

Chemische Berichte

Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Founded 1868

April 1994 · Volume 127 · Issue 4 · Pages 587–794

Editorial Board: Wolfgang Beck
Rolf Gleiter
Klaus Hafner
Henning Hopf

Martin Jansen
Klaus Müllen
Heinrich Nöth
Werner Schroth

Helmut Schwarz
Werner Tochtermann
Heinrich Vahrenkamp

Managing Editor: Robert Temme
Associate Editors: Udo Eberhardt
Johannes Strehlow

Administration: Hannelore Holm
Production: Olga Olivecká

Editorial Office: Chemische Berichte
P.O. Box 101161
D-69451 Weinheim
Federal Republic of Germany
Telephone (internat.) +49 6201 606-255
Telefax (internat.) +49 6201 606-328

Publisher: VCH Verlagsgesellschaft mbH
P.O. Box 101161
D-69451 Weinheim
Federal Republic of Germany
Telephone (internat.) +49 6201 606-0
Telefax (internat.) +49 6201 606-328
Telex 465516 vchwh d

Die Chemischen Berichte erscheinen monatlich. Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt, mitgeteilt. Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. Abbestellungen nur bis spätestens 3 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres. Die Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

Subscription rates (1994) including postage and handling:

Annual subscription: DM 1590.– (Germany), ÖS 11468.– (Austria), SFR 1468.– (Switzerland), GB£ 647.– (Great Britain), US\$ 1030.– (USA), DM 1617.– (elsewhere); single issue: DM 152.– (Germany; elsewhere on request).

Back volumes of Chemische Berichte are available on microfilm (further information and prices on request).

For the USA and Canada: Chemische Berichte (ISSN 0009–2940) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US \$ 1030.00, single issue: US \$ 107.00 **including** postage and handling charges. Reduced rate for individual members of the American Chemical Society on request. — Printed in the Federal Republic of Germany.

U.S. POSTMASTER: Send address changes to Chemische Berichte, c/o VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.



Autorenregister / Author Index

- | | | | |
|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Adam, W., 667 | Heinz, G., 589 | Möller, G., 597 | Schrölkamp, S., 621 |
| Albrecht, E., 787 | Jasper, B., 717 | Morgenthaler, J., 691 | Schwarz, H., 791 |
| Aumann, R., 717, 725, 731 | Josten, W., 767 | Müller, B., 759 | Schwarzkopf, M., 589 |
| Averdung, J., 787 | Karbach, D., 767 | Müller, W. H., 787 | Severin, K., 615 |
| Bangert, F., 673 | Kauffmann, T., 659 | Nakamura, T., 783 | Siebert, W., 611 |
| Beck, W., 615 | Keller, M., 697 | Neiteler, C., 659 | Sperber, W., 621, 631 |
| Becker, B., 643 | Kleinitz, U., 605 | Neiteler, G., 659 | Sperlich, J., 639, 643 |
| Beckhaus, H.-D., 697 | Krebs, B., 731 | Nieger, M., 743, 759, 767 | Stöckigt, D., 791 |
| Blau, H., 647 | Krüger, C., 597, 653, 717 | Oberhammer, H., 647 | Sünkel, K., 615 |
| Boese, R., 597 | Läge, M., 731 | Paulini, K., 685 | Suzuki, H., 783 |
| Buchler, J. W., 589 | Lauterwein, J., 787 | Pischel, I., 759 | Svoboda, M., 767 |
| Dyker, G., 739 | Le Van, D., 647 | Pörschke, K.-R., 653 | Tacke, R., 639, 643 |
| Eiermann, V., 589 | Lentz, D., 621 | Prechtel, F., 667 | ter Mer, H.-U., 787 |
| Fehlhammer, W. P., 621, 631 | Luftmann, H., 787 | Preiss, T., 779 | Tomás, M., 651 |
| Forniés, J., 651 | Lutz, F., 653 | Pritzkow, H., 611 | Verevkin, S. P., 697 |
| Förtsch, W., 711 | Mack, H.-G., 647 | Proft, B., 653 | Vögtle, F., 743, 759, 767 |
| Gerst, M., 691 | Maier, G., 779 | Przybylski, M., 767 | Wagner, S. A., 639 |
| Goddard, R., 717 | Masnyk, M., 677 | Reisenauer, H. P., 779 | Waterfeld, A., 597 |
| Grobe, J., 647 | Mattay, J., 787 | Reißig, H.-U., 685 | Weinmann, W., 611 |
| Güther, R., 743 | Mattes, R., 605 | Rissanen, K., 743 | Welle, F., 697 |
| Haas, A., 597 | Menjón, B., 651 | Rüchardt, C., 691, 697 | Wicha, J., 677 |
| Hägele, K., 767 | Metzger, J. O., 673 | Rüterjans, H., 589 | |
| Hampel, F., 711 | Metzner, R., 631 | Sanz-Carrillo, R. M., 651 | |
| Hanssum, H., 589 | Mohn, H., 787 | Schobert, R., 711 | |

Allgemeine Hinweise

- Die Chemischen Berichte (zu zitieren als Chem. Ber.) setzen seit 1946 die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (zu zitieren als Ber. Dtsch. Chem. Ges.) fort. Die „Berichte“ enthalten Arbeiten aus dem Bereich der Anorganischen und Elementorganischen Chemie (Teil A) sowie der Organischen und Physikalisch-Organischen Chemie (Teil B). Bei der Organischen Chemie liegt der Schwerpunkt auf allgemeinen synthetischen Methoden und mechanistischen Problemen.
- Die „Berichte“ erscheinen monatlich; ein Register beschließt jeden Jahrgang.
- Die Verantwortung für ihre Mitteilungen tragen die Verfasser selbst. – Der Korrespondenzautor ist durch einen hochgestellten Stern hervorgehoben. Die Zugehörigkeit der Autoren zu den Instituten ist durch hochgestellte Kleinbuchstaben markiert.
- Es werden grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind.
- Eine Anweisung zur Abfassung von Manuskripten für die „Berichte“ wird auf Wunsch zugestellt (siehe auch Heft 1, S. AI).
- Manuskripte (in dreifacher Ausfertigung) sind zu senden an Redaktion der Chemischen Berichte, Dr. R. Temme, Postfach 101161, D-69451 Weinheim; Telefon (06201) 606-255.
- Der Eingang der Abhandlungen wird den Autoren am Tage der Registrierung angezeigt.
- Es werden nur Manuskripte in deutscher oder englischer Sprache aufgenommen. Allen Beiträgen ist eine knappe Zusammenfassung in Englisch voranzustellen.
- Der Autor muß das alleinige Urheberrecht besitzen. Mit der Annahme des Manuskriptes durch die Redaktion überträgt er der VCH Verlagsgesellschaft das ausschließliche Nutzungsrecht, insbesondere das Recht der Vervielfältigung wie Fotokopie, Mikrofilm – oder mit irgendeinem anderen Verfahren – oder das Manuskript in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen, verwendbare Sprache zu übergeben oder zu übersetzen (auch in fremde Sprachen).
- Den Autoren werden 25 Sonderdrucke unentgeltlich portofrei zugesandt. Wünscht ein Autor mehr als 25 Abzüge, so ist dies auf dem Manuskript oder spätestens bei Rücksendung der Korrektur auf dieser zu vermerken. Den Autoren werden nur die Selbstkosten für die Zahl der die Freixemplare überschreitenden Sonderabzüge berechnet.
- Anfragen nach dem Verbleib nicht eingetroffener Berichte-Hefte oder Sonderdrucke sind zu richten an: VCH Verlagsgesellschaft mbH, Postfach 101161, D-69451 Weinheim, Telefon (06201) 606-0.

