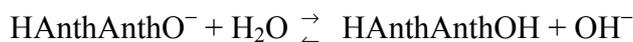
\*: Symmetrieezeugt.

## 5.5 Erdalkali-bis-(anthranoyl)anthranilate

Die Darstellung von Erdalkali-bis-(anthranoyl)anthranilaten durch direkte Neutralisation des Dipeptids mit den Erdalkalihydroxiden in wässriger Lösung ist bisher nicht gelungen. Beim Mischen von Lösungen der Erdalkalichloride und Natrium(anthranoyl)-anthranilat wird die langsame Bildung der schwerlöslichen Erdalkalihydroxide beobachtet:



Die Bildung der Erdalkalihydroxide ist auf die Protolyse der stark basischen Anthranoylanthranilat-Anionen zurückzuführen:

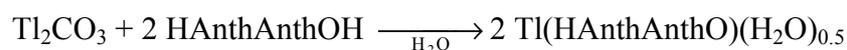


Die unerwünschte Bildung der Erdalkalihydroxide erschwerte auch die Darstellung der Erdkali-bis-anthranilate (Kap. C.4). Das Problem konnte dort durch Variation der Reaktionsführung umgangen werden, und zwar im Fall der Magnesium-Verbindung durch Puffern der Natriumanthranilat-Lösung und im Fall der schweren Erdalkalimetalle durch Umsetzung der Erdalkalichloride mit Anthranilsäure in einem Wasser/Methanol-Gemisch (1:1) und anschließender Erhöhung des pH-Wertes durch Zugabe von Ammoniak.

Diese modifizierten Reaktionsbedingungen können nicht auf das Erdkali-bis-(anthranoyl)anthranilat-System übertragen werden: Da Anthranoylanthranilsäure nur in sehr geringem Umfang in Wasser löslich ist, bewirkt Säurezugabe zu einer Anthranoylanthranilat-Lösung das Ausfällen des Dipeptids. Weiterhin beobachtet man auch in Wasser/Methanol-Mischungen nach Erhöhung des pH-Werts durch Zugabe von Ammoniak die Bildung von Erdalkalihydroxiden.

## 5.6 Kristallstruktur des Thallium(anthranoyl)anthranilats

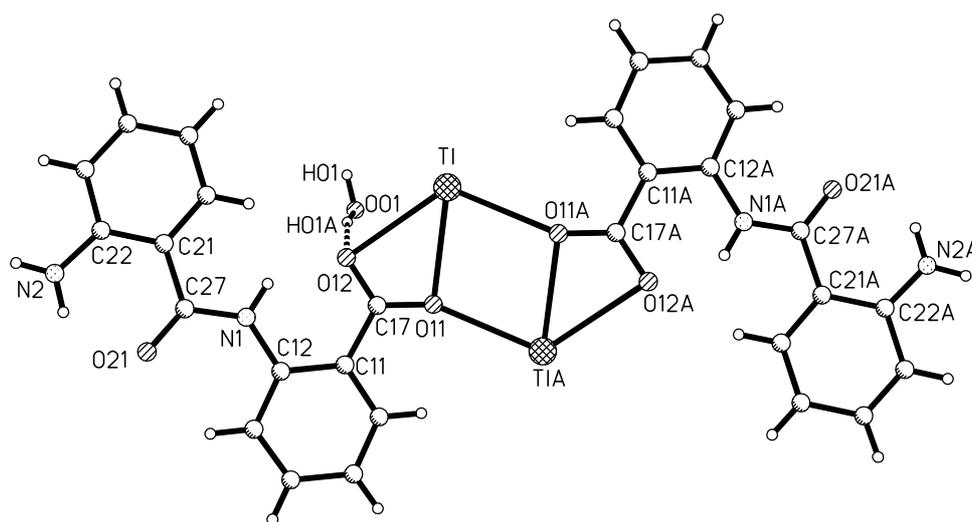
Angesichts der in den kristallinen Phasen der *ortho*-funktionalisierten Thalliumbenzoate beobachteten strukturellen Vielfalt (Kap. D.4) schien auch die Struktur des Thallium-anthranoylanthranilats von großem Interesse. Die Verbindung wird durch Umsetzung von Thalliumcarbonat mit dem freien Dipeptid im Molverhältnis 1:2 in wässriger Lösung dargestellt.



Die an Luft stabile Verbindung kristallisiert aus dem Reaktionsansatz in Form monokliner Kristalle, Raumgruppe  $C2/c$ , mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält eine Formeleinheit, bestehend aus einem Thalliumion, das von den Carboxylat-Sauerstoffatomen eines Anthranoylanthranilat-Anions asymmetrisch komplexiert wird [Tl1-O11 2.656(3), Tl1-O12 2.823(4) Å]. Die Position des Wassermoleküls ist symmetriebedingt nur zur Hälfte anzurechnen. Das Wasserstoffatom des halben Wassermoleküls konnte lokalisiert und isotrop verfeinert werden.

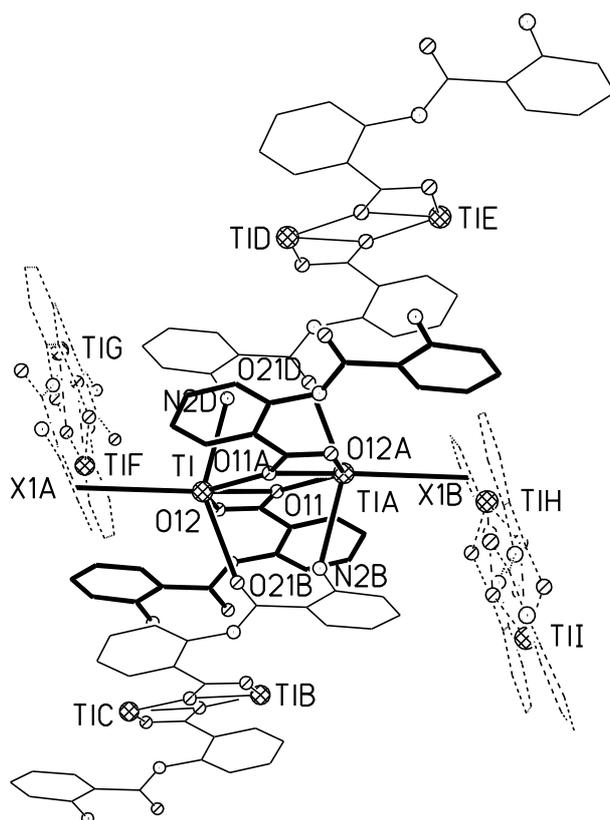
Die Bindung des Thalliumions an die Carboxylatgruppe ist angesichts des großen Tl-O12-Abstands von 2.823(4) Å als Grenzfall der Chelatisierung zu betrachten. Die Beteiligung des Sauerstoffatoms O12 an einer Wasserstoffbrücke zum Wassermolekül [H01A····O12 1.92(5) Å; O01-H01A-O12 167(5)°] kann dabei ein Grund sein für die schwache Tl-O12-Wechselwirkung.

Die Formeleinheiten dimerisieren unter Bildung eines ebenen  $Tl_2O_2$ -Vierrings [Tl-O11A 2.665(2) Å; O11-Tl-O11A 76.49(8), Tl-O1-T1A 103.51(8)°] (Abb. D-68). Die  $TlCO_2$ -Rhomboeder weichen nur geringfügig von dieser  $Tl_2O_2$ -Ebene ab [O11A-Tl-O11-C17 167.4(3)°].



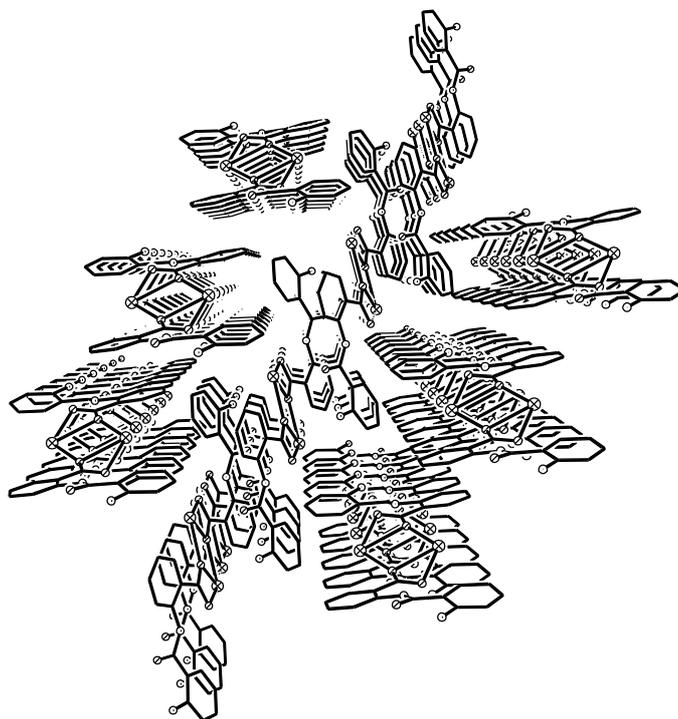
**Abb. D-68:** Dimere Einheiten in der Struktur von  $Tl(HAnthAnthO)(H_2O)_{0.5}$ .

Die planaren Dimere sind parallel zueinander angeordnet und aggregieren in der kristallinen Phase zu Stapeln. *p-p*-Stacking ist dabei nicht zu beobachten. Die Thalliumionen bilden innerhalb der Stapel in einer Richtung schwache Kontakte zu einer Aminogruppe [Tl-N2D 3.000(4) Å] und in entgegengesetzter Richtung zu einem amidischen Sauerstoffatom [Tl-O21B 2.864(4) Å] aus (Abb. D-69).



**Abb. D-69:** Koordinationssphäre der Thalliumionen in  $\text{Tl}(\text{HAnthAnthO})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ .

Die Lage der Stapel zueinander wird vermutlich durch schwache Tl-Aren-Kontakte zwischen den Stapeln [Tl-X1A 3.823(6) Å] bestimmt, allerdings unter einem Winkel von nur  $65^\circ$  (Abb. D-69, D-70). Das durch Sauerstoff- und Stickstoffatome in lediglich einer Hemisphäre komplexierte Thalliumion hat nach dieser Betrachtungsweise in Analogie zum Thalliumanthranilat eine halboffene Koordinationssphäre.



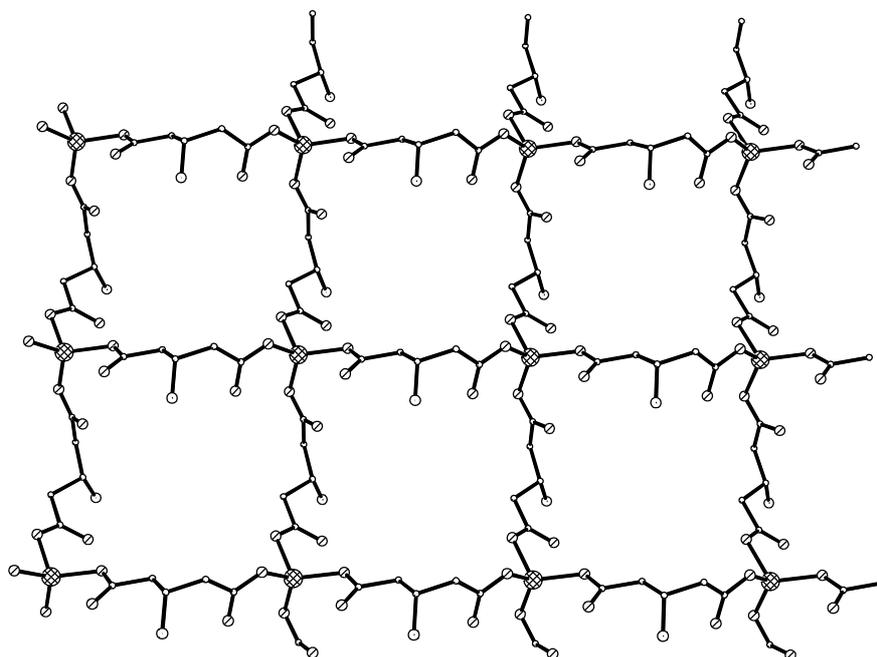
**Abb. D-70:** Packungsmuster der kristallinen Phase des  $\text{Tl}(\text{HAnthAnthO})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ .

Das Thallium(I)-Kation bildet im Gegensatz zu den Alkali- und Erdalkali-Kationen einen auffallend stabilen Komplex mit dem Anthranoylanthranilat-Anion. Dieses Ergebnis bestätigt die bereits existierenden Hinweise, daß das schwere IIIA-Metall z. B. die nur schwach komplexierten Kaliumionen aus deren Bindungsstellen verdrängen kann. Aufgrund der hohen Flexibilität bei der Wahl der Koordinationsgeometrien und -partner stehen dem Schwermetall in Proteinen zudem ganz unterschiedliche Bindungsplätze offen. Die in dieser Arbeit vorgestellten Thallium-Komplexe legen es deshalb nahe, die hohe Toxizität des Schwermetalls auf die asymmetrischen Koordinationsgeometrien dieses Kations zurückzuführen, die in biologischen Systemen eine Umorganisation der Akzeptor-Geometrie erwingen.

## E Zusammenfassung

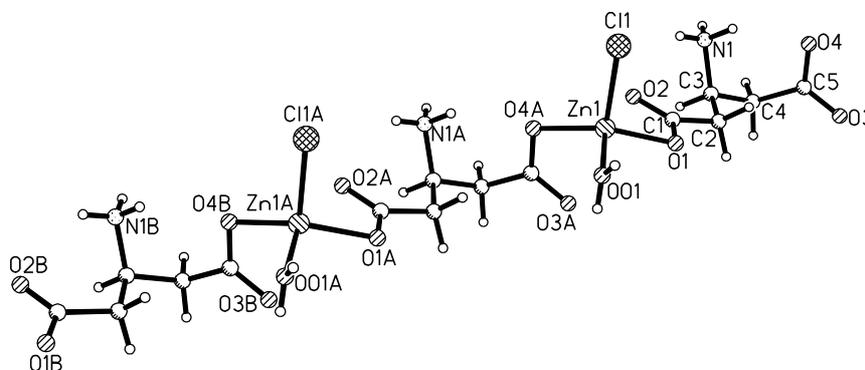
Die vorliegende Arbeit ist ein Beitrag zur *Bioanorganischen Chemie* der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie des Zinks und des Thalliums. Das Interesse war dabei auf die Strukturchemie der Komplexe dieser Metalle mit  $\beta$ -Aminosäuren und einem  $\beta$ -Dipeptid gerichtet, um über eine Variation der klassischen  $\alpha$ -Aminosäuren und  $\alpha$ -Dipeptide letztlich allgemeine Prinzipien für die *in vivo*-Koordination dieser Metalle ableiten zu können. Die wichtigsten Substrate waren  $\beta$ -Glutaminsäure ( $\beta$ -GluH<sub>2</sub>), Anthranilsäure (HAnth) und Anthranoylanthranilsäure (HAnthAnthOH).

Das komplexchemische Verhalten der  $\beta$ -Glutaminsäure weicht deutlich von dem der  $\alpha$ -Glutaminsäure ab. Diese neuartigen Ligandeigenschaften sind am Beispiel des Zink-bis- $\beta$ -hydrogenylglutamat gut zu erkennen. Die Verbindung wird durch Neutralisation des basischen Zinkoxids mit  $\beta$ -Glutaminsäure im Verhältnis 1:2 in wässriger Lösung dargestellt und kristallisiert als Trihydrat aus der Reaktionslösung. Das Zinkion in  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})_2(\text{H}_2\text{O})$  wird (verzerrt) tetraedrisch von den Carboxylat-Sauerstoffatomen von vier verschiedenen  $\beta$ -Hydrogenylglutamat-Anionen komplexiert. In Übereinstimmung mit Prinzipien des *Crystal Engineering* entsteht aus den vierbindigen Knoten und den zweibindigen "Spacern" eine Schichtstruktur (Abb. E-1) aus 32-gliedrigen  $[\text{Zn}(\beta\text{-GluH})]_4$ -Ringen. Die Zinkionen einer Schicht spannen ebene Rechtecke auf. Benachbarte Schichten werden unter Versatz um eine halbe Kantenlänge so angeordnet, daß sich ein komplexes System von Wasserstoffbrücken ausbilden kann.



**Abb. E-1:** Schichtstruktur in  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$  (ohne interstitielle Wassermoleküle).

Die Absättigung von zwei der vier Koordinationsstellen am Zinkion durch ein nicht-verbrückendes Anion und ein Wassermolekül setzt die Dimensionalität der Polymerstruktur von zwei auf eins herab: In der aus äquimolaren Mengen Zink-bis-β-hydrogen-glutamat und Zinkchlorid in wässriger Lösung darstellbaren ternären  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ -Verbindung liegen dementsprechend eindimensionale Polymerstränge vor (Abb. E-2).

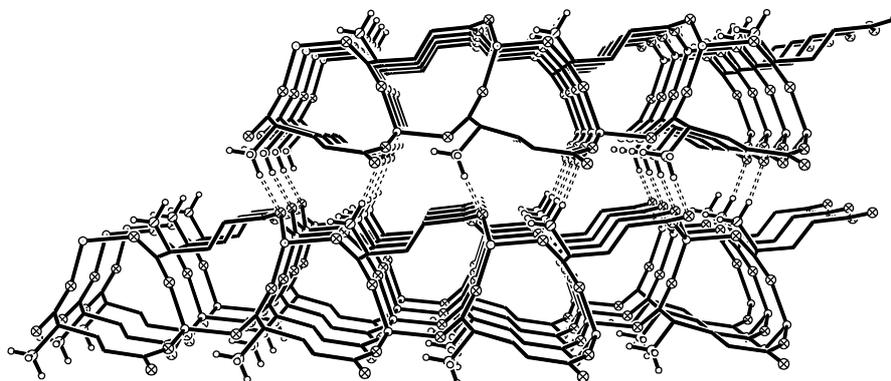


**Abb. E-2:** Polymerstränge in  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ .

Bei den *Alkalimetallen* sind die Strukturprinzipien vor allem nach den Koordinationsradien abgestuft. Im Fall des *Lithiums* konnten Komplexe mit sowohl dem  $\beta$ - als auch dem  $\alpha$ -Hydrogenglutamat-Anion durch Einkristall-Röntgenbeugung charakterisiert werden. Beide Verbindungen kristallisieren nach Neutralisation der  $\alpha/\beta$ -Aminosäure mit Lithiumhydroxid aus wässriger Lösung aus.