General Remarks

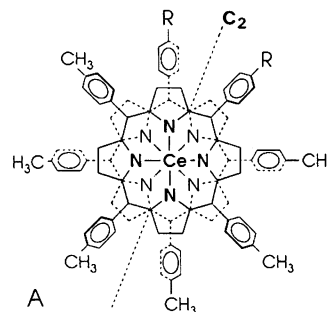
- Chemische Berichte (abbreviated Chem. Ber.; until 1946 Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, abbreviated Ber. Dtsch. Chem. Ges.) publishes articles on studies in inorganic and organometallic chemistry (Part A) as well as in organic and physical organic chemistry (Part B). In organic chemistry, emphasis is given to general synthetic methods and mechanistic problems.
- Chemische Berichte is published monthly; the annual volume concludes with a List of Authors and a List of Contents.
- Authors are solely responsible for their contributions. – The author to whom correspondence should be addressed should be indicated by an asterisk. Different addresses of coauthors should be given in lower-case letters.
- The contents of a manuscript submitted to Chemische Berichte should not have been published previously, nor submitted to any other journal, except in the form of brief preliminary communication.
- For the preparation of manuscripts, a copy of the “Instructions for Authors” is available on request (see also issue 1, p. AI).
- Manuscripts should be submitted in triplicate to: Redaktion Chemische Berichte, Dr. R. Temme, P.O. Box 101161, D-69451 Weinheim (FRG); Telephone (internat.) +49 6201 606-255.
- Acknowledgement of receipt of the manuscript will be confirmed on the day of registration.
- Manuscripts may be submitted in German or in English. All contributions must be accompanied by a summary in English.
- It is assumed that the authors concerned have the necessary authority for publication. Upon acceptance for publication, VCH Verlagsgesellschaft acquires all publishing rights including those of reprinting, translating or reproducing and distributing the manuscript in other forms (e.g. as photocopy, microfilm or in machine-readable form). Moreover, the provisions of the copyright law of the Federal Republic of Germany apply.
- The author will receive one copy of the galley proofs, together with the edited manuscript and a reprint order form; the author will receive 25 reprints free of charge and may order additional copies at cost price.
- All inquiries concerning journals or reprints should be addressed to: VCH Verlagsgesellschaft mbH, P.O. Box 101161, D-69451 Weinheim (FRG). Telephone (internat.) +49 6201 606-0.

589

Buchler*, J. W., Eiermann, V., Hanssum, H., Heinz, G., Rüterjans, H., Schwarzkopf, M.

Metall-Komplexe mit Tetrapyrrol-Liganden, LXVI. – Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren von Cer(IV)-Doppeldecker-Komplexen mit monofunktionalisierten Tetraarylporphyrinen

Metal Complexes with Tetrapyrrole Ligands, LXVI. – Synthesis, Characterization, and Variable-Temperature ^1H - and ^{19}F -NMR Investigations of Cerium(IV) Double-Deckers Derived from Monofunctionalized Tetraarylporphyrins

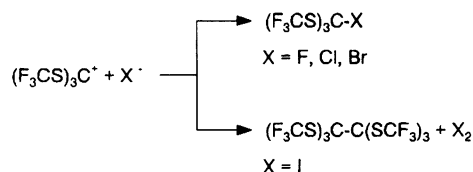


597

Boese, R., Haas, A., Krüger, C., Möller, G., Waterfeld*, A.

Synthesen und Reaktionen acyclischer fluororganischer Thiocarbenium-Ionen

Syntheses and Reactions of Fluoroorganic Acyclic Thiocarbenium Ions

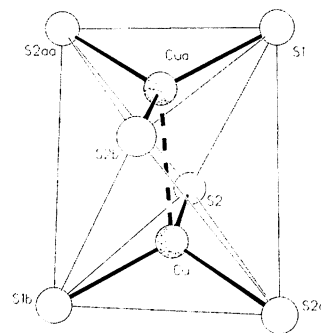


605

Kleinitz, U., Mattes*, R.

Synthese und Kristallstruktur der kurze M...M-Abstände enthaltenden Kupfer(I)- und Gold(I)-Komplexe $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{M}_2(1,2\text{-Dithiosquarat})_2]$, $\text{M} = \text{Cu}, \text{Au}$, und des Gold(III)-Komplexes $(\text{cycloPrPh}_3\text{P})[\text{Au}(1,2\text{-Dithiosquarat})_2]$

Synthesis and Crystal Structures of Copper(I) and Gold(I) Complexes $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{M}_2(1,2\text{-dithiosquarate})_2]$, $\text{M} = \text{Cu}, \text{Au}$, Containing Short M...M Distances, and of the Gold(III) Complex $(\text{cycloPrPh}_3\text{P})[\text{Au}(1,2\text{-dithiosquarate})_2]$

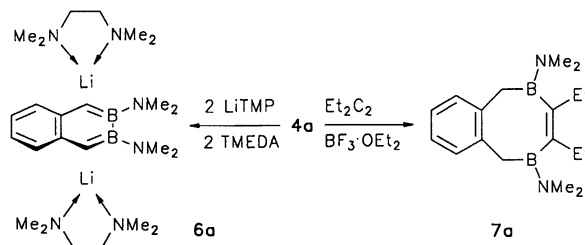


611

Weinmann, W., Pritzkow, H., Siebert*, W.

Synthese, Deprotonierung und Ringerweiterung eines 2,3-Diboratetralins

Synthesis, Deprotonation, and Ring Expansion of a 2,3-Diboratetralin

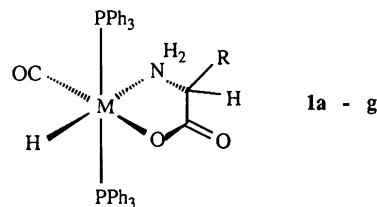


615

Severin, K., Sünkel, K., Beck*, W.

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, LXX. – Synthese, Stereochemie und Reaktionen von Ruthenium(II) und Osmium(II)-Komplexen mit α -Aminocarboxylat-Liganden

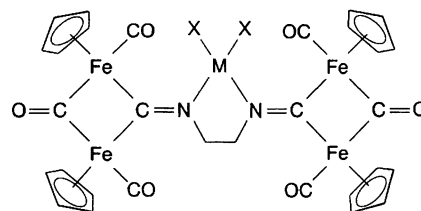
Metal Complexes of Biologically Important Ligands, LXX. – Synthesis, Stereochemistry and Reactions of Ruthenium(II) and Osmium(II) Complexes with α -Amino Carboxylates



621 **Schrölkamp, S., Sperber, W., Lentz, D., Fehlhämmer*, W. P.**

Koordinationschemie mit den komplexen Chelatliganden $\{[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3]_2\{\text{CN}[\text{CH}_2]_n\text{NC}\}\}$ ($n = 2, 3$). Heteropentannukleare "Superkomplexe" mit μ_5 -Diisocyanid-Brücken

Coordination Chemistry with the Complex Chelating Ligands $\{[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3]_2\{\text{CN}[\text{CH}_2]_n\text{NC}\}\}$ ($n = 2, 3$). Heteropentannuclear "Supercomplexes" with μ_5 -Diisocyanide Bridges

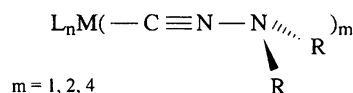


M = Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn, Cd, Hg
X = Cl, Br, I, Ac

631 **Fehlhämmer*, W. P., Metzner, R., Sperber, W.**

Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, XXIII. – *N*-Isocyanodialkylamin-Komplexe des Bors, Rhodiums, Palladiums, Platins und Kupfers