In  $\text{Li}(\beta\text{-GluH})(\text{H}_2\text{O})$  werden die Lithiumionen von einem Wassermolekül und den Carboxylat-Gruppen dreier Anionen komplexiert. Es resultiert eine Schichtstruktur, die alternierend aus acht- und 32-gliedrigen Ringen zusammengesetzt ist. Die Lithiumionen eines 32-gliedrigen Rings spannen ebene Parallelogramme auf. Durch die versetzte Stapelung benachbarter Schichten und die Neigung der acht- gegen die 32-gliedrigen Ringe wird ein System von Wasserstoffbrücken stabilisiert.

In wasserfreiem  $\text{Li}(\alpha\text{-GluH})$  sind die Kationen an vier Anionen (verzerrt) tetraedrisch koordiniert. Die auch hier resultierende Schichtstruktur ist alternierend aus zwölf- und sechzehn-gliedrigen Ringen aufgebaut. Durch die zueinander senkrechte Anordnung der beiden Ringsysteme und die unversetzte Stapelung benachbarter Schichten wird in  $\text{Li}(\alpha\text{-GluH})$  ein ausgedehntes Porensystem gebildet, das in der einen Richtung über die 12- und in der anderen Richtung über die 16-gliedrigen Ringe zugänglich ist (Abb. E-3). Die Schichtenabfolge wird über Wasserstoffbrücken fixiert.



**Abb. E-3:** Einblick in das Porensystem in kristallinem  $\text{Li}(\alpha\text{-GluH})$ .

Untersuchungen an Anthranilat-Komplexen konzentrierten sich auf die Alkalimetalle und Thallium(I), um die grundsätzlichen Unterschiede im Koordinationsverhalten zwischen einwertigen Kationen mit Edelgasschale bzw.  $s^2$ -Konfiguration zu erkennen. Hieraus könnten sich auch Ansatzpunkte für ein besseres Verständnis der unterschiedlichen physiologischen Wirkung ergeben.

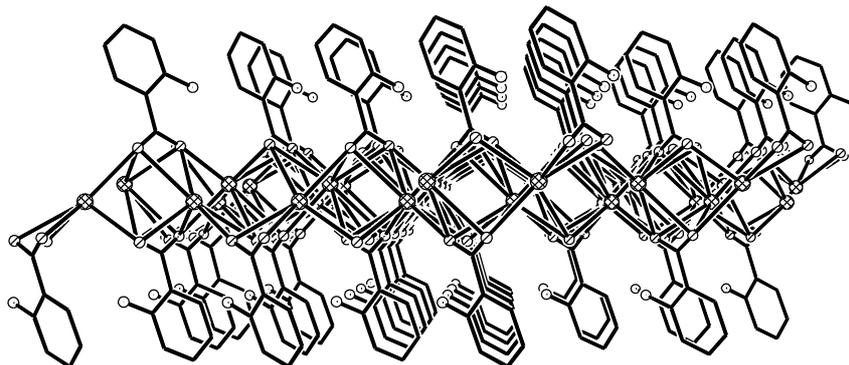
Die Alkalianthranilate können durch direkte Neutralisation der Anthranilsäure mit den entsprechenden Alkalihydroxiden in wässriger Lösung dargestellt werden. Mit Ausnahme des Cäsiumanthranilats kristallisieren die Verbindungen in der erwarteten Stöchiometrie aus. Im Fall des Cäsiumanthranilats entstanden erst nach Absorption von Kohlendioxid aus der Luft Einkristalle, die als Cäsium(hydrogendianthranilat) identifiziert wurden. Nebenprodukt aufgrund der  $\text{CO}_2$ -Absorption ist  $\text{CsHCO}_3$ , das ebenfalls in einkristalliner Form ausfällt. Kristalle des  $\text{CsAnth}$  konnten auch unter Stickstoffatmosphäre (zum Ausschluß von Kohlendioxid) bislang nicht erhalten werden.

In den Anthranilat-Verbindungen tritt durchwegs *O,O*-Chelatisierung auf, bei den Natrium- und den Cäsiumionen beobachtet man zusätzlich *N,O*-Chelatisierung. Die Alkali-Kationen mit Ausnahme des Cäsiumions in  $\text{Cs}[\text{H}(\text{Anth})_2]$  beherbergen auch Wassermoleküle in der inneren Koordinationssphäre und erreichen damit eine vollständige Umhüllung. Die dabei gebildeten Koordinationsgeometrien zeigen vor allem bei den großen Kationen keine Regelmäßigkeiten im Sinne einer Annäherung an symmetrische Polyeder.

Charakteristisch für die Alkalianthranilate mit großen Kationen ist die Organisation der Komponenten in Doppelschichten mit polaren Kernzonen und hydrophoben Oberflächen (Abb. E-4). Die polaren Kernzonen enthalten die Metallionen und (gegebenenfalls) die Wassermoleküle. Die Anthranilat-Anionen sind darauf beidseitig so angeordnet, daß deren polare Gruppen nach innen gerichtet sind. Die *hydrophoben* Benzolringe schirmen damit die polaren Kernzonen nach außen ab. *p-p-Stacking* zwischen den Aromaten ist nicht zu beobachten. In der polaren Kernzone bildet sich auch ein System von Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen und den Carboxylat- und Aminogruppen.

Im Lithioanthranilat findet sich kein Schichtgitter. Stattdessen treten die Komponenten zu eindimensionalen Verbänden zusammen. Die fünffach *O*-koordinierten Lithiumkationen bilden mit den Anionen kleine Kompartimente, die über gemeinsame Flächen zu Strängen aggregieren. Benachbarte Stränge sind über Wasserstoffbrücken verknüpft, die von den nicht an der Lithium-Koordination beteiligten Aminogruppen ausgehen.

Aus der Reihe der analogen Alkalisalicylate konnte nur das Cäsiumsalz (als Monohydrat) kristallisiert werden. Man findet ebenfalls eine Schichtstruktur, in der die Cäsiumionen von phenolischen und Carboxylat-Sauerstoffatomen sowie Wassermolekülen insgesamt achtfach koordiniert sind. Die polaren Einheiten sind wieder in die Kernzonen von Doppelschichten eingebettet.



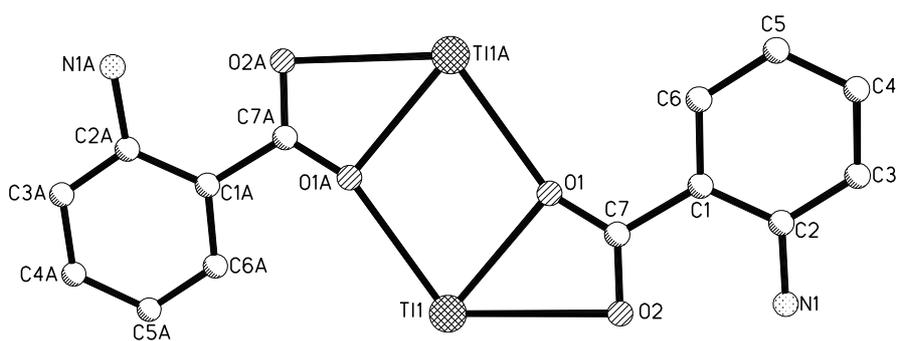
**Abb. E-4:** Doppelschichten in  $\text{Rb}(\text{Anth})(\text{H}_2\text{O})$ .

Um bei Thallium(I)-Komplexen auf eine breitere Basis von Strukturdaten zurückgreifen zu können, wurde neben Thallioanthranilat auch das korrespondierende Salicylat sowie von beiden die entsprechenden in 3- oder 4-Position methylysubstituierten Derivate untersucht. Die Verbindungen können durch Neutralisation von Thalliumcarbonat mit den Benzoesäuren im Molverhältnis 1:2 in wässriger Lösung

dargestellt werden. Mit Ausnahme des als Hemihydrat kristallisierenden Thallium-4-methylantranilats wurden die Produkte als Anhydrate isoliert.

Die Strukturuntersuchungen zeigten, daß selbst die Einführung sterisch wenig anspruchsvoller Methylgruppen in der 3- oder 4-Position des Benzolrings bei den Thallium(I)-antranilaten und -salicylaten zu signifikanten Variationen des Bauprinzips führt.

Allen Verbindungen ist immerhin die Chelatisierung der Thalliumionen durch die Carboxylat-Sauerstoffatome des Liganden gemeinsam. Lediglich im Thallium-4-methylantranilat wird jedes zweite Thalliumion nicht chelatisiert, sondern befindet sich in einer verbrückenden Position zwischen zwei Carboxylat-Sauerstoffatomen. Mit Ausnahme des Thallium-3-methylsalicylats dimerisieren die Formeleinheiten, wobei große Unterschiede in der Verknüpfung zu beobachten sind. So stehen den Dimeren des Thalliumantranilats, -3-methylantranilats und -salicylats (Abb. E-5) mit inversionsymmetrischen planaren Rauten die dimeren 4-Methylantranilate und 4-Methylsalicylate mit stark gefalteten  $Tl_2O_2$ -Rhomboidern gegenüber.

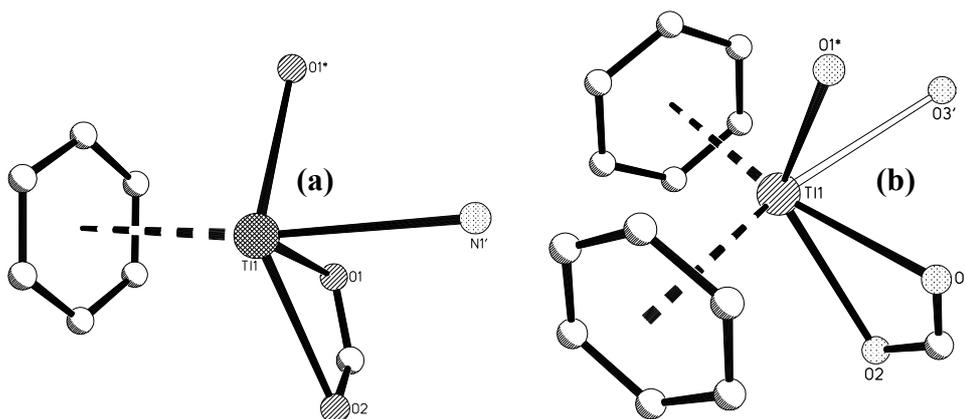


**Abb. E-5:** Dimerisierung in  $Tl(\text{Anth})$ .

Ähnliche Unterschiede existieren hinsichtlich der Beteiligung der Amino- bzw. Hydroxy-Gruppen an der Komplexbildung der Thalliumionen: Eine Koordination dieser Funktionen wird nur bei Thalliumanthranilat, -salicylat und -3-methylsalicylat beobachtet. In den meist gestapelten Dimeren ist die Koordinationssphäre der Thalliumionen somit noch weithin offen. Die Donoratome (O, N) decken höchstens eine Hemisphäre der Kationen ab.

In der anderen Hemisphäre finden sich teilweise schwache Wechselwirkungen mit  $\pi$ -Systemen benachbarter Anionen. Solche  $\eta^6$ -Aren-Kontakte werden mit Ausnahme des Thallium-3-methylsalicylats in allen Verbindungen beobachtet. Im Thalliumsalicylat wird das Thalliumion sogar von zwei Benzolringen abgedeckt, während die übrigen Salze nur einen solchen Kontakt bilden (Abb. E-6). Thallophile Kontakte haben offenbar keinen oder nur einen sehr geringen Einfluß auf die Strukturmuster.

Die Tendenz der Thallium(I)-Kationen zu nur halbseitiger Koordination mit Aminosäuren zeigt den fundamentalen Unterschied zum Komplexbildungsverhalten der großen Alkali-Kationen.



**Abb. E-6:** Koordinationssphären der Thalliumionen in Tl(Anth) (a) und Tl(Sal) (b).

Abschließend wurden die strukturellen Arbeiten auf ein einfaches Dipeptid ausgedehnt. Die dazu ausgewählte Anthranoylanthranilsäure ( $pK_s = 9.80 \pm 0.14$ ) liegt in der kristallinen Phase in einer *trans*-Konformation vor, die durch Wasserstoffbrücken-Bindungen stabilisiert wird.

Im Thalliumsalz dieser Säure treten die Formeleinheiten wieder als Dimere mit dem schon bekannten Strukturprinzip des  $Tl_2O_2$ -Vierrings auf. Zusätzlich bestehen schwache Kontakte der Thalliumionen zu einem Anilin-Stickstoff- und einem amidischen Sauerstoffatom, so daß auch in dieser Verbindung (in lediglich einer Hemisphäre) fünffach koordinierte Metallionen vorliegen.

Im Lithium- und Natrium-(anthranoyl)anthranilat, die beide als Trihydrate kristallisieren, sind die Metallionen vollständig von Sauerstoff-Donoren umgeben. Es entstehen Schichtstrukturen, wobei allerdings teilweise eine Aufteilung in kationische und anionische Kompartimente erfolgt, was auf die weit größere Ausdehnung der flachen Struktur des Peptids zurückgeht.

## **F Experimentalteil**

### **1. Allgemeines**

#### **1.1 Umgang mit Thallium und dessen Verbindungen**

Thallium und seine Verbindungen werden als extrem toxisch eingestuft. Der Umgang mit Thallium-Verbindungen erfordert daher besondere Vorsichtsmaßnahmen, die streng eingehalten werden müssen.

#### **1.2 Allgemeine Arbeitstechniken**

Für die Reaktionen wurde ausschließlich bidestilliertes Wasser aus einer Quarz-Bidistille *Typ Bi 16* (Heraeus, Hanau) verwendet. Unter Schutzgasatmosphäre wurde nur gearbeitet, wenn dies ausdrücklich vermerkt ist. Als Schutzgas diente nachgereinigter (*BTS*-Katalysator, BASF) und getrockneter (Molekularsieb 4 Å) Stickstoff. Organische Lösungsmittel und Ausgangskemikalien waren mit Ausnahme der Anthranoyl-anthranilsäure kommerziell erhältlich und wurden, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

### **2. Charakterisierung der Verbindungen**

#### **2.1 Elementaranalyse**

Alle Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München durchgeführt. Die Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden durch die üblichen Verbrennungsmethoden bestimmt, die für die Metalle (mit Ausnahme des Rubidiums und Cäsiums)

durch Graphitofen-AAS. Halogene wurden durch potentiometrische Titration mit Silbernitrat erfaßt. Der Anteil an Sauerstoff wurde gegebenenfalls aus der Differenz zu 100% berechnet.

## 2.2 Infrarot-Spektroskopie

Sämtliche IR-Spektren wurden an Presslingen (Kaliumbromid-Matrix) am FT-IR-Spektrometer *Modell 1600* (Perkin-Elmer) gemessen. Der Untergrund wurde unmittelbar vor der Messung ermittelt und rechnerisch subtrahiert. Die Schwingungsmoden sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

## 2.3 Massenspektrometrie

Ionisation und Analyse der Proben erfolgte durch *Fast Atom Bombardment* (FAB, Matrix: 4-Nitrobenzylalkohol) oder durch *Chemische Ionisation* (CI) am Spektrometer *Varian MAT 90* der Firma Finnigan.

## 2.4 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln (Merck) bei 23°C aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte am *JEOL-JNM-GX 400* bei 399.78 MHz ( $^1\text{H}$ ) bzw. 100.54 MHz ( $^{13}\text{C}$ ).

## 2.5 Elektrochemische Messungen

Die pH-Werte wässriger Lösungen wurden am pH-Meter *691* der Firma Metrohm mit integriertem Mikroprozessor mit Hilfe der Glaselektrode *Modell 81-02* (System Ross) bestimmt.

## 2.6 Röntgenstrukturanalyse

Die kristallinen Proben wurden unter einem inerten perfluorierten Öl auf einer Glas- kapillare befestigt und im Diffraktometer unter Stickstoffkühlung montiert. Die Messung und Integration der Kristalldaten erfolgte am Enraf-*Nonius DIP 2020* (Fotoplatten; Silicon-*Graphics O2* Arbeitsplatz) mit monochromatischer Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) bei  $-130^\circ\text{C}$ . Die gemessenen Intensitäten wurden zur Kompensation von Strahlungsinhomogenitäten, Kristallverwitterung, Lorentz- und Polarisations- effekten und anomaler Dispersion mit dem Programm *SCALEPACK* korrigiert. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst (*SHELXS-97*). Die Verfeinerung der Parametersätze wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate durch die Minimierung von  $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$  ausgeführt (*SHELXL-97*). Mit Ausnahme der Wasserstoffatome wurden alle Atome anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden, soweit möglich, auf Restelektronendichten lokalisiert und mit isotropen Beiträgen verfeinert. Im Gegensatz dazu wurden berechnete Wasserstoffatome mit dem *riding*-Modell verfeinert. Absorp- tionskorrekturen wurden bei ausgewählten Strukturen mit dem Programm *DELABS* durchgeführt.

## 3. Darstellungen und Umsetzungen

### 3.1 Lithium- $\alpha$ -L-hydrogenlglutamat

Lithiumhydroxid (1.20 g, 50 mmol) wird zu einer Suspension von  $\alpha$ -L-Glutaminsäure (7.36 g, 50 mmol) in 50 mL Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei RT gerührt. Nicht gelöste Bestandteile werden abfiltriert und das Filtrat zur Kristall- zucht beiseite gestellt. Nach 8 Monaten kann das Produkt als Anhydrat in Form farb- loser Einkristalle aus der Lösung isoliert werden; Ausbeute: 3.44 g (45.0%).

Elementaranalyse berechnet für Li( $\alpha$ -GluH) ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{LiNO}_4$ ): C 39.23, H 5.27, Li 4.53, N 9.15, O 41.81; gefunden: C 39.20, H 5.39, Li 4.20, N 9.14, O 42.07%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3446, m,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 3054, s,  $\nu(\text{N-H})$ ; 2944, s,  $\nu(\text{C-H})$ ; 2629, m-s,  $\nu(\text{O-H})$ ; 1644, s,  $\delta(\text{N-H})$ ,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ; 1542, s,  $\delta(\text{N-H})$ ; 1415, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ; 1353, s,  $\delta(\text{C-H})$ ; 1126, m,  $\nu(\text{C-N})$ .

**Tab. F-1:** Röntgenographische Daten des  $\text{Li}(\alpha\text{-GluH})$ .

Summenformel, $M$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\text{C}_5\text{H}_8\text{LiNO}_4$ , 153.06
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P1$
$a$ [ $\text{\AA}$ ], $b$ [ $\text{\AA}$ ], $c$ [ $\text{\AA}$ ]	5.2961(2), 7.8521(3), 7.9506(4)
$\alpha$ [ $^\circ$ ], $\beta$ [ $^\circ$ ], $\gamma$ [ $^\circ$ ]	90.030(2), 106.037(2), 95.972(3)
$F(000)$ , $Z$	160, 2
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ], $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	315.89(2), 1.609
gemessene, unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	9549, 2616 (0.0306)
Parameter, Restraints	263, 3*
Abs.-Koeff. [ $\text{mm}^{-1}$ ], $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.136, 0.657 / 0.900
$R1$ , $wR2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0301, 0.0681
$\rho$ [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	0.158 / -0.156
H-Atome	gefunden*
Flack-Parameter	0.5(7)

\* Keine Restraints der Bindungslängen.

### 3.2 Natrium- $\alpha$ -L-hydrogenaspartat

Zu einer Lösung von Natriumhydroxid (1.00 g, 25 mmol) in 20 mL Wasser wird  $\alpha$ -L-Asparaginsäure (3.33 g, 25 mmol) gegeben. Die Suspension wird bei RT bis zur Lösung aller Bestandteile (ca. 30 min) gerührt. Nach 10 Tagen fällt das Produkt als Monohydrat in mikrokristalliner Form aus; Ausbeute: 2.34 g (54%).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Na}(\alpha\text{-AspH})(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{NaNO}_5$ ): C 27.75, H 4.66, N 8.09, Na 13.29, O 46.21; gefunden: C 28.39, H 4.71, N 8.05, Na 13.80, O 45.05%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3400-300, s(br),  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1585, s(br),  $\delta(\text{N-H})$ ,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ; 1410, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ,  $\delta(\text{C-H})$ ; 1060, m,  $\nu(\text{C-N})$ ; 634, m,  $\nu(-\text{CH}_2-)$ .

### 3.3 Thallium(I)- $\alpha$ -L-hydrogenaspartat

Thalliumcarbonat (0.75 g, 1.60 mmol) und  $\alpha$ -L-Asparaginsäure (0.43 g, 3.20 mmol) werden in 15 mL Wasser suspendiert und 30 min unter Rückflußbedingungen erhitzt. Die abgekühlte klare Lösung wird im Vakuum auf ca. 1 mL eingeeengt und das Produkt in amorpher Form durch Einspritzen von Methanol quantitativ gefällt. Kristallzucht-Versuche aus wässrigen Lösungen oder Lösungsmittelgemischen führten bislang nicht zu für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen.

Elementaranalyse berechnet für Tl( $\alpha$ -AspH) ( $C_4H_6NO_4Tl$ ): C 14.28, H 1.80, N 4.16, O 19.02, Tl 60.74; gefunden: C 14.23, H 1.81, N 4.03, O 20.03, Tl 59.90%.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3400-2900, s(br),  $\nu(N-H)$ ,  $\nu(C-H)$ ,  $H_2O$ ; 1596, s(br),  $\delta(N-H)$ ,  $\nu_{asym}(C-O)$ ; 1388, s,  $\nu_{sym}(C-O)$ ,  $\delta(C-H)$ ; 1069, m,  $\nu(C-N)$ ; 660, m,  $\nu(-CH_2-)$ .

### 3.4 Thallium(I)- $\alpha$ -L-hydrogen glutamat

Die Darstellung erfolgt analog F.3.3 mit 0.47 g  $\alpha$ -L-Glutaminsäure. Die erhaltene klare Lösung wird zur Kristallzucht beiseite gestellt. Innerhalb einer Woche kristallisiert das Produkt als Anhydrat in Form großer farbloser Kristalle; Ausbeute: 0.40 g (35%).

Elementaranalyse berechnet für Tl( $\alpha$ -GluH) ( $C_5H_8NO_4Tl$ ): C 17.13, H 2.30, N 4.00, O 18.26, Tl 58.31; gefunden: C 17.02, H 2.18, N 3.91, O 18.59, Tl 58.30%.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3500-2900, s(br),  $\nu(N-H)$ ,  $\nu(C-H)$ ,  $H_2O$ ; 1590, s(br),  $\delta(N-H)$ ,  $\nu_{asym}(C-O)$ ; 1400, s,  $\nu_{sym}(C-O)$ ,  $\delta(C-H)$ ; 1080, m,  $\nu(C-N)$ ; 780, m,  $\nu(-CH_2-)$ .

### 3.5 Mangan(II)- $\beta$ -glutamat

$\beta$ -Glutaminsäure (0.147 g, 1 mmol) und Mangan(II)-oxid (0.071 g, 1 mmol) werden in 2 mL Wasser suspendiert und 6 h unter Rückflußbedingungen erhitzt. Das Produkt, das weder in Wasser noch in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich ist, kann durch Filtration als rosafarben-bräunliches Pulver in quantitativer Ausbeute isoliert werden.

Elementaranalyse berechnet für Mn( $\beta$ -Glu) ( $C_5H_7MnNO_4$ ): C 30.03, H 3.53, Mn 27.51, N 7.01, O 31.92; gefunden: C 30.02, H 3.91, Mn 27.10, N 5.69, O 33.28%.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3400-3000, s(br),  $\nu(N-H)$ ,  $\nu(C-H)$ ,  $H_2O$ ; 1572, s(br),  $\delta(N-H)$ ,  $\nu_{asym}(C-O)$ ; 1398, s,  $\nu_{sym}(C-O)$ ,  $\delta(C-H)$ ; 994, w,  $\nu(C-N)$ ; 705, m,  $\nu(-CH_2-)$ .

### 3.6 Kupfer(II)-b-glutamat

$\beta$ -Glutaminsäure (0.147 g, 1 mmol) und Kupfer(II)-oxid (0.080 g, 1 mmol) werden in 2 mL Wasser suspendiert und 6 h unter Rückflußbedingungen erhitzt. Das Produkt, das weder in Wasser noch gängigen organischen Lösungsmitteln löslich ist, kann quantitativ durch Filtration als blau-graues Pulver isoliert werden.

Elementaranalyse berechnet für Cu( $\beta$ -Glu) ( $C_5H_7CuNO_4$ ): C 28.78, H 3.38, Cu 30.46, N 6.71, O 30.67; gefunden: C 28.44, H 4.26, Cu 24.00, N 6.60, O 36.70%.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3232, s(br),  $\nu(N-H)$ ,  $\nu(C-H)$ ,  $H_2O$ ; 1616, s(br),  $\delta(N-H)$ ,  $\nu_{asym}(C-O)$ ; 1396, s,  $\nu_{sym}(C-O)$ ,  $\delta(C-H)$ ; 1052, m,  $\nu(C-N)$ ; 686, m,  $\nu(-CH_2-)$ .

### 3.7 Zink-bis-b-hydroglutamat

Zu einer Suspension von  $\beta$ -Glutaminsäure (147.1 mg, 1 mmol) in 10 mL Wasser wird Zinkoxid (40.7 mg, 0.5 mmol) gegeben und 2 h bei RT gerührt. Die Lösung wird anschließend 30 min unter Rückflußbedingungen erhitzt und dann auf RT abgekühlt. Durch Entfernen des Lösungsmittels kann das mikrokristalline Produkt als Monohydrat in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Elementaranalyse berechnet für Zn( $\beta$ -GluH) $_2$ ( $H_2O$ ) ( $C_{10}H_{18}N_2O_9Zn$ ): C 31.97, H 4.83, N 7.46, O 38.33, Zn 17.41; gefunden: C 31.98, H 4.83, N 7.44, O 37.95, Zn 17.80%.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3409, s,  $\nu(O-H)$ ; 3152, s,  $\nu(N-H)$ ,  $\nu(C-H)$ ; 1610, s,  $\delta(H_2O)$ ; 1399, s,  $\nu(CO_2)$ ; 1299, m,  $\delta(C-H)$ ; 1087, w,  $\nu(C-N)$ ; 724, w,  $\gamma(-CH_2-)$ .

Zur Kristallzucht wird der auf 0.5 mL eingeeengte Ansatz vorsichtig mit Methanol (5 mL) überschichtet. Nach 4 Wochen kann das Produkt als Trihydrat in Form farbloser Kristalle aus der Mutterlauge isoliert werden; Ausbeute: 10 mg (0.6%).

**Tab. F-2:** Röntgenographische Daten des  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ .

Summenformel, M [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Zn}$ , 411.67
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
a [ $\text{\AA}$ ], b [ $\text{\AA}$ ], c [ $\text{\AA}$ ]	8.8510(1), 9.1050(1), 19.8280(4)
$\alpha$ [ $^\circ$ ], $\beta$ [ $^\circ$ ], $\gamma$ [ $^\circ$ ]	90, 97.3860(6), 90
F(000), Z	856, 4
V [ $\text{\AA}^3$ ], $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	1584.66(4), 1.726
gemessene, unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	42910, 3514 (0.040)
Parameter, Restraints	305, 0
Abs.-Koeff. [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.612
R1, wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0354, 0.0911
$\rho$ [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	0.922 / -0.561
H-Atome	gefunden

### 3.8 Zink-b-hydrogenlglutamat-chlorid

Zink-bis- $\beta$ -hydrogenlglutamat Monohydrat (70 mg, 0.19 mmol; vgl. F.3.7.) wird in einer Lösung von wasserfreiem Zinkchlorid (25.3 mg, 0.19 mmol) in 10 mL Wasser suspendiert. Der Reaktionsansatz wird zunächst 4 h bei RT gerührt und dann 15 min unter Rückflußbedingungen erhitzt. Zur Kristallzucht wird das Volumen der Lösung auf 5 mL reduziert. Nach 8 Monaten kristallisiert das Produkt als farbloses Monohydrat; Ausbeute: 55 mg (56%).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$   $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ClNO}_5\text{Zn}$ : C 22.67, H 3.80, Cl 13.38, N 5.31, O 30.19, Zn 24.68; gefunden: C 22.58, H 3.84, Cl 13.77, N 5.26, O 30.10, Zn 24.50%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3350-2900, s(br),  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})$ ,  $\nu(\text{O-H})$ ; 1607, s(br),  $\delta(\text{N-H})$ ,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ; 1409, s(br),  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ,  $\delta(\text{C-H})$ ; 1000, m,  $\nu(\text{C-N})$ .

**Tab. F-3:** Röntgenographische Daten des  $\text{Zn}(\beta\text{-GluH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ .

Summenformel, $M$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ClNO}_5\text{Zn}$ , 264.96
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
$a$ [Å], $b$ [Å], $c$ [Å]	6.1151(2), 17.8393(7), 8.2639(2)
$\alpha$ [°], $\beta$ [°], $\gamma$ [°]	90, 107.618(3), 90
$F(000)$ , $Z$	536, 4
$V$ [Å <sup>3</sup> ], $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	859.22(5), 2.048
gemessene, unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	13841, 1884 (0.0788)
Parameter, Restraints	138, 0
Abs.-Koeff. [ $\text{mm}^{-1}$ ], $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	3.158, 0.642 / 0.895
$R1$ , $wR2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0334, 0.0687
$\rho$ [ $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$ ]	0.440 / -0.398
H-Atome	C-H: berechnet, N-H, O-H: gefunden

### 3.9 Lithium-b-hydrogenlglutamat

$\beta$ -Glutaminsäure (73.6 mg, 0.5 mmol) wird unter starkem Rühren in einer wässrigen Lithiumhydroxid-Lösung (12.0 mg, 0.5 mmol in 5 mL) gelöst. Die erhaltene Lösung wird im Vakuum auf ein Volumen von 1 mL eingengt und zur Kristallisation beiseite gestellt. Nach 6 Wochen bilden sich farblose Kristalle des Monohydrats; Ausbeute: 70.4 mg (82%).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Li}(\beta\text{-GluH})(\text{H}_2\text{O})$   $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{LiNO}_5$  C 35.10, H 5.85, N 8.19, Li 4.09, O 46.77; gefunden C 34.83, H 5.81, N 8.08, Li 3.90 O 47.38%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, s,  $\nu(\text{O-H})$ ; 3150, s,  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})$ ; 1628, s,  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ; 1431, s,  $\nu(\text{C-O})$ ; 1291, m,  $\delta(\text{C-H})$ ; 1102, m,  $\nu(\text{C-N})$ ; 657, s,  $\gamma(\text{CH}_2)$ .

**Tab. F-4:** Röntgenographische Daten des Li( $\beta$ -GluH)(H<sub>2</sub>O).

Summenformel, M [g·mol <sup>-1</sup> ]	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> LiNO <sub>5</sub> , 171.08
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P2<sub>1</sub>/c</i>
a [Å], b [Å], c [Å]	7.3350(2), 10.3040(2), 9.7550(2)
$\alpha$ [°], $\beta$ [°], $\gamma$ [°]	90, 97.141(1), 90
F(000), Z	360, 4
V [Å <sup>3</sup> ], $\rho_{\text{calc}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	731.56(3), 1.553
gemessene, unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	18561, 1619 (0.039)
Parameter, Restraints	149, 0
Abs.-Koeff. [mm <sup>-1</sup> ]	0.136
R1, wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0339, 0.0891
$\rho$ [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.249/-0.266
H-Atome	gefunden

### 3.10 Natrium-b-hydroglutamat

$\beta$ -Glutaminsäure (0.074 g, 0.5 mmol) wird in 5 mL Natronlauge (0.1 M, 0.5 mmol) suspendiert. Die Reaktionslösung wird 5 min bei RT gerührt und zur Kristallzucht beiseite gestellt. Das Produkt kann nach 2 Wochen als Anhydrat in Form eines mikrokristallinen Feststoffs von der Lösung abgetrennt werden. Durch Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt quantitativ erhalten.

Elementaranalyse berechnet für Na( $\beta$ -GluH) (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NNaO<sub>4</sub>): C 35.51, H 4.77, N 8.28, Na 13.60, O 37.84; gefunden: C 35.29, H 4.70, N 8.19, Na 13.50, O 38,32%.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3300-2800, s(br),  $\nu$ (N-H),  $\nu$ (C-H), H<sub>2</sub>O; 1576, s,  $\delta$ (N-H),  $\nu_{\text{asym}}$ (C-O); 1400, s,  $\nu_{\text{asym}}$ (C-O),  $\delta$ (C-H); 1091, m,  $\nu$ (C-N); 724, m,  $\nu$ (-CH<sub>2</sub>-).

### 3.11 Kalium-b-hydroglutamat

Die Darstellung erfolgt analog F.3.10. Das Produkt kann durch Einspritzen von Methanol als amorphes Hemihydrat gefällt werden. Kristallzucht-Versuche aus wässri-

gen Lösungen und Lösungsmittelgemischen führten bislang nicht zu für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristallen.

Elementaranalyse berechnet für  $\text{K}(\beta\text{-GluH})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{KNO}_{4.5}$ ): C 30.92, H 4.67, K 20.13, N 7.25, O 37.03; gefunden: C 30.85, H 5.05, K 16.90, N 7.14, O 40.06%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3500-2700, s(br),  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1613, s(br),  $\delta(\text{N-H})$ ,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ; 1390, s(br),  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ,  $\delta(\text{C-H})$ ; 1093, s,  $\nu(\text{C-N})$ ; 721, s,  $\nu(-\text{CH}_2-)$ .

### 3.12 Rubidium-b-hydrogenlglutamat

Zu einer Suspension von  $\beta$ -Glutaminsäure (0.147 g, 1 mmol) in 2.5 mL Wasser werden 0.12 mL einer 50 w.-% Rubidiumhydroxid-Lösung (0.24 mL, 1 mmol) getropft. Der Reaktionsansatz wird für 30 min bei RT gerührt. Das Produkt kann durch Einspritzen von Methanol oder Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als amorphes Dihydrat isoliert werden. Kristallzucht-Versuche aus wässrigen Lösungen und Lösungsmittelgemischen führten bislang nicht zu für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristallen.

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Rb}(\beta\text{-GluH})(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_6\text{Rb}$ ): C 22.44, H 4.52, N 5.23, O 35.87, Rb 31.94; gefunden: C 21.45, H 2.92, N 4.88%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3500-2700, s(br),  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1582, s(br),  $\delta(\text{N-H})$ ,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ; 1395, s(br),  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ,  $\delta(\text{C-H})$ ; 899, s,  $\nu(\text{C-N})$ ; 711, s,  $\nu(-\text{CH}_2-)$ .

### 3.13 Cäsium-b-hydrogenlglutamat

Eine aus  $\beta$ -Glutaminsäure (0.147 g, 1 mmol) und Cäsiumhydroxid Monohydrat (0.168 g, 1 mmol) bereitete wässrige Suspension (5 mL) wird 30 min bei RT gerührt. Das Produkt kann durch Einspritzen von Methanol oder Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als amorphes Monohydrat isoliert werden. Kristallzucht-Versuche aus wässrigen Lösungen und Lösungsmittelgemischen führten bislang nicht zu für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristallen.

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Cs}(\beta\text{-GluH})(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CsNO}_5$ ): C 20.22, H 3.39, Cs

44.74, N 4.72, O 26.93; gefunden: C 19.89, H 3.67, N 4.21%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3500-2800, s(br),  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1566, s(br),  $\delta(\text{N-H})$ ,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ; 1376, s(br),  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ,  $\delta(\text{C-H})$ ; 1014, s,  $\nu(\text{C-N})$ ; 751, s,  $\nu(-\text{CH}_2-)$ .