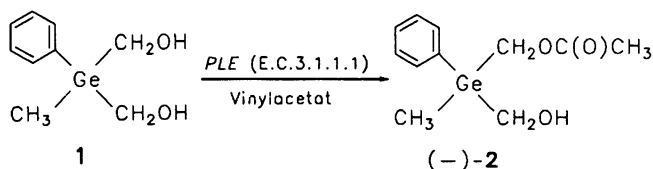
Metal Complexes of Functional Isocyanides, XXIII. – *N*-Isocyanodialkylamine Complexes of Boron, Rhodium, Palladium, Platinum, and Copper



639 **Tacke*, R., Wagner, S. A., Sperlich, J.**

Synthese von (–)-(Acetoxymethyl)(hydroxymethyl)methyl(phenyl)german $[(-)\text{-MePhGe}(\text{CH}_2\text{OAc})(\text{CH}_2\text{-OH})]$ durch eine Esterase-katalysierte Umesterung: Die erste enzymatische Synthese eines optisch aktiven Germans

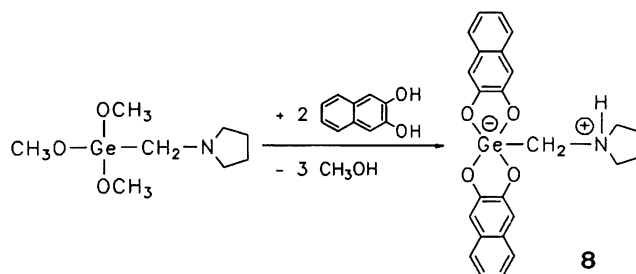
Synthesis of (–)-(Acetoxymethyl)(hydroxymethyl)methyl(phenyl)germane $[(-)\text{-MePhGe}(\text{CH}_2\text{OAc})(\text{CH}_2\text{OH})]$ by an Esterase-Catalyzed Transesterification: the First Enzymatic Synthesis of an Optically Active Germane



Notizen / Notes

643 **Tacke*, R., Sperlich, J., Becker, B.**

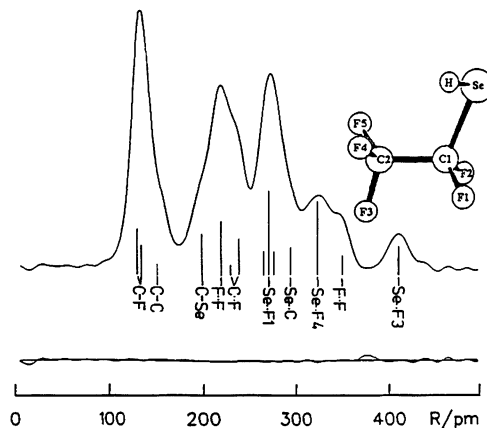
Bis[2,3-naphthalindiolato(2–)](pyrrolidiniomethyl)-germanat–Tetartoacetonitril, das erste zwitterionische λ^5 -Germanat: Synthese und Kristallstrukturanalyse
Bis[2,3-naphthalenediolato(2–)](pyrrolidiniomethyl)-germanate–Tetartoacetonitrile, the First Zwitterionic λ^5 -Germanate: Synthesis and Crystal Structure Analysis



647 **Blau, H., Grobe*, J., Le Van, D., Mack, H.-G., Oberhammer, H.**

Reaktive $\text{E}=\text{C}(\text{p-p})\pi$ -Systeme, XXXVII. – Pentafluorethanselenol: Synthese, Spektren und Gasphasen-Struktur

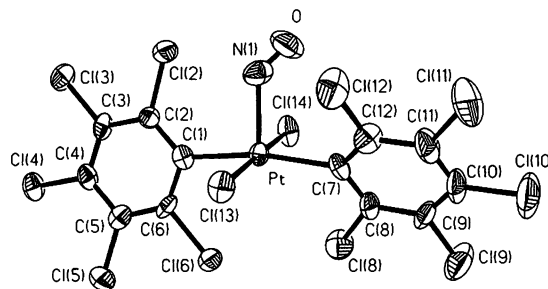
Reactive $\text{E}=\text{C}(\text{p-p})\pi$ Systems, XXXVII. – Pentafluoroethaneselenol: Synthesis, Spectra, and Gas-Phase Structure



- 651 **Forniés*, J., Menjón, B., Sanz-Carrillo, R. M., Tomás, M.**

Synthese und strukturelle Charakterisierung des gewinkelten Nitrosyl-organometall-Komplexes $[\text{NBu}_4]\text{[Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{Cl}_2(\text{NO})]$

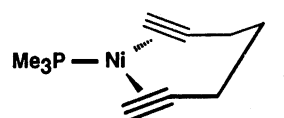
Synthesis and Structural Characterization of the Bent Nitrosyl Organometallic Complex $[\text{NBu}_4]\text{[Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{Cl}_2(\text{NO})]$



- 653 **Proft, B., Pörschke*, K.-R., Lutz, F., Krüger, C.**

Synthese und Struktur von $(\text{R}_3\text{P})\text{Ni}(1,6\text{-Heptadiin})$ -Komplexen

Synthesis and Structure of $(\text{R}_3\text{P})\text{Ni}(1,6\text{-Heptadiyne})$ Complexes

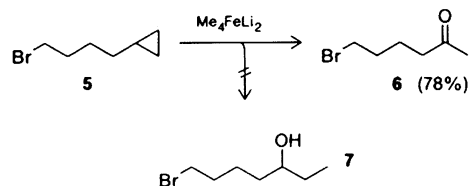


B Teil B: Organische Chemie / Part B: Organic Chemistry

- 659 **Kauffmann*, T., Neiteler, C., Neiteler, G.**

Alkyleisen- und Alkylcobalt-Reagenzien, IX. – Umlagerung aliphatischer terminaler Epoxide zu Methylketonen durch Eisenalkyl-Reagenzien statt durch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ oder Edelmetallkatalysatoren

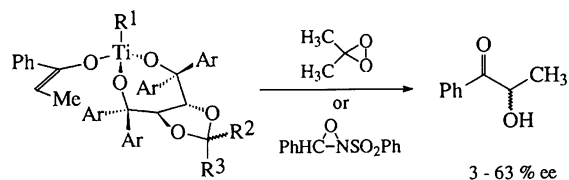
Alkyliron and Alkylcobalt Reagents, IX. – Rearrangement of Aliphatic Terminal Epoxides to Methyl Ketones by Iron Alkyl Reagents instead of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ or Noble Metal Catalysts



- 667 **Adam*, W., Pechtl, F.**

Enantioselective Oxidation von chiralen Titan-enolaten aus Propiophenon mit Dimethyldioxiran oder 3-Phenyl-2-phenylsulfonyloxaziridin

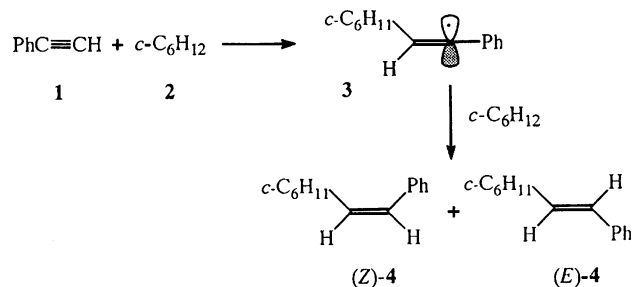
Enantioselective Oxidation of Chiral Titanium Enolates Derived from Propiophenone by Dimethyldioxirane or 3-Phenyl-2-phenylsulfonyloxaziridine



- 673 **Metzger*, J. O., Bangert, F.**

Thermisch initiierte, über freie Radikale verlaufende Kettenaddition von Alkanen an Alkine, II. – Kinetik der Addition von Cyclohexan an Phenylethin in superkritischen fluiden Phasen