### 3.14 Calcium-bis-b-hydrogenglutamat

Wasserfreies Calciumoxid (0.028 g, 0.5 mmol) wird zu einer Suspension von  $\beta$ -Glutaminsäure (0.147 g, 1 mmol) in 5 mL Wasser gegeben. Der Reaktionsansatz wird für 4 h bei RT gerührt und 30 min unter Rückflußbedingungen erhitzt. Das Produkt kristallisiert nach zwei Wochen als Dihydrat in mikrokristalliner Form aus der Mutterlösung aus. Durch Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt quantitativ erhalten.

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Ca}(\beta\text{-GluH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$   $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{CaN}_2\text{O}_{10}$ : C 32.61, H 5.47, Ca 10.88, N 7.61, O 43.43; gefunden: C 32.01, H 5.81, N 7.26%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3500-2850, s(br),  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1581, s(br),  $\delta(\text{N-H})$ ,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ; 1415, s(br),  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ,  $\delta(\text{C-H})$ ; 1094, m,  $\nu(\text{C-N})$ ; 722, m,  $\nu(-\text{CH}_2-)$ .

### 3.15 Strontium-bis-b-hydrogenglutamat

Die Darstellung erfolgt analog F.3.14 mit 0.133 g Strontiumhydroxid-Octahydrat. Das Produkt fällt aus der wässrigen Lösung als Trihydrat aus. Durch Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt quantitativ erhalten.

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Sr}(\beta\text{-GluH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$   $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Sr}$ : C 27.69, H 5.12, N 6.46, O 40.54, Sr 20.19; gefunden: C 27.77, H 5.10, N 6.41%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3400-2900, s(br),  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1574, s(br),  $\delta(\text{N-H})$ ,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ; 1402, s(br),  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ,  $\delta(\text{C-H})$ ; 1091, m,  $\nu(\text{C-N})$ ; 717, m,  $\nu(-\text{CH}_2-)$ .

### 3.16 Barium-bis-b-hydroglutamat

Die Darstellung erfolgt analog F.3.14 mit 0.157 g Bariumhydroxid-Octahydrat. Das Produkt fällt aus wässriger Lösung als Dihydrat aus. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten bislang auch durch Variation der Kristallisationstechnik nicht erhalten werden.

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Ba}(\beta\text{-GluH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$   $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BaN}_2\text{O}_{10}$ : C 25.80, H 4.33, Ba 29.49, N 6.02, O 34.36; gefunden: C 26.02, H 4.65, N 6.00%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3500-2850, s(br),  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1573, s(br),  $\delta(\text{N-H})$ ,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ; 1398, s(br),  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ,  $\delta(\text{C-H})$ ; 1091, m,  $\nu(\text{C-N})$ ; 714, m,  $\nu(-\text{CH}_2-)$ .

### 3.17 Mangan(II)-bis-anthranilat

Zu einer aus Anthranilsäure (1.37 g, 10 mmol) und Natriumhydroxid (0.40 g, 10 mmol) bereiteten Natriumanthranilat-Lösung (20 mL) wird Mangan(II)-chlorid-Tetrahydrat (1.96 g, 10 mmol) gegeben. Das in Wasser und gängigen organischen Lösungsmitteln unlösliche Produkt fällt unmittelbar und quantitativ als weißlich-rosafarbener Niederschlag aus.

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Mn}(\text{Anth})_2$   $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{MnN}_2\text{O}_4$ : C 51.45, H 3.64, Mn 16.79, N 8.56, O 19.56; gefunden: C 48.86, H 3.65, N 8.57%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3452, w,  $\nu(\text{O-H})$ ; 3304, m,  $\nu(\text{N-H})$ ; 3143, w-m,  $\nu(\text{N-H})$ ; 1615, m,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ,  $\delta(\text{N-H})$ ; 1590, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1544, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1456, m,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1408, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ; 1323, w,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1240, w,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1153, w,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1002, m,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 865, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 809, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 753, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 635, m,  $\gamma(\text{N-H})$ .

### 3.18 Lithiumanthranilat

Eine Suspension von Anthranilsäure (2.74 g, 20 mmol) in 20 mL Wasser wird mit Lithiumhydroxid (0.48 g, 20 mmol) versetzt und 30 min bei RT gerührt. Der Reaktionsansatz wird dann 15 min unter Rückflußbedingungen erhitzt und anschließend auf RT abgekühlt. Nach 4 Wochen kristallisiert das Produkt als Hemihydrat aus der Reaktionslösung; Ausbeute: 1.24 g (41%).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Li}(\text{Anth})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$   $\text{C}_7\text{H}_7 \text{LiNO}_{2.5}$ : C 55.26, H 4.63, Li 4.56, N 9.21, O 26.34; gefunden: C 58.74, H 4.28, Li 4.50, N 9.79, O 22.69%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3382, s,  $\nu(\text{N-H})$ ; 3268, s,  $\nu(\text{N-H})$ ; 1612, s,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ,  $\delta(\text{N-H})$ ; 1565, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1522, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1448, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1400, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ; 1318, m,  $\nu(\text{C-N})$ ; 1237, m,  $\delta(\text{=C-H})$ ; 1165, m,  $\delta(\text{=C-H})$ ; 1033, w,  $\delta(\text{=C-H})$ ; 851, m,  $\gamma(\text{=C-H})$ ; 795, m,  $\gamma(\text{=C-H})$ ; 746, s,  $\gamma(\text{=C-H})$ ; 668, m,  $\gamma(\text{N-H})$ .

**Tab. F-5:** Röntgenographische Daten des  $\text{Li}(\text{Anth})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ .

Summenformel, M [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\text{C}_7\text{H}_7\text{LiNO}_{2.5}$ , 152.08
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
a [ $\text{\AA}$ ], b [ $\text{\AA}$ ], c [ $\text{\AA}$ ]	5.2250(1), 9.1650(2), 15.2200(5)
$\alpha$ [ $^\circ$ ], $\beta$ [ $^\circ$ ], $\gamma$ [ $^\circ$ ]	75.638(1), 87.278(1), 84.999(2)
F(000), Z	316, 4
V [ $\text{\AA}^3$ ], $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	703.12(3), 1.437
gemessene, unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	19977, 2913 (0.028)
Parameter, Restraints	232, 2*
Abs.-Koeff. [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.107
R1, wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0434, 0.1112
$\rho$ [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	0.391 / -0.289
H-Atome	C-H: berechnet, O-H, N-H: gefunden*

\*Die O-H-Bindungslängen im Wassermolekül wurden vor der Verfeinerung fixiert.

### 3.19 Natriumanthranilat

Die Darstellung erfolgt analog F.3.18 mit 0.80 g Natriumhydroxid. Das Produkt kristallisiert nach vier Wochen als Hemihydrat aus; Ausbeute: 1.21 g (36%).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Na}(\text{Anth})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$   $\text{C}_7\text{H}_7\text{NNaO}_{2.5}$ : C 50.01, H 4.20, N 8.33, Na 13.68, O 23.78; gefunden: C 50.06, H 4.23, N 8.37, Na 13.50, O 23.84%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 35000-3300, s(br),  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1610, s,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ,  $\delta(\text{N-H})$ ; 1576, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1534, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1446, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1392, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ; 1322, s,  $\nu(\text{C-N})$ ; 1246, s,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1152, s,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1030, m,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 863, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 824, s,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 752, s,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 664, m,  $\gamma(\text{N-H})$ .

MS (FAB, neg.):  $m/e = 471$ ,  $[\text{3NaL+L-2CO}_2\text{-3H}_2\text{O}]^-$ ; 454,  $[\text{2NaL+L}]^-$ ; 364,  $[\text{2NaL+L-2CO}_2\text{-H}_2\text{O}]^-$ ; 295,  $[\text{NaL+L}]^-$ ; 221,  $[\text{NaL+L-2CO-H}_2\text{O}]^-$ ; 205,  $[\text{NaL+L-CO}_2\text{-CO-H}_2\text{O}]^-$ ; 136,  $[\text{L}]^-$ .

**Tab. F-6:** Röntgenographische Daten des  $\text{Na}(\text{Anth})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ .

Summenformel, $M$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NNaO}_{2.5}$ , 168.13
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $Pc$
$a$ [ $\text{\AA}$ ], $b$ [ $\text{\AA}$ ], $c$ [ $\text{\AA}$ ]	15.4990(3), 5.7220(1), 8.1530(1)
$\alpha$ [ $^\circ$ ], $\beta$ [ $^\circ$ ], $\gamma$ [ $^\circ$ ]	90, 104.340(1), 90
$F(000)$ , $Z$	348, 4
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ], $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	700.52(2), 1.594
gemessene, unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	17617, 2866 (0.031)
Parameter, Restraints	266, 2*
Abs.-Koeff. [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.172
$R1$ , $wR2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0313, 0.0814
$\rho$ [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	0.286 / -0.273
H-Atome	gefunden
Flack-Parameter	0.4(2)**

\* Keine Restraints der Bindungslängen.

\*\* Die Struktur wurde als racemischer Zwilling verfeinert.

### 3.20 Kaliumanthranilat

Die Darstellung erfolgt analog F.3.18 mit 1.12 g Kaliumhydroxid. Das Produkt kristallisiert nach vier Wochen als Monohydrat aus; Ausbeute: 0.76 g (20%).

Elementaranalyse berechnet für K(Anth)(H<sub>2</sub>O) (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>KNO<sub>3</sub>): C 43.51, H 4.17, K 20.23, N 7.25, O 24.84; gefunden: C 48.24, H 4.15, K 18.90, N 8.04, O 20.67%.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3430, s,  $\nu_{\text{asym}}(\text{N-H})$ ; 3326, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{N-H})$ ; 1612, s,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ,  $\delta(\text{N-H})$ ; 1565, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1524, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1447, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1391, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ; 1315, s,  $\nu(\text{C-N})$ ; 1251, s,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1150, s,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1028, w,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 860, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 807, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 757, s,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 676, s,  $\gamma(\text{N-H})$ .

MS (FAB, neg.): m/e = 486, [2KL+L]<sup>-</sup>; 328, [3HL-2H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>CO-NH<sub>3</sub>]<sup>•-</sup>; 311, [KL+L]<sup>-</sup>; 174, [KL-H]<sup>•-</sup>; 136, [L]<sup>-</sup>.

**Tab. F-7:** Röntgenographische Daten des K(Anth)(H<sub>2</sub>O).

Summenformel, M [g·mol <sup>-1</sup> ]	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> KNO <sub>3</sub> , 193.24
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a [Å], b [Å], c [Å]	14.7016(3), 7.6112(1), 7.4325(1)
$\alpha$ [°], $\beta$ [°], $\gamma$ [°]	90, 96.897(1), 90
F(000), Z	400, 4
V [Å <sup>3</sup> ], $\rho_{\text{calc}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	825.65(2), 1.555
gemessene, unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	36873, 2822 (0.033)
Parameter, Restraints	141, 0
Abs.-Koeff. [mm <sup>-1</sup> ]	0.607
R1, wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0447, 0.1202
$\rho$ [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.314 / -0.729
H-Atome	gefunden

### 3.21 Rubidiumanthranilat

Eine 50 w.-%-ige Rubidiumhydroxid-Lösung (0.75 mL, 6.38 mmol) wird zu einer wässrigen Suspension (4.25 mL) von Anthranilsäure (0.88 g, 6.38 mmol) gegeben. Der Ansatz wird 15 min bei RT gerührt. Zur Kristallzucht wird die Lösung bei RT aufbewahrt. Nach vier Wochen scheidet sich das Produkt aus der Mutterlösung in Form farbloser Kristalle ab; Ausbeute: 1.61 g (79.1%).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Rb}(\text{Anth})(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_3\text{Rb}_1$ ): C 35.09, H 3.37, N 5.85, Rb 35.66, O 20.03; gefunden: C 34.58, H 3.20, N 5.72%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3422, s,  $\nu(\text{O-H})$ ; 3308, s,  $\nu_{\text{asym}}(\text{N-H})$ ; 3022, w,  $\nu_{\text{sym}}(\text{N-H})$ ; 1609, s,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ,  $\delta(\text{N-H})$ ; 1581, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1532, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1446, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1315, m,  $\nu(\text{C-N})$ ; 1252, m,  $\delta(\text{=C-H})$ ; 1158, m,  $\delta(\text{=C-H})$ ; 1029, m,  $\delta(\text{=C-H})$ ; 864, m,  $\gamma(\text{=C-H})$ ; 806, m,  $\gamma(\text{=C-H})$ ; 757, s,  $\gamma(\text{=C-H})$ ; 663, s,  $\gamma(\text{N-H})$ .

MS (FAB, neg.):  $m/e = 359$ ,  $[\text{}^{87}\text{Rb}(\text{Anth})_2]^-$ ;  $357$ ,  $[\text{}^{85}\text{Rb}(\text{Anth})_2]^-$ ;  $222$ ,  $[\text{}^{87}\text{RbAnth-H}]^-$ ;  $220$   $[\text{}^{85}\text{RbAnth-H}]^-$ ;  $177$   $[\text{}^{85}\text{RbAnth-CO}_2]^\bullet-$ ;  $136$ ,  $[\text{Anth}]^-$ .

**Tab. F-8:** Röntgenographische Daten des  $\text{Rb}(\text{Anth})(\text{H}_2\text{O})$ .

Summenformel, M [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_3\text{Rb}$ , 239.61
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pbca</i>
$a$ [ $\text{\AA}$ ], $b$ [ $\text{\AA}$ ], $c$ [ $\text{\AA}$ ]	7.5311(2), 7.9335(2), 29.0604(8)
$\alpha$ [ $^\circ$ ], $\beta$ [ $^\circ$ ], $\gamma$ [ $^\circ$ ]	90, 90, 90
F(000), Z	944, 8
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ], $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	1736.30(8), 1.833
gemessene, unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	47628, 1881 (0.0419)
Parameter, Restraints	141, 2*
Abs.-Koeff. [ $\text{mm}^{-1}$ ], $T_{\text{min}}$ / $T_{\text{max}}$	5.669, 0.653 / 0.899
$R_1$ , $wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0252, 0.0600
$\rho$ [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	0.497 / -0.290
H-Atome	gefunden*

\*Die O-H-Bindungslängen im Wassermolekül wurden vor der Verfeinerung fixiert.

### 3.22 Cäsium(hydrogendianthranilat) und Cäsiumhydrogencarbonat

Anthranilsäure (0.88 g, 6.38 mmol) wird in einer Lösung von Cäsiumhydroxid-Monohydrat (1.07 g, 6.38 mmol) in 5 mL Wasser unter Rühren gelöst. Zur Kristallzucht wird der Kolben offen beiseite gestellt. Nach vier Wochen finden sich sowohl Kristalle des Cäsiumhydrogencarbonats (Nadeln, 0.16 g, 6.2%) als auch des Cäsium(hydrogendianthranilat)s (Platten, 0.12 g, 9.7%) in der Lösung, deren pH-Wert durch Absorption von Kohlendioxid aus der Luft gestiegen war.

**Tab. F-9:** Röntgenographische Daten des Cs[H(Anth)<sub>2</sub>].

Summenformel, M [g·mol <sup>-1</sup> ]	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> CsN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 406.17
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a [Å], b [Å], c [Å]	14.9803(5), 7.7142(2), 13.4919(3)
α [°], β [°], γ [°]	90, 108.377(1), 90
F(000), Z	792, 4
V [Å <sup>3</sup> ], ρ <sub>calc</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1479.63(7), 1.823
gemessene, unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	23196, 3236 (0.0510)
Parameter, Restraints	242, 0
Abs.-Koeff. [mm <sup>-1</sup> ], T <sub>min</sub> / T <sub>max</sub>	2.519, 0.481 / 0.833
R1, wR2 [I>2σ(I)]	0.0335, 0.0860
ρ [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.189 / -1.336
H-Atome	gefunden

Elementaranalyse berechnet für Cs[H(Anth)<sub>2</sub>] (C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>CsN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): C 41.40, H 3.23, N 6.90, Cs 32.72, O 15.75; gefunden: C 40.37, H 3.21, N 6.58%.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3500-3100, m(br), H<sub>2</sub>O, ν(N-H); 1620-1480, s(br), δ(N-H), ν<sub>asym</sub>(C-O), ν(C=C); 1444, s, ν(C=C); 1370, s, ν<sub>sym</sub>(C-O); 1312, s, ν(C-H); 1254, s, δ(=C-H); 1150, s, δ(=C-H); 1028, m, δ(=C-H); 860, s, γ(=C-H); 808, s, γ(=C-H); 762, s, γ(=C-H); 708, s, γ(N-H).

Elementaranalyse berechnet für CsHCO<sub>3</sub> (CHCsO<sub>3</sub>): C 6.19, H 0.52, Cs 68.54, O 24.75; gefunden: C 6.79, H 0.85%.

**Tab. F-10:** Röntgenographische Daten des CsHCO<sub>3</sub>.

Summenformel, M [g·mol <sup>-1</sup> ]	CHCsO <sub>3</sub> , 193.93
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P2<sub>1</sub>/n</i>
a [Å], b [Å], c [Å]	4.5964(1), 11.1969(3), 7.0960(2)
α [°], β [°], γ [°]	90, 102.236(1), 90
F(000), Z	344, 4
V [Å <sup>3</sup> ], ρ <sub>calc</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	359.90(2), 3.609
gemessene, unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	9372, 742 (0.0333)
Parameter, Restraints	50, 1*
Abs.-Koeff. [mm <sup>-1</sup> ], T <sub>min</sub> / T <sub>max</sub>	10.187, 0.430 / 0.810
R1, wR2 [I>2σ(I)]	0.0230, 0.0643
ρ [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.923 / -1.058
H-Atom	gefunden*

\*Die O-H-Bindungslänge wurde vor der Verfeinerung fixiert.

### 3.23 Cäsiumanthranilat

Die Darstellung erfolgt analog F.3.22. Die erhaltene Lösung wird vorsichtig mit Methanol überschichtet und unter Stickstoff aufbewahrt. Nach vier Wochen wird das Produkt als mikrokristalliner Feststoff isoliert; Ausbeute: 1.03 g (56.1%).

Elementaranalyse berechnet für Cs(Anth) (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>CsN<sub>1</sub>O<sub>2</sub>): C 31.25, H 2.25, N 5.21, Cs 49.40, O 11.89; gefunden: C 31.05, H 2.24, N 5.14%.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3428, m, ν(O-H); 3324, m, ν<sub>asym</sub>(C-O); 3023, w, ν(N-H); 1608, s, ν<sub>asym</sub>(C-O), δ(N-H); 1579, s, ν(C=C); 1531, s, ν(C=C); 1448, m, ν(C=C); 1315, m, ν(C-N); 1254, m, δ(=C-H); 1150, m, δ(=C-H); 1028, w, δ(=C-H); 861, m, γ(=C-H); 806, m, γ(=C-H); 756, s, γ(=C-H); 662, m, γ(N-H).

MS (FAB, neg.):  $m/e = 537$ ,  $[2\text{CsL-H}]^-$ ;  $315$ ,  $[\text{HL+H(L)}_2\text{-CO}_2\text{-3NH}_3]^-$ ;  $268$ ,  $[\text{CsL-H}]^-$ ;  $225$ ,  $[\text{CsL-CO}_2]^+$ ;  $151$ ,  $[\text{H(L)}_2\text{-2CO}_2\text{-2NH}_3]^-$ ;  $136$ ,  $[\text{Anth}]^-$ .

### 3.24 Thallium(I)-anthranilat

Eine Suspension von Thalliumcarbonat (0.75 g, 1.6 mmol) und Anthranilsäure (0.44 g, 3.2 mmol) in 20 mL Wasser wird 30 min unter Rückflußbedingungen erhitzt und anschließend auf RT abgekühlt. Das Produkt kristallisiert über Nacht als Anhydrat in Form gelber Nadeln aus der Reaktionslösung aus; Ausbeute: 1.00 g (91%).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Tl}(\text{Anth})$  ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2\text{Tl}$ ): C 24.69, H 1.78, N 4.13, Tl 60.00, O 9.40; gefunden: C 24.66, H 1.79, N 4.23, Tl 60.40, O 8.92%.

**Tab. F-11:** Röntgenographische Daten des  $\text{Tl}(\text{Anth})$ .

Summenformel, $M$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2\text{Tl}$ , 340.50
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pbca$
$a$ [Å], $b$ [Å], $c$ [Å]	13.5580(3), 5.9210(1), 18.1520(5)
$\alpha$ [°], $\beta$ [°], $\gamma$ [°]	90, 90, 90
F(000), $Z$	1216, 8
$V$ [Å <sup>3</sup> ], $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	1457.19(6), 3.104
gemessene, unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	21.375, 1551 (0.064)
Parameter, Restraints	100, 0
Abs.-Koeff. [ $\text{mm}^{-1}$ ], $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	22.108, 0.166 / 0.638
$R1$ , $wR2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0278, 0.0739
$\rho$ [ $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$ ]	2.317 / -0.994
H-Atome	berechnet

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3427, s,  $\nu(\text{O-H})$ ; 3321, s,  $\nu(\text{N-H})$ ; 3028, m,  $\nu(\text{N-H})$ ; 1608, s,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ,  $\delta(\text{N-H})$ ; 1577, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1526, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1441, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1376, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ; 1316, s,  $\nu(\text{C-N})$ ; 1249, s,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1157, s,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1028, w,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 862, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 806, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 748, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 662, s,  $\gamma(\text{N-H})$ .

MS (CI):  $m/e = 547$ ,  $[^{205}\text{TlL}+^{205}\text{Tl}]^+$ ; 545,  $[^{205}\text{TlL}+^{203}\text{Tl}]^+$ ; 543,  $[^{203}\text{TlL}+^{203}\text{Tl}]$ ; 342,  $[^{205}\text{TlL}]^{\bullet+}$ ; 340,  $[^{203}\text{TlL}]^{\bullet+}$ ; 298,  $[^{205}\text{TlL}-\text{CO}_2]^{\bullet+}$ ; 296  $[^{203}\text{TlL}-\text{CO}_2]^{\bullet+}$ ; 205,  $[^{205}\text{Tl}]^+$ ; 203,  $[^{203}\text{Tl}]^+$ ; 137,  $[\text{HL}]^{\bullet+}$ ; 119,  $[\text{HL}-\text{H}_2\text{O}]^{\bullet+}$ .

### 3.25 Thallium(I)-3-methylantranilat

Eine Suspension von Thalliumcarbonat (0.75 g, 1.6 mmol) und 3-Methylantranilsäure (0.48 g, 3.2 mmol) in 20 mL Wasser wird 30 min unter Rückflußbedingungen erhitzt und anschließend auf RT abgekühlt. Das Produkt kristallisiert über Nacht als Anhydrat in Form gelber Nadeln aus der Reaktionslösung aus; Ausbeute: 0.99 g (87%).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Tl}(3\text{-MeAnth})$  ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_2\text{Tl}$ ): C 27.10, H 2.27, N 3.95, Tl 57.64, O 9.03; gefunden: C 27.05, H 2.29, N 3.94, Tl 57.10, O 9.62%.

**Tab. F-12:** Röntgenographische Daten des  $\text{Tl}(3\text{-MeAnth})$ .

Summenformel, M [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_2\text{Tl}$ , 354.52
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$
$a$ [Å], $b$ [Å], $c$ [Å]	21.8600(16), 7.8832(7), 9.7819(8)
$\alpha$ [°], $\beta$ [°], $\gamma$ [°]	90, 101.012(5), 90
F(000), Z	1280, 8
$V$ [Å <sup>3</sup> ], $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	1654.6(2), 2.846
gemessene, unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	12816, 1829 (0.079)
Parameter, Restraints	109, 0
Abs.-Koeff. [ $\text{mm}^{-1}$ ], $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	19.476, 0.326 / 0.755
$R1$ , $wR2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0480, 0.0936
$\rho$ [ $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$ ]	1.529 / -1.302
H-Atome	berechnet

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3500-2900, s(br),  $\nu(\text{O-H})$ ,  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})$ ; 1603, s,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ,  $\delta(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1528, m,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1462, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1423, m,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1375, s,

$\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ; 1314, s,  $\nu(\text{C-N})$ ; 1240, m,  $\delta(\text{=C-H})$ ; 1082, m,  $\delta(\text{=C-H})$ ; 998, m,  $\delta(\text{=C-H})$ ; 890, m,  $\gamma(\text{=C-H})$ ; 834, m,  $\gamma(\text{=C-H})$ ; 750, m,  $\gamma(\text{=C-H})$ ; 630, s,  $\gamma(\text{N-H})$ .

MS (CI):  $m/e = 915$ ,  $[3^{205}\text{TlL}-3\text{CO}_2-\text{NH}_3+\text{H}]^+$ ; 913,  $[2^{205}\text{TlL}+^{203}\text{TlL}-3\text{CO}_2-\text{NH}_3+\text{H}]^+$ ; 560,  $[^{205}\text{TlL}+^{205}\text{Tl}]$ ; 558,  $[^{205}\text{TlL}+^{203}\text{Tl}]$ ; 556,  $[^{203}\text{TlL}+^{203}\text{Tl}]$ ; 471,  $[^{205}\text{TlL}+\text{HL}-2\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ ; 469,  $[^{203}\text{TlL}+\text{HL}-2\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ ; 355,  $[^{205}\text{TlL}]^{\bullet+}$ ; 353,  $[^{203}\text{TlL}]^{\bullet+}$ ; 311,  $[^{205}\text{TlL}-\text{CO}_2]^{\bullet+}$ ; 309,  $[^{203}\text{TlL}-\text{CO}_2]^{\bullet+}$ ; 267,  $[2\text{HL}-2\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ ; 205,  $[^{205}\text{Tl}]^+$ ; 203,  $[^{203}\text{Tl}]^+$ ; 151,  $[\text{HL}]^{\bullet+}$ ; 133,  $[\text{HL}-\text{H}_2\text{O}]^{\bullet+}$ ; 107,  $[\text{HL}-\text{CO}_2]^{\bullet+}$ .

### 3.26 Thallium(I)-4-methylantranilat

Die Darstellung erfolgt analog F.3.25 mit 4-Methylantranilsäure. Das Produkt kristallisiert als Hemihydrat; Ausbeute: 0.56 g (49%).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Tl}(4\text{-MeAnth})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  ( $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_{2.5}\text{Tl}$ ): C 26.43, H 2.50, N 3.85, Tl 56.21, O 11.00; gefunden: C 26.66, H 2.36, N 3.87, Tl 56.40, O 10.71%.

**Tab. F-13:** Röntgenographische Daten des  $\text{Tl}(4\text{-MeAnth})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ .

Summenformel, $M$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_{2.5}\text{Tl}$ , 363.53
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$
$a$ [ $\text{\AA}$ ], $b$ [ $\text{\AA}$ ], $c$ [ $\text{\AA}$ ]	23.0796(8), 6.9008(2), 23.5642(10)
$\alpha$ [ $^\circ$ ], $\beta$ [ $^\circ$ ], $\gamma$ [ $^\circ$ ]	90, 101.099(1), 90
$F(000)$ , $Z$	2640, 16
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ], $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	3682.8(2), 2.623
gemessene, unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	26006, 3972 (0.071)
Parameter, Restraints	226, 0
Abs.-Koeff. [ $\text{mm}^{-1}$ ], $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	17.508, 0.402 / 0.796
$R1$ , $wR2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0614, 0.1398
$\rho$ [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	4.369 / -2.206
H-Atome	berechnet*

\* Die H-Atome des Wassermoleküls blieben unberücksichtigt.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3435, s,  $\nu(\text{O-H})$ ; 3320, s,  $\nu(\text{N-H})$ ; 3009, m,  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})$ ; 1622, s,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ,  $\delta(\text{N-H})$ ; 1583, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1508, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1425, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1368, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ; 1325, s,  $\nu(\text{C-N})$ ; 1254, m,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1177, m,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1149, m,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 950, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 856, s,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 778, s,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 698, s,  $\gamma(\text{N-H})$ .

MS (CI):  $m/e = 915$ ,  $[\text{3}^{205}\text{TlL}-\text{3CO}_2-\text{NH}_3+\text{H}]^+$ ; 913,  $[\text{2}^{205}\text{TlL}+\text{2}^{203}\text{TlL}-\text{3CO}_2-\text{NH}_3+\text{H}]^+$ ; 560,  $[\text{2}^{205}\text{TlL}+\text{2}^{205}\text{Tl}]$ ; 558,  $[\text{2}^{205}\text{TlL}+\text{2}^{203}\text{Tl}]$ ; 556,  $[\text{2}^{203}\text{TlL}+\text{2}^{203}\text{Tl}]$ ; 355,  $[\text{2}^{205}\text{TlL}]^{\bullet+}$ ; 353,  $[\text{2}^{203}\text{TlL}]^{\bullet+}$ ; 311,  $[\text{2}^{205}\text{TlL}-\text{CO}_2]^{\bullet+}$ ; 309,  $[\text{2}^{203}\text{TlL}-\text{CO}_2]^{\bullet+}$ ; 205,  $[\text{2}^{205}\text{Tl}]^+$ ; 203,  $[\text{2}^{203}\text{Tl}]^+$ ; 151,  $[\text{HL}]^{\bullet+}$ ; 133,  $[\text{HL}-\text{H}_2\text{O}]^{\bullet+}$ ; 107,  $[\text{HL}-\text{CO}_2]^{\bullet+}$ .

### 3.27 Thallium(I)-5-methylantranilat

Die Darstellung erfolgt analog F.3.25 mit umkristallisierter 5-Methylantranilsäure ( $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH} = 1:4$ ). Das Produkt kristallisiert als Anhydrat; Ausbeute: 1.00 g (88%)

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Tl}(5\text{-MeAnth})$ : C 27.10, H 2.27, N 3.95, O 9.03, Tl 57.65; gefunden: C 27.05, H 2.22, N 3.89, O 9.34, Tl 57.50%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3430, s,  $\nu(\text{O-H})$ ; 3322, s,  $\nu(\text{N-H})$ ; 3014, m,  $\nu(\text{N-H})$ ; 1684, w,  $\delta(\text{N-H})$ ; 1619, s,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ; 1574, s-m,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1536, s(br),  $\nu(\text{C=C})$ ; 1412, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1386, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ; 1308, s-m,  $\nu(\text{C-N})$ ; 1246, m,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1213, m-w,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1152, m,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 920, w,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 814, s,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 767, s-m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 715, m,  $\gamma(\text{N-H})$ .

MS (CI):  $m/e = 355$ ,  $[\text{2}^{205}\text{TlL}]^{\bullet+}$ ; 353,  $[\text{2}^{203}\text{TlL}]^{\bullet+}$ ; 311,  $[\text{2}^{205}\text{TlL}-\text{CO}_2]^{\bullet+}$ ; 309,  $[\text{2}^{203}\text{TlL}-\text{CO}_2]^{\bullet+}$ ; 205,  $[\text{2}^{205}\text{Tl}]^+$ ; 203,  $[\text{2}^{203}\text{Tl}]^+$ ; 151,  $[\text{HL}]^{\bullet+}$ ; 133,  $[\text{HL}-\text{H}_2\text{O}]^{\bullet+}$ ; 107,  $[\text{HL}-\text{CO}_2]^{\bullet+}$ .

### 3.28 Thallium(I)-6-methylantranilat

Die Darstellung erfolgt analog F.3.25 mit umkristallisierter 6-Methylantranilsäure ( $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH} = 1:7$ ). Das Produkt kristallisiert als Anhydrat; Ausbeute: 1.00 g (88%)

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Tl}(6\text{-MeAnth})$ : C 27.10, H 2.27, N 3.95, O 9.03, Tl 57.65; gefunden: C 26.82, H 2.16, N 3.83, O 9.79, Tl 57.40%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3400-3000, s(br),  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1552, s(br),  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1461, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1420, m,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1398, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ; 1283, m,  $\delta(\text{N-H})$ ; 1166, w,  $\delta(\text{C-H})$ ; 1142, w,  $\delta(\text{C-H})$ ; 1073, w,  $\delta(\text{C-H})$ ; 880, w,  $\gamma(\text{C-H})$ ; 837, s,  $\gamma(\text{C-H})$ ; 750, s,  $\gamma(\text{N-H})$ ; 670, w,  $\gamma(\text{N-H})$ .

MS (CI):  $m/e = 355$ ,  $[\text{}^{205}\text{Tl}]^{\bullet+}$ ; 353,  $[\text{}^{203}\text{Tl}]^{\bullet+}$ ; 311,  $[\text{}^{205}\text{Tl}-\text{CO}_2]^{\bullet+}$ ; 309,  $[\text{}^{203}\text{Tl}-\text{CO}_2]^{\bullet+}$ ; 205,  $[\text{}^{205}\text{Tl}]^+$ ; 203,  $[\text{}^{203}\text{Tl}]^+$ ; 151,  $[\text{HL}]^{\bullet+}$ ; 133,  $[\text{HL}-\text{H}_2\text{O}]^{\bullet+}$ ; 107,  $[\text{HL}-\text{CO}_2]^{\bullet+}$ .

### 3.29 Thallium(I)-salicylat

Eine Suspension von Thalliumcarbonat (0.75 g, 1.6 mmol) und Salicylsäure (0.44 g, 3.2 mmol) in 20 mL Wasser wird 30 min unter Rückflußbedingungen erhitzt und anschließend auf RT abgekühlt. Das Produkt kristallisiert über Nacht als Anhydrat in Form farbloser Nadeln aus; Ausbeute: 0.95 g (87%).

**Tab. F-14:** Röntgenographische Daten des Tl(Sal).

Summenformel, $M$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Tl}$ , 341.48
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
$a$ [ $\text{\AA}$ ], $b$ [ $\text{\AA}$ ], $c$ [ $\text{\AA}$ ]	6.0770(2), 11.9800(5), 9.7830(5)
$\alpha$ [ $^\circ$ ], $\beta$ [ $^\circ$ ], $\gamma$ [ $^\circ$ ]	90, 3.651(1), 90
F(000), $Z$	608, 4
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ], $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	710.78(5), 3.191
gemessene, unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	11641, 1563 (0.0761)
Parameter, Restraints	100, 0
Abs.-Koeff. [ $\text{mm}^{-1}$ ], $T_{\text{min}}$ / $T_{\text{max}}$	22.669, 0.438 / 0.813
$R1$ , $wR2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0300, 0.0620
$\rho$ [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	0.917 / -0.852
H-Atome	berechnet

Elementaranalyse berechnet für Tl(Sal) (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Tl): C 24.62, H 1.48, O 14.06, Tl 59.84; gefunden: C 24.43, H 1.47, O 14.63, Tl 59.47%.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3403, m, ν(O-H); 3062, m, ν(O-H); 2606, m, ν(O-H); 1622, m, ν<sub>asym</sub>(C-O); 1560, s, ν(C=C); 1477, s, ν(C=C); 1447, s, ν(C=C); 1384, s, ν<sub>sym</sub>(C-O); 1333, s, δ(O-H), ν(C-O); 1300, s, δ(O-H); 1251, s, δ(=C-H); 1137, m, δ(=C-H); 1023, m, δ(=C-H); 861, s, γ(=C-H); 810, s, γ(=C-H); 770, s, γ(=C-H); 666, s, γ(O-H).

MS (CI): m/e = 547, [<sup>205</sup>TlL+<sup>205</sup>Tl]<sup>+</sup>; 545, [<sup>205</sup>TlL+<sup>203</sup>Tl]<sup>+</sup>; 543, [<sup>203</sup>Tl+<sup>203</sup>Tl]<sup>+</sup>; 463, [<sup>205</sup>TlL+HL-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>; 343, [<sup>205</sup>TlL+H]<sup>+</sup>; 341, [<sup>203</sup>TlL+H]<sup>+</sup>; 325, [<sup>205</sup>TlL-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>; 323, [<sup>203</sup>TlL-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>; 205, [<sup>205</sup>Tl]<sup>+</sup>; 203, [<sup>203</sup>Tl]<sup>+</sup>; 138, [HL]<sup>•+</sup>; 121, [HL-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>.

### 3.30 Thallium(I)-3-methylsalicylat

Eine Suspension von Thalliumcarbonat (0.75 g, 1.6 mmol) und 3-Methylsalicylsäure (0.49 g, 3.2 mmol) in 20 mL Wasser wird 30 min unter Rückflußbedingungen erhitzt und anschließend auf RT abgekühlt. Das Produkt kristallisiert über Nacht als Anhydrat in Form farbloser Nadeln aus der Reaktionslösung aus; Ausbeute: 0.94 g (82%).