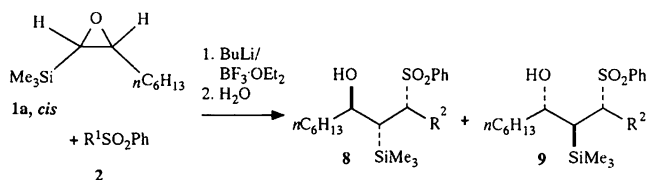
Thermally Initiated Free-Radical Chain Addition of Alkanes to Alkynes, II. – Kinetics of the Addition of Cyclohexane to Phenylethyne under Supercritical Fluid Conditions



677 Masnyk, M., Wicha*, J.

Reaktion von (α,β -Epoxyalkyl)silanen mit α -Sulfonyl-Anionen und α -Sulfonyl-Anionen in Gegenwart einer Lewis-Säure. Eine Methode zur Synthese von (*Z*)-*sec*-Allylalkoholen und β,γ -ungesättigten Alkylphenylsulfonen

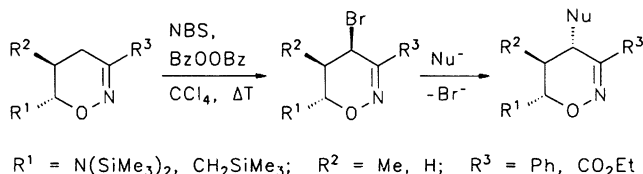
Reaction of (α,β -Epoxyalkyl)silanes with α -Sulfonyl Anions and α -Sulfonyl Anions in the Presence of a Lewis Acid. A Method for the Synthesis of (*Z*)-*sec*-Allylic Alcohols and β,γ -Unsaturated Alkyl Phenyl Sulfones



685 Paulini, K., Reißig*, H.-U.

Diastereoselektive radikalische Bromierung von 5,6-Dihydro-4*H*-Oxazinen und anschließende Substitutionsreaktionen mit Stickstoff-Nucleophilen

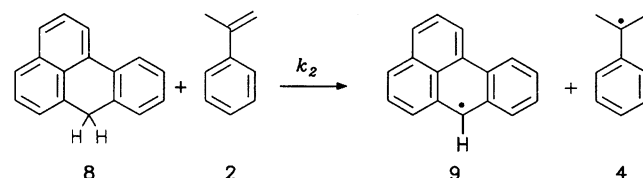
Diastereoselective Radical Bromination of 5,6-Dihydro-4*H*-1,2-oxazines and Subsequent Substitution Reactions with Nitrogen Nucleophiles



691 Gerst, M., Morgenthaler, J., Rüchardt*, C.

Bimolekulare Radikalbildung durch H-Transfer, 7. – Katalyse der Transferhydrierung von α -Methylstyrol durch 9,10-Dihydroanthracen mit 7*H*-Benz[*de*]anthracen

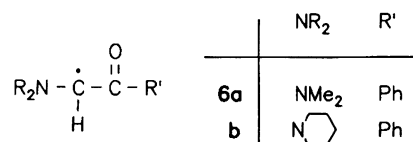
Bimolecular Formation of Radicals by H-Transfer, 7. – Bimolecular Formation of Radicals via H-Transfer with Catalysis by 7*H*-Benz[*de*]anthracene



697 Welle, F., Verevkin, S. P., Keller, M., Beckhaus, H.-D., Rüchardt*, C.

Substituenteneffekte auf die C–C-Bindungsstärke, 14. – Kinetische und thermodynamische Stabilität von 2,3-Bis(dialkylamino)-1,4-diketonen – Stabilisierungsenergie capto-dativ substituierter α -Dialkylamino- α -Carbonylalkyl-Radikale

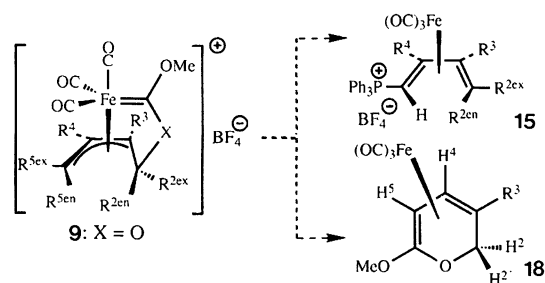
Substituent Effects on the Strength of C–C Bonds, 14. – Kinetic and Thermodynamic Stability of 2,3-Bis(dialkylamino)-1,4-diketones – Energy of Stabilization of α -Dialkylamino α -Carbonylalkyl Radicals with Capto-dative Substituents



711 Förtsch, W., Hampel, F., Schobert*, R.

Synthese, Kristallstruktur und Reaktionen neuartiger metallacyclischer Dioxo- und Aminooxocarben-Komplexe des Eisens

Synthesis, Crystal Structure, and Reactions of Novel Metallacyclic Dioxo- and Aminooxocarbene Complexes of Iron

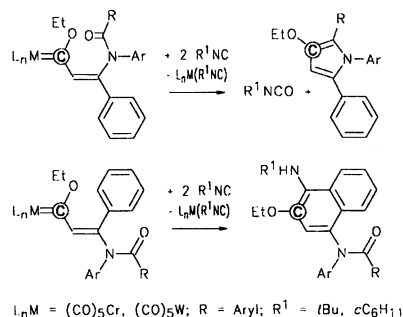


717

Aumann*, R., Jasper, B., Goddard, R., Krüger, C.

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen. 69. – [2-(Acylamino)ethenyl]ketenimine aus [2-(Acylamino)ethenyl]carben-Komplexen sowie deren Ringschluß-Metathese zu Pyrrolen oder deren Elektrocyclisierung zu 1,4-Diaminonaphthalinen

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes. 69. – 2-(Acylamino)ethenyl Ketene Imines from [2-(Acylamino)ethenyl]carbene Complexes and their Ring-Closing Metathesis to Pyrroles or Electrocyclization to 1,4-Diaminonaphthalenes

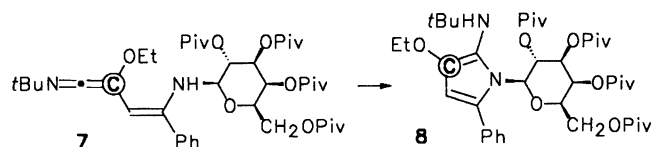


725

Aumann, R.

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen. 70. – [2-(Galactopyranosylamino)ethenyl]carben- und 3-(Galactopyranosylamino)-1,2-propadienyliden-Komplexe durch 3-Addition von 2,3,4,6-Tetra-*O*-pivaloyl-β-D-galactopyranosylamin an Alkynylcarben-Komplexe (M = Cr, W). – Atropisomere Galactopyranosyl-Pyrrole durch Reaktion von [2-(Galactopyranosylamino)ethenyl]carben-Komplexen mit Isocyaniden

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes. 70. – [2-(Galactopyranosylamino)ethenyl]carbene and 3-(Galactopyranosylamino)-1,2-propadienylidene Complexes on 3-Addition of 2,3,4,6-Tetra-*O*-pivaloyl-β-D-galactopyranosylamine to Alkynylcarbene Complexes (M = Cr, W). – Atropisomeric Galactopyranosyl Pyrroles by Reaction of [2-(Galactopyranosylamino)ethenyl]carbene Complexes with Isocyanides

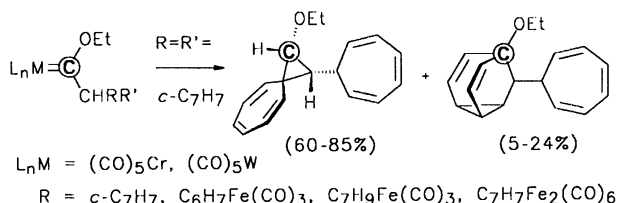


731

Aumann*, R., Läge, M., Krebs, B.