Elementaranalyse berechnet für Tl(3-MeSal) (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Tl): C 27.03, H 1.98, Tl 57.49, O 13.50; gefunden: C 26.90, H 1.97, Tl 56.95, O 14.18.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3500-2900, m(br), ν(C-H), ν(O-H); 1606, s, ν<sub>asym</sub>(C-O), ν(C=C); 1557, m, ν(C=C); 1478, s, ν(C=C); 1441, m, ν(C=C); 1405, s, ν<sub>sym</sub>(C-O); 1296, s, δ(O-H); 1255, m, δ(=C-H); 1078, m, δ(=C-H); 999, m, δ(=C-H); 912, m, γ(=C-H); 834, m, γ(=C-H); 779, m, γ(=C-H); 745, s, γ(=C-H); 639, m, γ(O-H).

MS (CI): m/e = 765, [<sup>205</sup>TlL+<sup>205</sup>Tl-2CO<sub>2</sub>-2H<sub>2</sub>O-2CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 763, [<sup>205</sup>TlL+<sup>203</sup>Tl-2CO<sub>2</sub>-2H<sub>2</sub>O-2CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 561, [<sup>205</sup>TlL+<sup>205</sup>Tl]<sup>+</sup>; 559, [<sup>205</sup>TlL+<sup>203</sup>Tl]<sup>+</sup>; 557, [<sup>203</sup>TlL+<sup>203</sup>Tl]<sup>+</sup>; 356, [<sup>205</sup>TlL]<sup>•+</sup>; 354, [<sup>203</sup>TlL]<sup>•+</sup>; 339, [<sup>205</sup>TlL-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>; 337, [<sup>203</sup>TlL-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>; 313, [<sup>205</sup>TlL-CO<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>; 311, [<sup>203</sup>TlL-CO<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>; 205, [<sup>205</sup>Tl]<sup>+</sup>; 203, [<sup>203</sup>Tl]<sup>+</sup>; 152, [HL]<sup>•+</sup>; 135, [HL-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>; 108, [HL-CO<sub>2</sub>]<sup>•+</sup>.

**Tab. F-15:** Röntgenographische Daten des Tl(3-MeSal).

Summenformel, M [g·mol <sup>-1</sup> ]	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> Tl, 355.51
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
a [Å], b [Å], c [Å]	3.9183(2), 7.9082(4), 13.8470(9)
$\alpha$ [°], $\beta$ [°], $\gamma$ [°]	95.824(2), 91.555(2), 104.296(4)
F(000), Z	320, 2
V [Å <sup>3</sup> ], $\rho_{\text{calc}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	413.03(4), 2.859
gemessene, unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	15474, 1697 (0.055)
Parameter, Restraints	109, 0
Abs.-Koeff. [mm <sup>-1</sup> ], $T_{\text{min}}$ / $T_{\text{max}}$	19.511, 0.271 / 0.721
R1, wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0329, 0.0857
$\rho$ [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.875 / -2.166
H-Atome	berechnet

### 3.31 Thallium(I)-4-methylsalicylat

Die Darstellung erfolgt analog F.3.30 mit 4-Methylsalicylsäure; Ausbeute: 1.06 g (93%).

Elementaranalyse berechnet für Tl(4-MeSal) (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Tl): C 27.03, H 1.98, Tl 57.49, O 13.50; gefunden: C 27.01, H 1.99, Tl 57.49, O 13.51.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3500-2500, m(br),  $\nu(\text{C-H})$ ,  $\nu(\text{O-H})$ ; 1644, s,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1596, m,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1504, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1437, m,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1375, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ; 1300, s,  $\delta(\text{O-H})$ ; 1255, m,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1171, m,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1091, m,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 947, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 886, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 778, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 704, s,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 618, m,  $\gamma(\text{O-H})$ .

MS (CI): m/e = 765, [2<sup>205</sup>TlL+<sup>205</sup>Tl-2CO<sub>2</sub>-2H<sub>2</sub>O-2CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 763, [2<sup>205</sup>TlL+<sup>203</sup>Tl-2CO<sub>2</sub>-2H<sub>2</sub>O-2CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 561, [<sup>205</sup>TlL+<sup>205</sup>Tl]<sup>+</sup>; 559, [<sup>205</sup>TlL+<sup>203</sup>Tl]<sup>+</sup>; 557, [<sup>203</sup>TlL+<sup>203</sup>Tl]<sup>+</sup>; 356, [<sup>205</sup>TlL]<sup>•+</sup>; 354, [<sup>203</sup>TlL]<sup>•+</sup>; 339, [<sup>205</sup>TlL-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>; 337, [<sup>203</sup>TlL-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>; 313, [<sup>205</sup>TlL-CO<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>; 311, [<sup>203</sup>TlL-CO<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>; 205, [<sup>205</sup>Tl]<sup>+</sup>; 203, [<sup>203</sup>Tl]<sup>+</sup>; 152, [HL]<sup>•+</sup>; 135, [HL-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>; 108, [HL-CO<sub>2</sub>]<sup>•+</sup>.

**Tab. F-16:** Röntgenographische Daten des Tl(4-MeSal).

Summenformel, M [g·mol <sup>-1</sup> ]	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> Tl, 355.51
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c
a [Å], b [Å], c [Å]	20.1767(10), 7.3226(4), 11.4156(6)
α [°], β [°], γ [°]	90, 103.584(3), 90
F(000), Z	1280, 8
V [Å <sup>3</sup> ], ρ <sub>calc</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1639.43(15), 2.881
gemessene, unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	34951, 1814 (0.069)
Parameter, Restraints	109, 0
Abs.-Koeff. [mm <sup>-1</sup> ], T <sub>min</sub> / T <sub>max</sub>	19.662, 0.247 / 0.705
R1, wR2 [I>2σ(I)]	0.0355, 0.0959
ρ [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.923 / -1.623
H-Atome	berechnet

### 3.32 Lithiumsalicylat

Eine aus Lithiumhydroxid (0.96 g, 40 mmol) und Anthranilsäure (5.52 g, 40 mmol) bereitete wässrige Suspension (25 mL) wird 15 min bei RT gerührt. Kristallzucht-Versuche aus wässrigen Lösungen oder Lösungsmittelgemischen führten bislang nicht zur Bildung für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum kann das Produkt quantitativ isoliert werden.

Elementaranalyse berechnet für Li(Sal) (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>LiO<sub>3</sub>): C 58.37, H 3.50, Li 4.82, O 33.31; gefunden: C 57.80, H 3.57, Li 4.41, O 34.22%.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3374, m, ν(O-H); 3093, m, ν(O-H); 1634, m, ν<sub>asym</sub>(C-O); 1590, s, ν(C=C); 1488, s, ν(C=C); 1461, s, ν(C=C); 1394, s, ν<sub>sym</sub>(C-O); 1367, m, δ(O-H), ν(C-O); 1304, m, δ(O-H); 1251, m, δ(=C-H); 1141, w, δ(=C-H); 1032, w, δ(=C-H); 863, m, γ(=C-H); 812, w, γ(=C-H); 754, m, γ(=C-H); 674, m, γ(O-H).

### 3.33 Natriumsalicylat

Die Darstellung und Isolierung erfolgt analog F.3.32 mit 1.60 g Natriumhydroxid.

Elementaranalyse berechnet für Na(Sal) ( $C_7H_5NaO_3$ ): C 52.52, H 3.15, Na 14.36, O 29.97; gefunden: C 52.65, H 3.18, Na 14.10, O 30.07%.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3435, w,  $\nu(O-H)$ ; 3070, w,  $\nu(O-H)$ ; 1651, m,  $\nu_{asym}(C-O)$ ; 1582, s,  $\nu(C=C)$ ; 1485, s,  $\nu(C=C)$ ; 1468, s,  $\nu(C=C)$ ; 1377, s,  $\nu_{sym}(C-O)$ ; 1318, m,  $\delta(O-H)$ ,  $\nu(C-O)$ ; 1298, s,  $\delta(O-H)$ ; 1248, m,  $\delta(=C-H)$ ; 1142, m,  $\delta(=C-H)$ ; 1029, w,  $\delta(=C-H)$ ; 861, m,  $\gamma(=C-H)$ ; 810, m,  $\gamma(=C-H)$ ; 744, s,  $\gamma(=C-H)$ ; 670, m,  $\gamma(O-H)$ .

MS (FAB, neg.):  $m/e = 617$ ,  $[3NaL+L]^-$ ; 473,  $[3NaL+L-2CO_2-2CO]^-$ ; 457,  $[2NaL+L]^-$ ; 341,  $[2NaL+L-2CO_2-CO]^-$ ; 319,  $[2NaL+L-3CO-3H_2O]^-$ ; 297,  $[NaL+L]^-$ ; 159,  $[NaL-H]^-$ ; 137,  $[L]^-$ .

### 3.34 Kaliumsalicylat

Die Darstellung und Isolierung erfolgt analog F.3.32 mit 2.80 g Kaliumhydroxid.

Elementaranalyse berechnet für K(Sal) ( $C_7H_5KO_3$ ): C 47.71, H 2.86, K 22.19, O 27.24; gefunden: C 45.46, H 2.91, K 22.70, O 28.93%.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3438, m,  $\nu(O-H)$ ; 3067, w,  $\nu(O-H)$ ; 1643, s,  $\nu_{asym}(C-O)$ ; 1597, s,  $\nu(C=C)$ ; 1489, s,  $\nu(C=C)$ ; 1465, s,  $\nu(C=C)$ ; 1393, s,  $\nu_{sym}(C-O)$ ; 1315, m,  $\delta(O-H)$ ,  $\nu(C-O)$ ; 1297, s,  $\delta(O-H)$ ; 1254, m,  $\delta(=C-H)$ ; 1143, m,  $\delta(=C-H)$ ; 1032, m,  $\delta(=C-H)$ ; 860, s,  $\gamma(=C-H)$ ; 811, m,  $\gamma(=C-H)$ ; 746, s,  $\gamma(=C-H)$ ; 669, m,  $\gamma(O-H)$ .

MS (FAB, neg.):  $m/e = 489$ ,  $[2KL+L]^-$ ; 329,  $[2HL+L-3CO]^-$ ; 313,  $[KL+L]^-$ ; 137,  $[L]^-$ .

### 3.35 Rubidiumsaliicylat

Rubidiumhydroxid-Lösung (1.0 mL, 50 w.-%, 8.50 mmol) wird zu einer Suspension von Salicylsäure (1.17 g, 8.50 mmol) in 4 mL Wasser getropft. Der Reaktionsansatz wird 30 min bei RT gerührt und zur Kristallzucht beiseite gestellt. Das Produkt scheidet

sich nach zwei Wochen quantitativ als Monohydrat aus der Mutterlauge ab.

Elementaranalyse berechnet für Rb(Sal)(H<sub>2</sub>O) (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>Rb): C 34.94, H 2.93, O 26.61 Rb 35.52; gefunden: C 32.72, H 2.40%.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3229, w(br), ν(O-H); 3064, w(br), ν(O-H); 1642, s, ν<sub>asym</sub>(C-O); 1587, s, ν(C=C); 1489, s, ν(C=C); 1465, s, ν(C=C); 1393, s, ν<sub>asym</sub>(C-O); 1322, m, δ(O-H); ν(C-O); 1253, m, δ(=C-H); 1142, w-m, δ(=C-H); 1033, w, δ(=C-H); 860, m, γ(=C-H); 811, m, γ(=C-H); 745, s, γ(=C-H); 669, m, γ(O-H).

MS (FAB, neg.): m/e = 361, [<sup>87</sup>RbL+L]<sup>-</sup>; 359, [<sup>85</sup>RbL+L]<sup>-</sup>; 223, [<sup>87</sup>RbL-H]<sup>-</sup>; 221, [<sup>85</sup>RbL-H]<sup>-</sup>; 168, [<sup>85</sup>RbL-CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>; 137 [L]<sup>-</sup>.

### 3.36 Cäsiumsalicylat

Cäsiumhydroxid Monohydrat (1.68 g, 10 mmol) wird zu einer Suspension von Salicylsäure (1.38 g, 10 mmol) in 10 mL Wasser gegeben. Der Ansatz wird 15 min bei RT gerührt, im Vakuum auf 5 mL eingengt und zur Kristallzucht beiseite gestellt. Nach 6 Wochen wachsen farblose Kristalle des Monohydrats; Ausbeute: 0.49 g (17%). Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum kann das Produkt quantitativ als mikrokristallines Pulver erhalten werden (als Anhydrat).

Elementaranalyse berechnet für Cs(Sal) (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>CsO<sub>3</sub>): C 31.14, H 1.87, Cs 49.21, O 17.78; found C 31.01, H 1.97%.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3377, m(br), ν(O-H); 3066, w, ν(O-H); 2702, w, ν(O-H), 1629, s, ν<sub>asym</sub>(C-O); 1586, s, ν(C=C), 1487, s, ν(C=C); 1462, s, ν(C=C); 1390, s, ν<sub>sym</sub>(C-O); 1334, s, δ(O-H), ν(C-O); 1253, s, δ(=C-H); 1144, m, δ(=C-H); 1034, m, δ(=C-H); 861, s, γ(=C-H); 811, m, γ(=C-H); 745, s, γ(=C-H); 669, s, γ(O-H).

MS (FAB, neg.): m/e = 407, [CsL+L]<sup>-</sup>; 269 [CsL-H]<sup>-</sup>; 137, [L]<sup>-</sup>.

**Tab. F-17:** Röntgenographische Daten des Cs(Sal)(H<sub>2</sub>O).

Summenformel, M [g·mol <sup>-1</sup> ]	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> CsO <sub>4</sub> , 288.04
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a [Å], b [Å], c [Å]	11.6238(4), 5.8212(2), 13.2502(5)
α [°], β [°], γ [°]	90, 99.864(2), 90
F(000), Z	544, 4
V [Å <sup>3</sup> ], ρ <sub>calc</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	883.31(5), 2.166
gemessene, unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	33967, 1960 (0.0457)
Parameter, Restraints	121, 2*
Abs.-Koeff. [mm <sup>-1</sup> ], T <sub>min</sub> / T <sub>max</sub>	4.164, 0.386 / 0.788
R1, wR2 [I>2σ(I)]	0.0325, 0.0874
ρ [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.363 / -1.767
H-Atome	C-H: berechnet, O-H: gefunden*

\* Die O-H-Bindungslängen wurden vor der Verfeinerung fixiert.

### 3.37 Anthranoylanthranilsäure

Anthranilsäure (6.86 g, 50 mmol), Natriumhydroxid (3.00 g, 75 mmol) und Isatosäureanhydrid (8.16 g, 50 mmol) werden in 25 mL Wasser suspendiert. Der Ansatz wird 15 min auf 60°C erwärmt, bis die Gasentwicklung abgeschlossen ist. Die tiefschwarze Lösung wird mit 60°C warmem Wasser auf ein Gesamtvolumen von 60 mL verdünnt und bei RT beiseite gestellt. Über Nacht kristallisiert Natrium(anthranoyl)anthranilat in Form hellbrauner Nadeln aus, die von der Mutterlauge durch Filtration abgetrennt werden. Das Natriumsalz wird in 75 mL Wasser suspendiert und 10 min unter Rückflußbedingungen erhitzt. Nach Zugabe von exc. Eisessig zu der auf RT abgekühlten Lösung fällt Anthranoylanthranilsäure als weißes Pulver aus, das aus 200 mL einer MeOH:H<sub>2</sub>O=4:1-Lösung umkristallisiert wird; Ausbeute: 5.38 g (42%).

Elementaranalyse berechnet für HAnthAnthOH (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): C 65.62, H 4.72, N 10.93, O 18.73; gefunden: C 65.71, H 4.69, N 10.78, O 18.82%.

NMR (Aceton- $d_6$ ),  $^1\text{H}$ :  $\delta = 12.10$ , s, 1H, N-H; 8.92-6.62, m, 8H, Ar-H; 5.62, s, 2H, NH $_2$ .  
 $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 170.4$ , C=OOH; 168.2, C=ONH; 151.2; 142.7; 134.8; 133.1; 131.8; 128.3; 127.7; 122.5; 120.2; 117.6; 116.0; 115.3.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3500-3300, s(br),  $\nu(\text{N-H})$ , H $_2\text{O}$ ; 1662, s,  $\delta(\text{N-H})$ ; 1601, s,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ; 1578, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1531, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1449, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1405, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ; 1296, s,  $\nu(\text{C-N})$ ; 1258, s(br);  $\delta(\text{=C-H})$ ; 1161, s,  $\delta(\text{=C-H})$ ; 1104, m-s,  $\delta(\text{=C-H})$ ; 902, s,  $\gamma(\text{=C-H})$ ; 819, w,  $\gamma(\text{=C-H})$ ; 763, s,  $\gamma(\text{=C-H})$ ; 684, m,  $\gamma(\text{N-H})$ .

MS (CI):  $m/e = 257$ , [HL+H] $^+$ ; 256, [HL] $^{*+}$ ; 239, [HL-H $_2\text{O}$ +H] $^+$ ; 137, [HAnth] $^{*+}$ ; 120, [HAnth-H $_2\text{O}$ +H] $^+$ .

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle werden durch Umkristallisieren aus reinem Methanol erhalten.

**Tab. F-18:** Röntgenographische Daten des HAnthAnthOH.

Summenformel, M [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	C $_{14}$ H $_{12}$ N $_2$ O $_3$ , 256.26
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pca</i> 2 $_1$
a [ $\text{\AA}$ ], b [ $\text{\AA}$ ], c [ $\text{\AA}$ ]	15.1792(3), 5.5360(1), 27.7775(8)
$\alpha$ [ $^\circ$ ], $\beta$ [ $^\circ$ ], $\gamma$ [ $^\circ$ ]	90, 90, 90
F(000), Z	1072, 8
V [ $\text{\AA}^3$ ], $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	2334.20(9), 1.458
gemessene, unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	63692, 4876 (0.0637)
Parameter, Restraints	440, 1*
Abs.-Koeff. [ $\text{mm}^{-1}$ ], $T_{\text{min}}$ / $T_{\text{max}}$	0.105, 0.607 / 0.883
R1, wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0435, 0.0941
$\rho$ [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	0.171 / -0.173
H-Atome	gefunden*

\* Keine Restraints der Bindungslängen.