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen. 71. – Methylcarben-Komplexe von Chrom und Wolfram mit Cycloheptatrienyl-, Cyclohexadienyl[Fe(CO)₃]- und Cycloheptadienyl[Fe(CO)₃]-Resten als α-Substituenten

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes. 71. – Methylcarbene Complexes of Chromium and Tungsten with Cycloheptatrienyl-, Cyclohexadienyl-[Fe(CO)₃]- and Cycloheptadienyl[Fe(CO)₃] Substituents

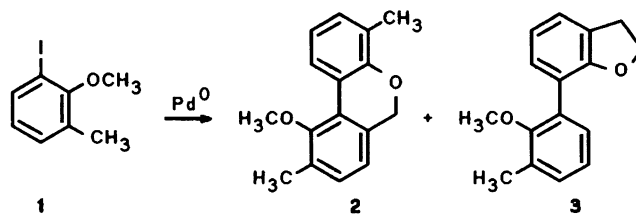


739

Dyker, G.

Übergangsmetall-katalysierte Anellierungsreaktionen. VII. – Palladium-katalysierte C–H-Aktivierung von Methoxygruppen: Regiochemie des Domino-Kuppelungsprozesses

Transition Metal-Catalyzed Annulation Reactions. VII. – Palladium-Catalyzed C–H Activation at Methoxy Groups: Regiochemistry of the Domino Coupling Process

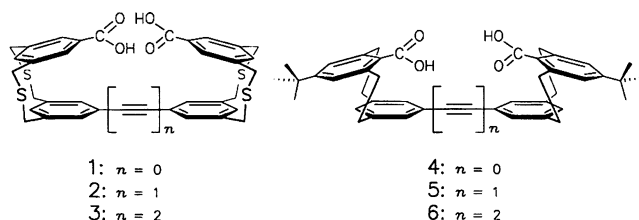


743

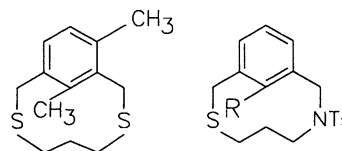
Güther, R., Nieger, M., Rissanen, K., Vögtle*, F.

Molekulare Pinzetten aus Cyclophan-Bausteinen

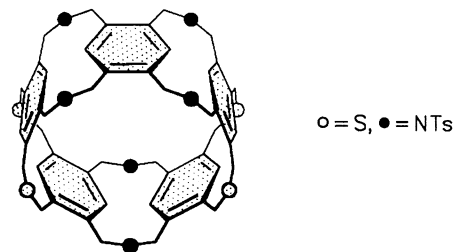
Molecular Tweezers from Cyclophane Building Blocks



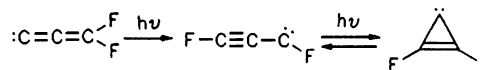
- 759 **Müller, B., Pischel, I., Nieger, M., Vögtle*, F.**
 Deformierte chirale [n]Metacyclophane
 Deformed Chiral [n]Metacyclophanes



- 767 **Josten, W., Karbach, D., Nieger, M., Vögtle*, F., Hägele, K., Svoboda, M., Przybylski, M.**
 Gürtelförmige Moleküle mittels repetitiver Synthesestrategie
 Belt-Shaped Molecules by a Repetitive Synthetic Strategy

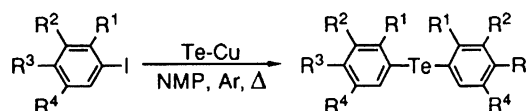


- 779 **Maier*, G., Preiss, T., Reisenauer, H. P.**
 Kleine Ringe, 83. – C₃F₂-Isomere: Erzeugung durch gepulste Blitzpyrolyse und matrixspektroskopische Identifizierung
 Small Rings, 83. – C₃F₂ Isomers: Generation by Pulsed Flash Pyrolysis and Matrix-Spectroscopic Identification

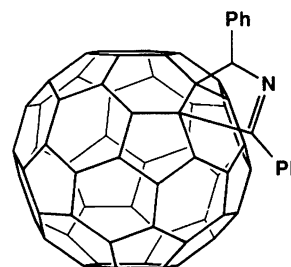


Notizen / Notes

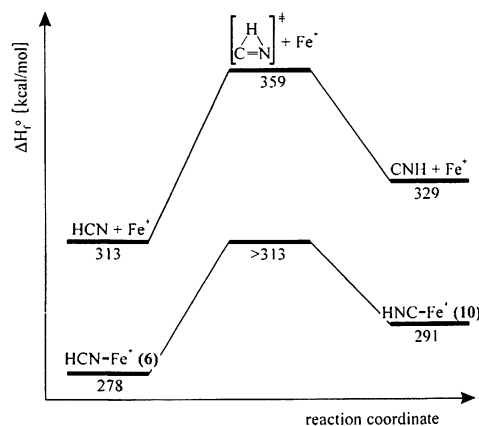
- 783 **Suzuki*, H., Nakamura, T.**
 Eine bequeme Eintopf-Darstellung von Bis(nitroaryl)-telluriden mit einem Tellur-Kupfer-Paar als Tellurierungs-Reagenz
 A Convenient One-Pot Preparation of Bis(nitroaryl) Tellurides Using a Tellurium-Copper Couple as the Telluration Reagent



- 787 **Averdung, J., Albrecht, E., Lauterwein, J., Luftmann, H., Mattay*, J., Mohn, H., Müller, W. H., ter Meer, H.-U.**
 Photoreaktionen mit Fulleren-C₆₀. [3 + 2]-Photocycloaddition von 2,3-Diphenyl-2H-azirin
 Photoreactions with C₆₀-Fullerene. [3 + 2] Photocycloaddition of 2,3-Diphenyl-2H-azirine



- 791 **Stöckigt, D., Schwarz*, H.**
 Unterscheidung zwischen Fe⁺–NCH- und Fe⁺–CNH-Komplexen durch Ion-Molekül-Reaktionen in der Gas-Phase
 Distinction of Fe⁺–NCH and Fe⁺–CNH Complexes by Gas-Phase Ion-Molecule Reactions



Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, LXX^[1]

Synthese, Stereochemie und Reaktionen von Ruthenium(II) und Osmium(II)-Komplexen mit α -Aminocarboxylat-Liganden[☆]

Kay Severin, Karlheinz Sünkel^[2] und Wolfgang Beck*Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-80333 München

Eingegangen am 27. Oktober 1993

Key Words: Ruthenium complexes / Osmium complex / Hydrido complexes / α -Amino acids / Oxidative Addition

Metal Complexes of Biologically Important Ligands, LXX^[1]. – Synthesis, Stereochemistry and Reactions of Ruthenium(II) and Osmium(II) Complexes with α -Amino Carboxylates[☆]

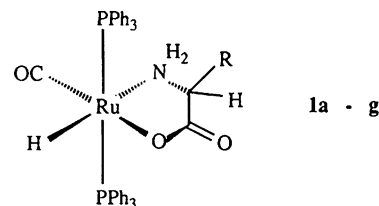
The reactions of $\text{MHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ with salts of α -amino acids give the hydrido-*N,O*-chelate complexes $\text{MH}(\text{CO})(\text{NH}_2\text{CHR}-\text{COO})(\text{PPh}_3)_2$ (**1a–g**; $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$). Complexes **1a–c** can alternatively be prepared by oxidative addition of the appropriate α -amino acid to $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$. The crystal structure of **1b** has been determined by an X-ray structural analysis.

The leucinato compound **1c** is an effective catalyst for the decomposition of formic acid. In contrast, reactions of $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ with α -amino acids afford the chloro-*N,O*-chelate complexes $\text{RuCl}(\text{CO})(\text{NH}_2\text{CHR}-\text{COO})(\text{PPh}_3)_2$ **2a–h**. The decomposition reactions of **2c**, **2g** and **2h** have been investigated.

Chirale Hydridkomplexe spielen eine zentrale Rolle in verschiedenen Bereichen der homogenen enantioselektiven Katalyse. Der gebräuchlichste Zugang zu solchen Systemen ist die Verwendung von optisch aktiven Phosphanen. Der Einsatz von α -Aminosäuren als Liganden erscheint als reizvolle Alternative.

Im folgenden wird die Umsetzung von $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ mit verschiedenen α -Aminosäuren sowie α -Aminosäure-Anionen beschrieben, ebenso die Reaktion der homologen Osmiumverbindung $\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ mit L-Phenylalaninat. Dabei entstehen Hydrido- bzw. Chloro-Komplexe mit *N,O*-Chelatliganden. Letztere können auch in nahezu quantitativer Ausbeute durch oxidative Addition von α -Aminosäuren an $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ dargestellt werden. Andere phosphanhaltige Aminocarboxylat-Komplexe der Elemente Ruthenium und Osmium wurden von Sheldrick^[3] sowie Werner^[4] beschrieben. Roy et al. gelang kürzlich die Darstellung von kationischen Hydrido-Iridium(III)-Komplexen mit verschiedenen α -Aminocarboxylat-Liganden^[5].

plexe **1a–g**. Im Falle von L-Alanin (**1e**) und L-Valin (**1f**) wurden dabei die Silbersalze verwendet.



Verb.	α -Aminosäure	Metall
1a	L-Phenylalanin	Ru
1b	L-Prolin	Ru
1c	L-Leucin	Ru
1d	D,L-Allylglycin	Ru
1e	L-Alanin	Ru
1f	L-Valin	Ru
1g	L-Phenylalanin	Os

Ergebnisse und Diskussion

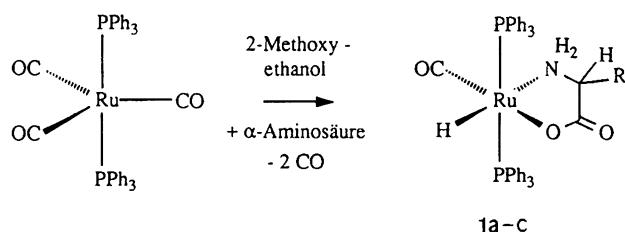
α -Aminocarboxylato-hydrido-Komplexe von Ruthenium(II) und Osmium(II)

In einer Reihe von Arbeiten wurden Substitutions^[6] und Insertionsreaktionen^[7] von $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ untersucht. Die Verbindung gilt als einer der aktivsten Hydrierungskatalysatoren für Ketone und Aldehyde^[8]. Setzt man $\text{MHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) mit einer äquimolaren Menge von α -Aminosäure-Anionen in Dichlormethan um, so entstehen in sehr guten Ausbeuten die Hydrido-Kom-

Im IR-Spektrum findet man die für *N,O*-Chelate typischen Banden bei 3300–3100 $[\nu(\text{NH})]$ und ca. 1640 cm^{-1} $[\nu(\text{COO})]$. Die ν -Metall-Hydrid-Bande bei ca. 1950 cm^{-1} (oft nur als Schulter zu erkennen) ist gegenüber der Ausgangsverbindung (2010 cm^{-1} ^[9]) deutlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die $\nu(\text{CO})$ -Absorption liegt nahezu unverändert bei ca. 1920 cm^{-1} . Charakteristisch im ¹H-NMR-Spektrum sind die Hydrid-Signale bei $\delta = -10$. Diese erscheinen wegen der Kopplung zu zwei (nicht äquivalenten) Phosphorkernen als Doppeldublett oder Pseudotriplett. Die *trans*-Stellung der beiden Phosphan-Liganden

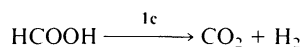
zeigt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum: man beobachtet ein A/B-System mit starkem Dacheffekt. Die Größenordnung der Kopplungskonstante (ca. 300 Hz) liegt in dem für *trans*-ständige Phosphan-Liganden zu erwartenden Bereich^[10]. Die *cis*-Stellung der Hydrid- und Carboxylat-Liganden ist für Verbindung **1b** durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. Eine analoge Stereochemie wird für die Verbindungen **1a** sowie **1c–g** angenommen.

Oxidative Additionen an Übergangsmetallkomplexe in niedrigen Oxidationsstufen gehören zu den klassischen Reaktionen in der metallorganischen Chemie. Additionen von α -Aminosäuren erscheinen wegen deren geringen Säurestärke vergleichsweise ungünstig. Dennoch gelang Roy auf diesem Weg die Darstellung der oben erwähnten Hydrido-Iridium(III)-Komplexe^[5]. Setzt man $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ mit einer äquimolaren Menge α -Aminosäure in siedendem 2-Methoxyethanol um, so entstehen in nahezu quantitativer Ausbeute die bereits beschriebenen Hydrido-Komplexe **1a–c**.



Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der spektroskopischen Daten (IR, ^1H -NMR, ^{31}P -NMR).

Ameisensäure ist eine mögliche Wasserstoffquelle bei katalytischen Hydrogen-Transfer-Reaktionen. Mit phosphanhaltigen Ruthenium(II)-Verbindungen können so Acetylene, Olefine und Ketone unter milden Bedingungen in guten Ausbeuten reduziert werden^[11]. Die meisten der verwendeten Komplexe sind gleichzeitig effektive Katalysatoren für die Zersetzung von Ameisensäure zu H_2 und CO_2 . Die dabei gefundene Aktivität ist ein Kriterium für die Brauchbarkeit als Katalysator bei Hydrogen-Transfer-Reaktionen^[12]. Die Leucinat-Verbindung **1c** wurde exemplarisch untersucht: gibt man **1c** in einer Konzentration von $8.1 \cdot 10^{-3}$ mol/l zu konzentrierter Ameisensäure (99%) und erhitzt langsam, so kann bereits ab 40°C Gasentwicklung beobachtet werden [der CO_2 -Nachweis erfolgte mit gesättigter $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung]. Vergleichende quantitative Messungen bei 72°C ergeben für **1c** eine 2.5mal höhere Anfangsaktivität als für $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$.



Struktur **1b** im Kristall

Durch Koordination von Prolinat über das Stickstoffatom entsteht dort ein weiteres stereogenes Zentrum. Deswegen Konfiguration ist jedoch durch die des α -C-Atoms festgelegt (S_C-S_N): der Pyrrolidin- und der Chelat-Fünfring besitzen *cis*-Konfiguration. Dieses Ergebnis wird durch Strukturbestimmungen anderer L-Prolinato-Komplexe gestützt: auch dort findet sich ausschließlich die Konfiguration

S_C-S_N ^[13]. Der geringe Platzbedarf des (nicht lokalisierten) hydridischen H-Atoms bewirkt eine Verzerrung der Oktaedergeometrie. So beträgt der Phosphor-Ruthenium-Phosphor-Winkel lediglich 168.7° . Die Position des Wasser-O-Atoms (in Abb. 1 nicht eingezeichnet) läßt auf eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Wasser-H-Atom und dem nicht koordinierenden O-Atom der Carboxylatgruppe schließen.