### 3.38 Mangan(II)-bis-(anthranoyl)anthranilat

Eine aus äquimolaren Mengen Natronlauge (40.6 mL, 0.1 M, 4.06 mmol) und Anthranoylanthranilsäure (1.04 g, 4.06 mmol) bereitete Natrium(anthranoyl)anthranilat-Lösung wird zu einer Lösung von Mangan(II)-chlorid-Tetrahydrat (0.40 g, 2.03 mmol) in 20 mL Wasser getropft. Das Produkt fällt unmittelbar nach dem Mischen der beiden Lösungen quantitativ als gelblicher Feststoff aus, der weder in Wasser noch in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Mn}(\text{HAnthAnthO})_2$  ( $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{MnN}_4\text{O}_6$ ): C 59.47, H 3.92, Mn 9.72, N 9.91, O 16.98; gefunden: C 58.04, H 3.20, Mn 8.90, N 9.97, O 19.89%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3364, m(br),  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1612, s,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ; 1584, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1505, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1449, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1387, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ; 1297, m,  $\delta(\text{C-N})$ ; 1244, m-w,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1159, m-w,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1043, w,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 905, w,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 834, w,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 755, s,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 700, m,  $\gamma(\text{N-H})$ .

### 3.39 Kupfer(II)-bis-(anthranoyl)anthranilat

Die Darstellung erfolgt analog F.3.38 mit Kupfer(II)-chlorid-Pentahydrat (0.46 g, 2.03 mmol). Das Produkt fällt unmittelbar nach dem Mischen der beiden Lösungen quantitativ als grüner Feststoff aus, der weder in Wasser noch in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Cu}(\text{HAnthAnthO})_2$  ( $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_6$ ): C 58.59, H 3.86, N 9.76, O 16.72, Cu 11.07; gefunden: C 56.80, H 3.98, Cu 10.70, N 9.43, O 19.09%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3450-3050, m(br),  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1647, m,  $\delta(\text{N-H})$ ; 1608, s,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ; 1587, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1508, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1450, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1373, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ; 1300, m,  $\delta(\text{C-N})$ ; 1261, m-w,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1159, m-w,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1044, w,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 902, w,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 839, w,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 754, s,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 690, m,  $\gamma(\text{N-H})$ .

### 3.40 Zink-bis-(anthranoyl)anthranilat

Die Darstellung erfolgt analog F.3.38 mit wasserfreiem Zinkchlorid (0.28 g, 2.03 mmol). Das Produkt fällt unmittelbar nach dem Mischen der beiden Lösungen quantitativ als weißer Feststoff aus, der weder in Wasser noch in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Zn}(\text{HAnthAnthO})_2$  ( $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6\text{Zn}$ ): C 58.40, H 3.85, N 9.73, O 16.67, Zn 11.35; gefunden: C 55.40, H 4.02, N 9.22, O 20.56, Zn 10.80%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3300-3050, m(br),  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1614, s,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ; 1586, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1498, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1450, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1369, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ; 1299, m,  $\delta(\text{C-N})$ ; 1232, m,  $\delta(\text{=C-H})$ ; 1159, m-w,  $\delta(\text{=C-H})$ ; 1070, m,  $\delta(\text{=C-H})$ ; 910, m,  $\gamma(\text{=C-H})$ ; 834, m,  $\gamma(\text{=C-H})$ ; 752, s,  $\gamma(\text{=C-H})$ ; 692, m,  $\gamma(\text{N-H})$ .

### 3.41 Lithium(anthranoyl)anthranilat

Eine Suspension aus Anthranoylanthranilsäure (1.00 g, 3.90 mmol) und Lithiumhydroxid (0.105 g, 3.90 mmol) wird 30 min bei RT gerührt und die erhaltene klare Lösung zur Kristallzucht beiseite gestellt. Nach zwei Wochen bilden sich transparente Einkristalle des Trihydrats; Ausbeute: 0.17 g (14%). Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum kann das Produkt quantitativ als Monohydrat isoliert werden.

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Li}(\text{HAnthAnthO})(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{LiN}_2\text{O}_4$ ): C 60.01, H 4.68, Li 2.48, N 9.99, O 22.84; gefunden: C 60.42, H 4.56, Li 2.37, N 10.08, O 22.57%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3500-2900, s(br),  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1636, s,  $\delta(\text{N-H})$ ; 1617, s,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ; 1584, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1505, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1443, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1388, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ; 1305, m,  $\nu(\text{C-N})$ ; 1246, m,  $\delta(\text{=C-H})$ ; 1160, m,  $\delta(\text{=C-H})$ ; 1042, w,  $\delta(\text{=C-H})$ ; 904, m,  $\gamma(\text{=C-H})$ ; 823, m,  $\gamma(\text{=C-H})$ ; 757, s,  $\gamma(\text{=C-H})$ ; 697, m,  $\gamma(\text{N-H})$ .

**Tab. F-19:** Röntgenographische Daten des Li(HAnthAnthO)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.

Summenformel, M [g·mol <sup>-1</sup> ]	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> LiN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , 316.24
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> $\bar{1}$
a [Å], b [Å], c [Å]	12.2254(1), 14.5113(2), 15.4584(2)
$\alpha$ [°], $\beta$ [°], $\gamma$ [°]	106.7760(6), 107.2484(6), 108.1956(11)
F(000), Z	996, 6
V [Å <sup>3</sup> ], $\rho_{\text{calc}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	2257.82(5), 1.395
gemessene, unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	60479, 9381 (0.0427)
Parameter, Restraints	730, 6*
Abs.-Koeff. [mm <sup>-1</sup> ], $T_{\text{min}}$ / $T_{\text{max}}$	0.108, 0.725 / 0.923
R1, wR2 [I>2 $\sigma$ (I)]	0.0446, 0.1041
$\rho$ [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.652 / -0.286
H-Atome	C-H: berechnet, O-H, N-H: gefunden*

\*Ausgewählte Bindungslängen wurden vor der Verfeinerung fixiert.

### 3.42 Natrium(anthranoyl)anthranilat

Die Darstellung erfolgt analog F.3.41 mit 0.160 g Natriumhydroxid. Nach 5 d kann das Produkt als kristallines Trihydrat isoliert werden; Ausbeute: 1.00 g (77%).

Elementaranalyse berechnet für Na(HAnthAnthO)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>6</sub>): C 50.60, H 5.16, Na 6.92, N 8.43, O 28.89; gefunden: C 50.36, H 5.10, Na 7.80, N 8.36, O 31.38%.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3500-3100, s(br),  $\nu$ (N-H), H<sub>2</sub>O; 1646, s,  $\delta$ (N-H); 1613, s,  $\nu_{\text{asym}}$ (C-O); 1583, m,  $\nu$ (C=C); 1506, s,  $\nu$ (C=C); 1439, m-s,  $\nu$ (C=C); 1375, s,  $\nu_{\text{sym}}$ (C-O); 1302, w-m,  $\delta$ (=C-H); 1245, w-m,  $\delta$ (=C-H); 1156, w,  $\delta$ (=C-H); 901, w,  $\gamma$ (=C-H); 827, w,  $\gamma$ (=C-H); 752, m-s,  $\gamma$ (=C-H); 698, m,  $\gamma$ (N-H).

MS (FAB, neg.): m/e = 833, [3NaL-H]<sup>•-</sup>; 811, [2NaL+L]<sup>-</sup>; 555, [2NaL-H]<sup>•-</sup>; 533, [NaL+L]<sup>-</sup>; 453, [NaL+L-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>; 277, [NaL-H]<sup>-</sup>; 255, [L]<sup>-</sup>; 211, [L-CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

**Tab. F-20:** Röntgenographische Daten des  $\text{Na}(\text{HAnthAnthO})(\text{H}_2\text{O})_3$ .

Summenformel, $M$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{NaO}_6$ , 332.29
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
$a$ [ $\text{\AA}$ ], $b$ [ $\text{\AA}$ ], $c$ [ $\text{\AA}$ ]	16.1395(3), 17.0626(3), 17.3490(3)
$\alpha$ [ $^\circ$ ], $\beta$ [ $^\circ$ ], $\gamma$ [ $^\circ$ ]	102.368(1), 96.541(1), 96.161(1)
$F(000)$ , $Z$	2088, 12
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ], $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	4593.43(14), 1.441
gemessene, unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	130995, 19027 (0.0504)
Parameter, Restraints	1459, 0
Abs.-Koeff. [ $\text{mm}^{-1}$ ], $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.136, 0.701 / 0.915
$R1$ , $wR2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0501, 0.1096
$\rho$ [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	0.558 / $-0.558$
H-Atome	C-H: berechnet, O-H, N-H: gefunden

### 3.43 Kalium(anthranoyl)anthranilat

Die Darstellung erfolgt analog F.3.41 mit 0.224 g KOH. Das Produkt konnte bislang nicht in einkristalliner Form dargestellt werden. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man das Kaliumsalz quantitativ als amorphes Monohydrat.

Elementaranalyse berechnet für  $\text{K}(\text{HAnthAnthO})(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{KN}_2\text{O}_4$ ): C 53.81, H 4.20, K 12.49, N 9.02, O 20.48; gefunden: C 53.79, H 4.11, K 12.20, N 8.88, O 21.02%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3450-3300, s(br),  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1697, m,  $\delta(\text{N-H})$ ; 1619, s,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ; 1582, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1504, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1441, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1376, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ; 1303, s,  $\nu(\text{C-N})$ ; 1246, m,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1157, m,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1042, w,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 903, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 829, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 751, s,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 700, m,  $\gamma(\text{N-H})$ .

MS (FAB, neg.): 549,  $[\text{KL}+\text{L}]^-$ ; 447,  $[\text{HL}+\text{L}-\text{CO}-2\text{H}_2\text{O}]^-$ ; 255,  $[\text{L}]^-$ .

### 3.44 Rubidium(anthranoyl)anthranilat

Zu einer Suspension von Anthranoylanthranilsäure (1.00 g, 3.90 mmol) in 20 mL Wasser wird Rubidiumhydroxid-Lösung (0.46 mL, 50 w.%, 3.90 mmol) getropft. Der Reaktionsansatz wird bis zur Lösung aller Bestandteile 30 min bei RT gerührt.

Kristallzucht-Versuche aus wässrigen Lösungen oder Lösungsmittelgemischen führten bislang nicht zu für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen. Das Produkt kann durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum quantitativ erhalten werden.

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Rb}(\text{HAnthAnthO})(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4\text{Rb}$ ): C 46.88, H 3.65, N 7.81, O 17.84, Rb 23.82; gefunden: C 46.30, H 3.57, N 7.65%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3450-3000, m(br),  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1637, s,  $\delta(\text{N-H})$ ; 1609, s,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ; 1581, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1512, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1438, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1374, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ; 1302, s,  $\delta(\text{C-N})$ ; 1245, s,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1150, m,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1042, w,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 902, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 825, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 748, s,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 696, m,  $\gamma(\text{N-H})$ .

MS (Fab, neg.):  $m/e = 597$ ,  $[\text{}^{87}\text{RbL+L}]^-$ ; 595,  $[\text{}^{85}\text{RbL+L}]^-$ ; 341,  $[\text{}^{87}\text{RbL-H}]^{\bullet-}$ ; 339,  $[\text{}^{85}\text{RbL-H}]^{\bullet-}$ ; 255,  $[\text{L}]^-$ ; 211,  $[\text{L-CO}_2]^-$ .

### 3.45 Cäsium(anthranoyl)anthranilat

Eine aus Cäsiumhydroxid-Monohydrat (0.66 g, 3.90 mmol) und Anthranoylanthranilsäure (1.00 g, 3.90 mmol) bereitete Suspension (20 mL) wird bis zur Lösung aller Bestandteile (ca. 30 min) bei RT gerührt. Das Produkt kann durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum quantitativ erhalten werden.

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Cs}(\text{HAnthAnthO})(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{CsN}_2\text{O}_4$ ): C 41.39, H 3.23, Cs 32.72, N 6.90, O 15.76; gefunden: C 41.38, H 3.17, N 6.79%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3500-2950, m(br),  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1647, s,  $\delta(\text{N-H})$ ; 1608, s,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ; 1586, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1514, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1441, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1376, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ; 1303, m,  $\delta(\text{C-N})$ ; 1246, s,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1152, m,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1041, w,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 905, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 826, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 748, s,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 700, m,  $\gamma(\text{N-H})$ .

### 3.46 Thallium(I)-(anthranoyl)anthranilat

Thalliumcarbonat (1.5 g, 3.2 mmol) und Anthranoylanthranilsäure (1.64 g, 6.4 mmol) werden in 40 mL Wasser suspendiert und 30 min unter Rückflußbedingungen erhitzt. Die erhaltene klare Lösung wird auf RT abgekühlt und zur Kristallzucht beiseite gestellt. Über Nacht wachsen Kristalle des Hemihydrats; Ausbeute: 2.58 g (86%).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{Tl}(\text{HAnthAnthO})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_{3.5}\text{Tl}$ ): C 35.88, H 2.58, N 5.98, O 11.95, Tl 43.61; gefunden: C 35.69, H 2.74, N 5.90, O 12.47, Tl 43.20%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3500-3200, m(br),  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1616, s,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ ; 1582, m,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1506, m,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1439, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1375, s,  $\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ ; 1302, m,  $\delta(\text{C-N})$ ; 1245, m,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 1156, m-w,  $\delta(=\text{C-H})$ ; 901, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 827, m,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 752, s,  $\gamma(=\text{C-H})$ ; 698, m,  $\gamma(\text{N-H})$ .

MS (CI): 460,  $[\text{}^{205}\text{Tl}]^{\bullet+}$ ; 458,  $[\text{}^{203}\text{Tl}]^{\bullet+}$ ; 256,  $[\text{HL}]^{\bullet+}$ ; 238,  $[\text{HL}-\text{H}_2\text{O}]^{\bullet+}$ .

**Tab. F-21:** Röntgenographische Daten des  $\text{Tl}(\text{HAnthAnthO})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ .

Summenformel, M [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_{3.5}\text{Tl}$ , 468.63
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $C2/c$
a [ $\text{\AA}$ ], b [ $\text{\AA}$ ], c [ $\text{\AA}$ ]	17.1856(4), 9.7646(3), 17.6750(4)
$\alpha$ [ $^\circ$ ], $\beta$ [ $^\circ$ ], $\gamma$ [ $^\circ$ ]	90, 113.934(2), 90
F(000), Z	1752, 8
V [ $\text{\AA}^3$ ], $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	2711.01(12), 2.296
gemessene, unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	21493, 2808 (0.0418)
Parameter, Restraints	190, 0
Abs.-Koeff. [ $\text{mm}^{-1}$ ], $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	11.928, 0.432 / 0.810
R1, wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0218, 0.0547
$\rho$ [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	1.117 / -0.872
H-Atome	C-H: berechnet, N-H, O-H: gefunden

Mein Dank gilt

- |   |   |
|---|---|
| Herrn Prof. Dr. D. Seebach  | für die freundliche Bereitstellung zahlreicher Aufsätze über $\beta$ -Aminosäuren     |
| Frau Dr. A. Schier und Herrn S. Nogai   | für zahl- und hilfreiche Ratschläge bei der Lösung der Röntgenstrukturanalysen        |
| Herrn M. Barth, Frau U. Ammari und Herrn T. Tafelmaier  | für die rasche und zuverlässige Durchführung der Elementaranalysen                    |
| Frau R. Dumitrescu und Frau I. Werner   | für die Aufnahme der Massenspektren   |
| Frau S. Püttmer   | für zahlreiche Hilfestellungen bei der Bedienung des IR-Spektrometers                 |
| Herrn Prof. Dr. D. Wabner   | für die Überlassung des pH-Meters   |
| Herrn S. Reiter und Herrn U. Monkowius  | für die Hilfe bei der Aufnahme der NMR-Spektren                                       |
| Frau M. Schnitzlbaumer, Frau D. Mank, Herrn A. Bauer, Herrn I. Braun, Frau E. Peringer, Frau V. Roberts und Frau A. Scherbaum | für ihre Mitarbeit im Rahmen des Anorganisch-chemischen Fortgeschrittenen-Praktikums  |
| Frau H. Froh und Frau M. Donaubauber  | für ihre Liebenswürdigkeit und stete Unterstützung in administrativen Angelegenheiten |

Besonderer Dank gilt meinem Kollegen R. Liao für seine Hilfsbereitschaft und die gute Atmosphäre im Labor.

Weiterhin sei allen nicht namentlich aufgeführten Kollegen des Arbeitskreises für ihre kollegiale Zusammenarbeit und stete Hilfsbereitschaft gedankt.

## H Literaturverzeichnis

- [1] A. Hartwig, *Chem. unserer Zeit* **2000**, 34, 224.
- [2] C.A. Evans, R. Guevremont, D.L. Rabenstein in H. Sigel (ed.), *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 9, Marcel Dekker Verlag, New York, **1979**.
- [3] H.C. Freeman in G.L. Eichhorn (ed.), *Inorganic Biochemistry*, Bd. 1, Elsevier, Amsterdam, **1973**.
- [4] L.G. Sillén, A.E. Martell (eds.), *Stability Constants of Metal Ion Complexes*, The Chemical Society Spec. Publ., Nr. 17, London, **1964**.
- [5] D.R. Williams (ed.), *An Introduction to Bioinorganic Chemistry*, Charles C. Thomas, Springfield (Illinois), **1976**.
- [6] M.A. Fiabane, D.R. Williams (eds.), *The Principle of Bioinorganic Chemistry*, The Chemical Society, London, **1977**.
- [7] R.J.P. Williams, *Bioinorganic Chemistry*, Advances in Chemistry Series 11, The American Chemical Society, Washington D.C., **1971**.
- [8] J.A. Cowan, *Inorganic Biochemistry: An Introduction*, Wiley, VCH, New York, 2<sup>nd</sup> edn., **1997**.
- [9] D.E. Fenton, *Biocoordination Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1<sup>st</sup> edn., **1995**.
- [10] C.L. Rife, R.E. Pharris, M.E. Newcomer, R.N. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11001.
- [11] J. Emsley (ed.), *Die Elemente*, Walter de Gruyter, Berlin, **1994**.
- [12] K. Tadrowski, *Pressearchiv der Freien Universität Berlin*, **28.03.2002**.
- [13] V. Schneider, B. Rießelmann in Gesellschaft für toxikologische und forensische Chemie (ed.), *Die Giftmorde der Agatha Christie*, Verlag Dr. Dieter Helm, Berlin, im Druck.
- [14] J. Falbe, M. Regitz (eds.), *Römpp Chemie Lexikon*, B.G. Teubner, Stuttgart, 2. Aufl., **1995**.
- [15] W. Kaim, B. Schwederski (eds.), *Bioanorganische Chemie*, B.G. Teubner, Stuttgart, 2. Aufl., **1995**.