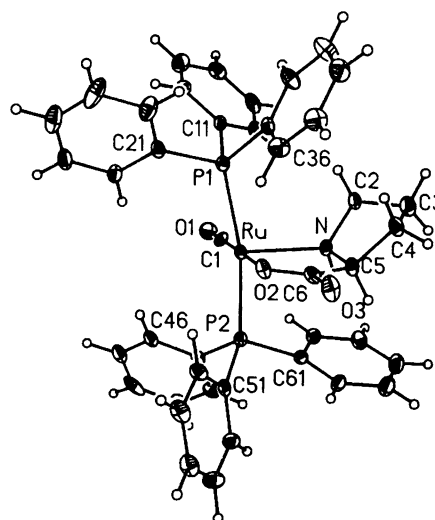
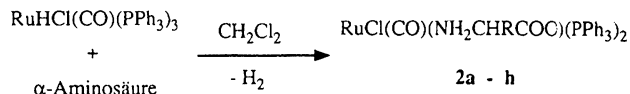


Abb. 1. Struktur von **1b** im Kristall: Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel $^\circ$: Ru–N 225.9(5), Ru–O 211.4(4), Ru–C1 181.3(6), O2–C6 126.7(9), O3–C6 124.9(8); P1–Ru–P2 168.7(1), C1–Ru–O2 178.5(3), C1–Ru–N 104.3(3), N–Ru–O2 77.2(2)

Umsetzung von $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ mit α -Aminosäuren

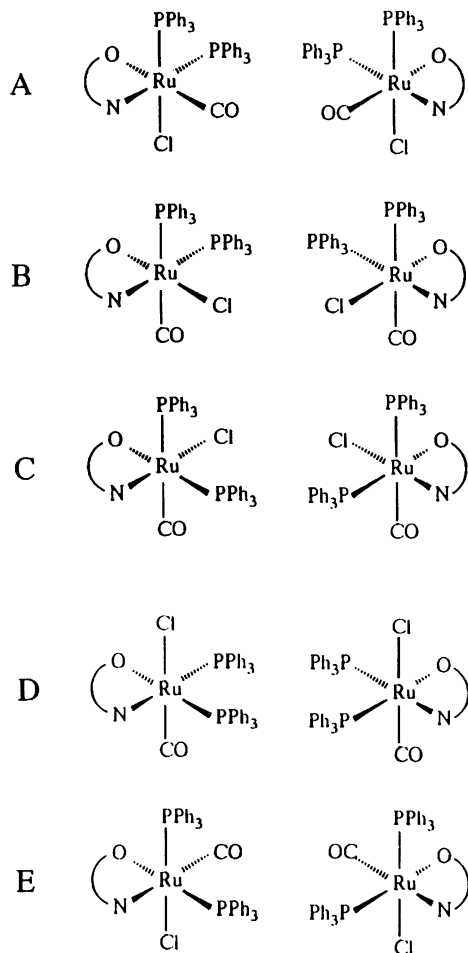
Organische Säuren^[6a,b] oder Acetylaceton^[6c] setzen sich mit $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ in siedendem 2-Methoxyethanol zu Carboxylato-Komplexen des Typs $\text{RuCl}(\text{CO})(\text{RCOO})(\text{PPh}_3)_2$ bzw. β -Diketonato-Komplexen des Typs $\text{RuCl}(\text{CO})(\text{RCOCHCOR}')(\text{PPh}_3)_2$ um. Die beiden Triphenylphosphan-Liganden stehen in diesen Verbindungen jeweils *trans*. Unter den gleichen Bedingungen liefern α -Aminosäuren keine definierten Produkte (vgl. unten). Bei milderen Bedingungen (48 bzw. 72 h Rückfluß in Dichlormethan) entstehen dagegen in sehr guten Ausbeuten die Verbindungen **2a–h**.



Verb.	α -Aminosäure	Verb.	α -Aminosäure
2a	Glycin	2e	L-Isoleucin
2b	L-Valin	2f	L-Phenylglycin
2c	L-Alanin	2g	L-Phenylalanin
2d	L-Leucin	2h	L-Prolin

In den IR-Spektren von **2a–h** ist keine $\nu(\text{RuH})$ -Schwingung zu beobachten; bei 300 cm^{-1} ist jedoch die schwache Bande der RuCl -Streckschwingung zu erkennen. Das N,O -

Chelat sowie der Carbonyl-Ligand absorbieren bei den zu erwartenden Wellenzahlen. Die ^{31}P -NMR-Spektren von **2a–h** zeigen alle ein A/B-System für zwei nicht äquivalente Kerne. Die Kopplungskonstanten liegen in dem für *cis*-ständige Phosphangruppen typischen Bereich von 30 Hz. Mit *cis*-ständigen Phosphan-Liganden sind prinzipiell die Stereoisomere A–E möglich^[14].



Die Verbindungen **2b–h** zeigen in allen NMR-Spektren einen doppelten Signalsatz, der Glycinat-Komplex **2a** einen einfachen Signalsatz. Dies weist darauf hin, daß jeweils lediglich eines der aufgeführten Diastereomerenpaare (im Fall von **2a** Enantiomerenpaar) vorliegt.

Weitergehende einschränkende Aussagen bezüglich der Stereochemie können aufgrund der ^{13}C -NMR-Spektren gemacht werden: in gut aufgelösten Spektren ist die Kopplung der Phosphorkerne zum Carbonyl- und zum Carboxyl-C-Atom zu erkennen. Die CO-Signale erscheinen als Pseudotriplett oder Doppeldublett, die COO-Signale als Dublett (Abb. 2).

Dieses Kopplungsmuster läßt sich mit folgender Anordnung verstehen: CO steht *cis* zu beiden Phosphan-Liganden, COO steht *trans* zum einen, *cis* zum anderen Phosphan-Liganden. Die Isomerenpaare A, B und C sind mit den spektroskopischen Daten nicht vereinbar. Eine Entscheidung zwischen den Paaren D und E kann aufgrund der experimentellen Daten nicht getroffen werden. Bei der

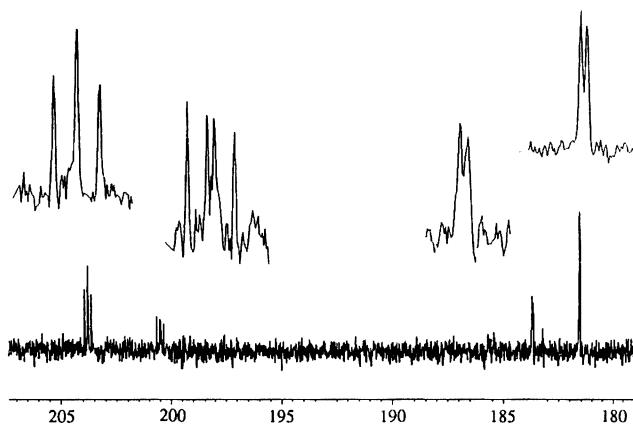
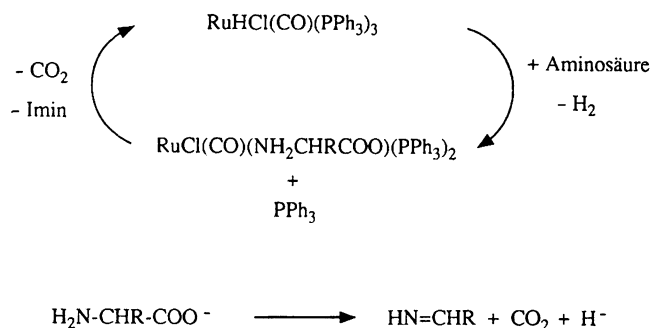


Abb. 2. Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **2h** (in CDCl_3)

L-Valinat-Verbindung **2c** und der L-Isoleucinat-Verbindung **2e** treten neben den beiden Hauptisomeren noch zwei weitere Isomere auf, deren prozentualer Anteil unter 20% liegt. Die Kopplungskonstante von ca. 30 Hz spricht auch für eine *cis*-Anordnung der Phosphan-Liganden. Für diese Isomere sind daher wieder die Geometrien A–E möglich. Welches der Isomerenpaare hier als Nebenprodukt auftritt, kann durch die vorliegenden experimentellen Daten jedoch nicht geklärt werden.