- [16] H.D. Jakubke, H. Jeschkeit, *Aminosäuren, Peptide, Proteine*, Verlag Chemie, Weinheim, **1982**.
- [17] D.A. Bender, *Amino Acid Metabolism*, J. Wiley and Sons, London, **1975**.
- [18] R. Fahrenstich, *Aminosäuren, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim, 4. Aufl., **1973**.
- [19] S. Yamaguchi, T. Yoshikawa, S. Ikeda, T. Ninomiya, *J. Food Sci.* **1971**, *36*, 846.
- [20] H. Wieser, H. Jugel, H.D. Belitz, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **1977**, *164*, 277.
- [21] X. Hohenheimer Magnesium-Symposium, *Mag. Bull.* **1987**, *9*, 202.
- [22] H. Schmidbaur, H.G. Classen, J. Helbig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1090.
- [23] H.G. Classen, *Mag. Bull.* **1986**, *8*, 127.
- [24] G. Guichard, S. Abele, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *81*, 3262.
- [25] A. Böhm, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 187.
- [26] D. Seebach, S. Abele, K. Gademann, B. Jaun, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1595.
- [27] D. Seebach, J.L. Matthews, *Chem. Comm.* **1997**, 2015.
- [28] D. Seebach, M. Overhand, F.N.M. Kühn, B. Martioni, L. Oberer, U. Hommel, H. Widmer, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 913.
- [29] S. Poenaru, J.R. Lamas, G. Folkers, J.A. Lopez de Castro, D. Seebach, D. Rognan, *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 2318.
- [30] F. Wiesbrock, A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 251.
- [31] F. Wiesbrock, S. Nogai, A. Schier, H. Schmidbaur, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 1151.
- [32] C.A. Reed in H. Sigel (ed.), *Metal Ions in Biological Systems*, Vol.7, Marcel Dekker, New York, **1976**.
- [33] T.G. Spiro (ed.), *Metal Ions in Biology*, Vol. 3, Wiley-Interscience Publications, New York, **1981**.

- [34] W.H. Orme, C.S. Johnson, M.T. Jacob, B.A. Averill in R.F. Gould (ed.), *Bioinorganic Chemistry II*, Advances In Chemistry, Series 162, The American Chemical Society, Washington D.C., **1977**.
- [35] R.K. Chandra, *J. Am. Coll. Nutr.* **1985**, 4, 5.
- [36] T. Iwata, G.S. Incefy, T. Tanaka, G. Fernandes, C.I. Menendez-Botet, R.A. Good, *Cell. Immunol.* **1979**, 47, 100.
- [37] J.E. Coleman, *Annu. Rev. Biochem.* **1992**, 61, 897.
- [38] W. Maret, C. Jakob, B.L. Vallee, E.H. Fischer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, 96, 1936.
- [39] B.L. Vallee, W. Maret in K.T. Suzuki, N. Imura, M. Kimura (eds.), *Metallothionein III*, Birkhäuser Verlag, Basel, **1993**.
- [40] D. Beyersmann, C. Schmidt in B. Sarkar (ed.), *Metals and Genetics*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **1999**.
- [41] J.M. Berg, H.A. Godwin, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1997**, 26, 357.
- [42] Y. Marcus, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1475.
- [43] T. Dudev, C. Lim, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 773.
- [44] H. Beinert, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, 23, 119.
- [45] M.N. Hughes, *Comprehensive Coord. Chem.* **1987**, 6, 646.
- [46] H. Sigel (ed.), *Metal Ions in Biological Systems: Copper Proteins*, Bd. 13, Marcel Dekker, New York, **1981**.
- [47] D.O. Hall, R. Cammack, K.K. Rao, *Nature* **1971**, 233, 136.
- [48] H.H. Ussing, *The Alkali Metal Ions in Isolated Systems and Tissues: Handbuch der experimentellen Pharmakologie*, Springer Verlag, Berlin, **1960**.
- [49] W.L. Duax, H. Hauptmann, C.M. Weeks, D.A. Norton, *Science* **1972**, 176, 911.
- [50] R.J.P. Williams, *Rev. Chem. Soc.* **1976**, 24, 331.
- [51] S. Ahrland, J. Chatt, N.R. Davis, *Quart. Res.* **1958**, 12, 265.
- [52] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.
- [53] R.G. Pearson, *Science* **1966**, 151, 172.
- [54] H.M.N.H. Irving, R.J.P. Williams, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3192.

- [55] V. Klingmüller, *Biochemie, Physiologie und Klinik der Glutaminsäure*, Cantor KG, Aulendorf, **1955**.
- [56] E. Lehnart, *Chemische Physiologie*, Springer Verlag, Heidelberg, 11. Aufl., **1959**.
- [57] M. Schenk, E. Kolb, *Grundriß der physiologischen Chemie*, Gustav Fischer Verlag, Jena, **1982**.
- [58] D. Müting, *Der Aminosäurehaushalt des Menschen*, Arzneimittelforschung 8. Beiheft, Cantor KG, Aulendorf, **1958**.
- [59] H. Walesh, *Einige Gesichtspunkte des Intermediärstoffwechsels von Glutamin, Asparagin und Glutathion*, Cantor KG, Aulendorf, **1953**.
- [60] A.E. Braunstein, *Adv. Protein Chem.* **1947**, 3, 1.
- [61] T. Doyne, R. Pepinsky, T. Watanabe, *Acta Cryst.* **1957**, 10, 438.
- [62] H. Schmidbaur, I. Bach, J. Riede, G. Müller, J. Helbig, G. Hopf, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 795.
- [63] R. Calvo, C.A. Steren, O.E. Piro, T. Rojo, F.J. Zuniga, E.E. Castellano, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 6016.
- [64] H. Schmidbaur, I. Bach, J. Riede, G. Müller, J. Helbig, G. Hopf, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 867.
- [65] C.M. Gramaccioli, *Acta Cryst.* **1966**, 21, 600.
- [66] C.M. Gramaccioli, R.E. Marsh, *Acta Cryst.* **1966**, 21, 594.
- [67] H. Schmidbaur, I. Bach, D.L. Wilkinson, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1427.
- [68] C. Sano, N. Nagashima, T. Kawakita, Y. Iitaka, *Anal. Sci.* **1989**, 5, 121.
- [69] B.M. Kariuki, J.B. Valim, W. Jones, J. King, *Acta Cryst.* **1995**, C51, 1053.
- [70] H. Schmidbaur, P. Mikulcik, G. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1001.
- [71] H. Schmidbaur, I. Bach, D.L. Wilkinson, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1445.
- [72] H. Schmidbaur, D.L. Wilkinson, A. Schier, *New J. Chem.* **1994**, 18, 507.
- [73] H. Schmidbaur, G. Müller, J. Riede, G. Manninger, J. Helbig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1013.

- [74] H. Schmidbaur, I. Bach, D.L. Wilkinson, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1439.
- [75] H. Schmidbaur, P. Mikulcik, G. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1599.
- [76] H. Schmidbaur, I. Bach, D.L. Wilkinson, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1433.
- [77] H. Einspahr, C.E. Bugg, *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 1037.
- [78] T. Laue, A. Plagens, *Namens- und Schlagwortreaktionen der organischen Chemie*, B.G. Teubner, Stuttgart, 3. Aufl., **1998**.
- [79] R.S. Tsai, B. Testa, N. El Tayar, P.A. Carrupt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 1797.
- [80] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, 2.Aufl., **1996**.
- [81] K.P.C. Vollhardt, N.E. Shore, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, 2. Aufl., **1995**.
- [82] A. Böhm, T. Hauck, W. Beck., *Z. Naturforsch.* **1999**, *54B*, 1360.
- [83] C.K. Johnson, *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 1004.
- [84] I. Bach, O. Kumberger, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2267.
- [85] C.D.G. Boone, J.L. Derissen, J.C. Schoone, *Acta Cryst.* **1977**, *33B*, 3205.
- [86] S.M. Henrichs, J.W. Farrington, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, *51*, 1.
- [87] S.M. Henrichs, R. Cuhel, *Appl. Environ. Microbiol.* **1985**, *50*, 543.
- [88] D.E. Robertson, S. Lesage, M.F. Roberts, *Biochim. Biophys. Acta* **1989**, *992*, 320.
- [89] M.K. Manthey, S.G. Pyne, R.J.W. Truscott, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1486.
- [90] P.C.J. Brunet, B. Coles, *Proc. R. Soc. London Ser. B* **1974**, *187*, 133.
- [91] P.C.J. Brunet, *Endeavour* **1976**, *26*, 68.
- [92] M. Maeda, Y. Murata, K. Ito, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1853.
- [93] R. Murugavel, V.V. Karambelkar, G. Anantharaman, M.G. Walawalkar, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1381.
- [94] S.M. Boudreau, R.A. Boudreau, H.M. Haendler, *J. Solid State Chem.* **1983**, *49*, 379.
- [95] B.A. Lange, H.M. Haendler, *J. Solid State Chem.* **1975**, *15*, 325.

- [96] T.M. Schmitt, R.J. Ziegler, E.S. Muzher, R.J. Doyle, J.L. Freers, *Talanta* **1986**, 33, 657.
- [97] A. Horfaar, W.D. Ollis, J.A. Price, J.S. Stephanatou, J.F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1982**, 1649.
- [98] A.A. Abdel-Hafez, *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, 10, 2297.
- [99] N.P. Peet, S. Sunder, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 1931.
- [100] G.M. Coppola, *Synthesis* **1980**, 7, 505.
- [101] V. Ravinder, G. Venkatnarayana, B.V. Mrudula Rao, S.J. Swamy, P. Lingaiah, *Ind. J. Chem.* **1984**, 23A, 336.
- [102] B.K. Kumar, V. Ravinder, G.B. Swamy, S.J. Swamy, *Ind. J. Chem.* **1994**, 33A, 136.
- [103] B.S. Garg, V. Kurnar, M.J. Reddy, *Transition Met. Chem.* **1993**, 18, 364.
- [104] B.S. Garg, M.J. Reddy, V. Kumar, *J. Coord. Chem.* **1993**, 29, 33.
- [105] V. Ravindar, P. Lingaiah, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 87, 35.
- [106] C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 107.
- [107] I. Persson, F. Jalilehvand, M. Sandström, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 192.
- [108] A.J. Downs, *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, Blackie Academic, London, **2002**.
- [109] P. Mikulcik, P. Bissinger, J. Riede, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47B, 952.
- [110] H. Rothfuss, K. Folting, K.G. Caulton, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 212, 165.
- [111] H. Pritzkow, P. Jennische, *Acta Chem. Scand.* **1975**, A29, 60.
- [112] J. Beck, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41B, 1381.
- [113] E.O. Fischer, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 207.
- [114] H. Meister, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 533.
- [115] P. Pyykkö, M. Straka, T. Tamm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 3441.
- [116] H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 789.
- [117] H. Schmidbaur, W. Bublack, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 4.

- [118] H. Schmidbaur, W. Bublack, B. Huber, J. Hofmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 102.
- [119] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597.
- [120] P. Schwerdtfeger, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1660.
- [121] G. Parkin, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 291.
- [122] P. Ghosh, A.L. Rheingold, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5464.
- [123] S.P. Gabuda, S.G. Kozlova, R.L. Davidovich, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *263*, 253.
- [124] N.W. Alcock, H.D.B. Jenkins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1907.
- [125] H. Schumann, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 813.
- [126] C. Janiak, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 59249.
- [127] C. Janiak, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1688.
- [128] C.H. Galka, D.J.M. Trösch, M. Schubart, L.H. Gade, S. Radojevic, I.J. Scowen, M. McPartlin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2577.
- [129] K.W. Hellmann, L.H. Gade, R. Fleischer, D. Stalke, *Chem. Commun.* **1997**, 527.
- [130] A. Martin, A.G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1464.
- [131] J.S. Fleming, E. Psillakis, S.M. Couchman, J.S. Jeffrey, J.A. McCleverty, M.D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 537.
- [132] P.L. Jones, K.L.V. Mann, J.C. Jerrery, J.A. McCleverty, M.D. Ward, *Polyhedron* **1997**, 16.
- [133] W. Uhl, S.U. Keimling, K.W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 64.
- [134] D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckl, A.J. Downs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 860.
- [135] M.J. Manning, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3589.
- [136] G. Ferguson, M.C. Jennings, F.J. Lalor, C. Shanahan, *Acta Cryst.* **1991**, *C47*, 2079.
- [137] F. Jäkle, K. Polborn, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 603.

- [138] A.L. Rheingold, L. Liable-Sands, S. Trofimenko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 1691.
- [139] M. Neimeyer, P.P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1277.
- [140] P. Pyykkö, J.P. Desclaux, *Accounts Chem. Res.* **1979**, *12*, 276.
- [141] K.S. Pitzer, *Accounts Chem. Res.* **1979**, *12*, 271.
- [142] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11.
- [143] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **2000**, *33*, 3.
- [144] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 391.
- [145] E.J. Fernandez, P.G. Jones, A. Laguna, J.M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, J. Perez, E. Olmos, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1056.
- [146] S. Wang, J.P. Fackler, C. King, C.J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3308.
- [147] E.J. Fernandez, J.M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, E. Olmos, J. Perez, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5942.
- [148] A.L. Balch, E.Y. Fung, M.M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5181.
- [149] C. Svensson, *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 2016.
- [150] K.W. Klinkhammer, S. Henkel, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 167.
- [151] O.M. Yaghi, M. O'Keefe, *J. Solid State Chem.* **2000**, 152.
- [152] Y.-B. Dong, M.D. Smith, H.-C. zur Loye, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 4271.
- [153] J. Kang, G. Hilmersson, J. Santamaria, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3650.
- [154] J. Kang, G. Hilmersson, J. Santamaria, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7389.
- [155] K. Yünlü, N. Röck, R.D. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 879.
- [156] B.L. Chen, M. Eddaoudi, S.T. Hyde, M. O'Keefe, O.M. Yaghi, *Science* **2001**, *291*, 1021.
- [157] Y.-B. Dong, M.D. Smith, R.C. Layland, N.G. Pschirer, M.D. Smith, U.H.F. Bunz, H.-C. zur Loye, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1413.
- [158] Y.-B. Dong, M.D. Smith, H.-C. zur Loye, *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 861.
- [159] G.M.J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 647.

- [160] A.F. Wells, *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley, New York, **1977**.
- [161] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1975**.
- [162] B.F. Abrahams, B.F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3606.
- [163] M.J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2001**, 1-9.
- [164] S. Nishikiori, T. Iwamoto, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 788.
- [165] S. Nishikiori, T. Iwamoto, *J. Inclusion Phenom.* **1984**, *2*, 341.
- [166] S. Nishikiori, T. Iwamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 3246.
- [167] T. Miyoshi, T. Iwamoto, Y. Sasaki, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 59.
- [168] S.R. Batten, B.F. Hoskins, R. Robson, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 173.
- [169] B.F. Abrahams, M.J. Hardie, B.F. Hoskins, R. Robson, E.E. Sutherland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1049.
- [170] L.R. Macgillivray, R.H. Groeneman, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2676.
- [171] M. Aoyagi, K. Biradha, M. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 1369.
- [172] M. Fujita, Y.J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151.
- [173] R.W. Gable, B.F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1677.
- [174] D. Hagrman, R.P. Hammond, R. Haushalter, J. Zubieta, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2091.
- [175] J. Lu, T. Paliwala, S.C. Lim, C. Yu, T.Y. Niu, A. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 923.
- [176] S.H. Park, K.M. Kim, S. Lee, O.S. Jung, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, *19*, 79.
- [177] M. Kurmoo, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2595.
- [178] M. Kurmoo, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3370.
- [179] C. Livage, C. Egger, G. Ferey, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1546.
- [180] C. Livage, C. Egger, G. Ferey, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 410.
- [181] C. Livage, C. Egger, M. Nogues, G. Ferey, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2743.
- [182] J.Y. Lu, M.A. Lawandy, J. Li, T. Yuen, C.L. Lin, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2695.
- [183] Y.J. Kim, D.Y. Jung, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21*, 656.

- [184] Y.J. Kim, D.Y. Jung, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1470.
- [185] Y.J. Kim, E.W. Lee, D.Y. Jung, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2684.
- [186] E.W. Lee, Y.J. Kim, D.Y. Jung, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 501.
- [187] F.Y. Kulba, V.G. Ushakova, Y.B. Yakovlev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1975**, *20*, 43.
- [188] C. Caranoni, *J. Appl. Cryst.* **1972**, *5*, 247.
- [189] J.A. Kaduk, *Z. Kristallogr.* **1993**, *204*, 319.
- [190] Recherche in der *Cambridge Structure Database* **Jan. 2003**.
- [191] L. Golic, J.C. Speakman, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2530.
- [192] O. Kristiansson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2355.
- [193] S.L. Rusakov, E.B. Chuklanova, A.I. Gusev, T.V. Lisyat, Yu.Ya. Kharitonov, I.S. Kolomnikov, *Koord. Khim.* **1987**, *13*, 1613.
- [194] M. Ruf, K. Weis, H. Vahrenkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9288.
- [195] M. Schmidt, A. Schier, J. Riede, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3452.
- [196] H. Galster, *pH-Messung: Grundlagen, Methoden, Anwendungen, Geräte*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [197] M. Farmer, J. Warth, *J. Chem. Soc.* **1904**, *85*, 1726.
- [198] I. Ymen, *Acta Cryst.* **1984**, *C40*, 241.
- [199] I.L. Karle, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1985**, *82*, 7155.
- [200] D.S. Sagatys, C. Dahlgren, G. Smith, R.C. Bott, J.M. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3404.