Zersetzung der Aminosäurekomplexe **2c**, **2g** und **2h**

Erhitzt man eine Lösung von äquimolarer Mengen des L-Prolinat-Komplexes **2h** oder des L-Phenylalaninat-Komplexes **2g** und Triphenylphosphan in 2-Methoxyethanol auf 130°C, so beobachtet man nach ca. 45 min einen gelblich-weißen Niederschlag. Arbeitet man nach 3 h (unter Rückfluß) auf, so erhält man analytisch und spektroskopisch reines $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. Im Falle der Verbindung **2h** wurde dies mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt: bereits nach 10 min sind die Signale von $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ zu erkennen. Nach 1 h sind nur noch Spuren von **2h** vorhanden. Die L-Valinat-Verbindung **2b** zeigt ein analoges Verhalten. Ein erster Niederschlag ist hier aber erst nach ca. 2.5 h zu beobachten. Insgesamt handelt es sich also um eine katalytische Zersetzung von α -Aminosäuren.



Der Zerfall der Verbindungen **2c**, **2g** und **2h** erfolgt vermutlich unter Decarboxylierung. Es ist bekannt, daß bei der Oxidation von α -Aminosäuren Übergangsmetall-unterstützte Decarboxylierungen auftreten können^[15]. Die entstehenden Imine oder Aldehyde (Hydrolyseprodukt) gehen

eine Reihe von Folgereaktionen ein^[16], so daß lediglich ein Produktgemisch isoliert werden konnte.

Für die großzügige Förderung danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* (Doktoranden-Stipendium an K.S.), der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Wacker-Chemie, München*, sowie der *Degussa AG* (Edelmetallspende).

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden^[17] getrocknet, gereinigt und unter Argon aufbewahrt. Alle Produkte wurden mindestens 5 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

Die Ausgangskomplexe $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ^[9], $\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ^[18] sowie die Silbersalze der α -Aminosäuren^[19] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Bis auf Allylglycin (Racemat) wurden alle α -Aminosäuren in der L-Form eingesetzt. NaOMe- und KOH-Lösungen wurden durch Auflösen der Alkalimetalle oder von trockenem KOH in Methanol erhalten und deren Konzentration durch Titration bestimmt. – NMR: Jeol EX-400 und GSX-270. Als Standard dienten TMS oder Lösungsmittelsignale. Die Angabe der NMR-Daten von den Verbindungen **2a–h** beschränkt sich auf die beiden Hauptsomere (**A** und **B**). Dem Isomer mit der Kennzeichnung „A“ wurden die Signale mit der jeweils stärkeren Intensität zugeordnet. Die ¹³C-NMR-Signale der Carboxyl-Liganden konnten in einigen Fällen nicht beobachtet werden. – IR: Perkin-Elmer 841 und Nicolet 520 FT.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Verbindungen 1a–d: Die Salze der α -Aminosäuren werden in Methanol mit Hilfe einer äquivalenten Menge methanolischer NaOMe- oder KOH-Lösung hergestellt. Ein Basenüberschuß ist zu vermeiden. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Die farblosen Kristalle werden i. Vak. getrocknet. Eine Suspension aus 0.22 mmol der entsprechenden Aminosäure-Anionen und 190 mg (0.2 mmol) $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ wird 24 h unter Rückfluß erhitzt und dann durch Zentrifugieren vom entstandenen Niederschlag (NaCl bzw. KCl) abgetrennt. Die so erhaltenen Lösungen werden i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt. Das Produkt erhält man durch Fällen mit ca. 25 ml Hexan. Der Niederschlag wird isoliert und zweimal mit 20 ml Hexan gewaschen. Einkristalle können durch Übersichten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung mit Hexan erhalten werden. Die schwach gelben bis grüngelben feinkristallinen Verbindungen sind einige h an Luft stabil, unlöslich in Wasser, gut löslich in Dichlormethan und Chloroform und schwerlöslich in Hexan und Pentan. In Chloroform tritt nach einigen h Zersetzung ein.

$\text{RuH}(\text{CO})[\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{COO}](\text{PPh}_3)_2$ (**1a**): Ausb. 65%, Schmp. 194–196°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3276 cm⁻¹ m, 3143 w (NH), 1954 m (RuH), 1918 s (CO), 1642 s (COO). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = -10.54 (t, ²J = 21 Hz, 1 H, RuH), 1.11 (dd, ²J = 15, ³J = 12 Hz, 1 H, CHCH₂Ph), 1.26 (m, 1 H, NH), 1.99 (m, 1 H, NH), 1.88 (m, 1 H, CHCH₂Ph), 2.95 (dd, ²J = 15, ³J = 3 Hz, 1 H, CHCH₂Ph), 6.36 (m, 2 H, CH₂Ph), 7.13–7.80 (m, 33 H, CH₂Ph und PPh₃). – ³¹P-NMR (109.4 MHz, CDCl₃): δ = 40.17 und 45.57 (d, ²J = 303 Hz). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 40.55 (CHCH₂), 55.14 (CHCH₂), 126.38–138.55 (Ph und PPh₃), 177.91 (COO), 204.88 (CO). – C₄₆H₄₁NO₃P₂Ru (818.9): ber. C 67.47, H 5.05, N 1.71; gef. C 67.00, H 5.22, N 2.05.

$\text{RuH}(\text{CO})(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCOO})(\text{PPh}_3)_2$ (**1b**): Ausb. 74%, Schmp. 170–173°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3302 cm⁻¹ m, 3230 m (NH), 1987 m (RuH), 1927 s (CO), 1636 s (COO). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -11.17 (dd, ²J = 21, ²J = 24 Hz, 1 H, RuH), 0.92,

1.25, 1.60, 2.24, 2.40, 2.74 und 2.91 (m, 8 H, CH₂, CH und NH), 7.13–7.76 (m, 30 H, PPh₃). – ³¹P-NMR (109.4 MHz, CDCl₃): δ = 37.51 und 44.17 (d, ²J = 306 Hz). – ¹³C-NMR (67.8 MHz, CDCl₃): δ = 28.26, 28.83 und 54.91 (CH₂), 60.97 (CH), 127.61–137.34 (m, PPh₃), 181.43 (COO). – C₄₂H₃₉NO₃P₂Ru · H₂O (786.8): ber. C 64.11, H 5.11, N 1.82; gef. C 64.08, H 5.48, N 1.98.

$\text{RuH}(\text{CO})[\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{COO}](\text{PPh}_3)_2$ (**1c**): Ausb. 80%, Schmp. 173–175°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3282 cm⁻¹ m, 3242 m (NH), 1920 s (CO), 1637 s (COO). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -10.36 (t, ²J = 21 Hz, 1 H, RuH), 0.23 (d, ²J = 7 Hz, 3 H, CH₃), 0.54 (d, ²J = 7 Hz, 3 H, CH₃), 0.74 [m, 2 H, CH(CH₃)₂ und CH₂], 1.32 (m, 1 H, CH₂), 1.46 (m, 1 H, NH), 1.69 (m, 1 H, NH₂CH), 2.26 (m, 1 H, NH), 7.17–7.74 (m, 30 H, PPh₃). – ³¹P-NMR (109.4 MHz, CDCl₃): δ = 40.82 und 44.41 (d, ²J = 306 Hz). – ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃): δ = 20.01 (CH₃), 23.36 [CH(CH₃)₂], 24.66 (CH₃), 42.80 (CH₂), 51.14 (NH₂CH), 128.44–137.24 (m, PPh₃), 179.59 (COO), 204.6 (CO). – C₄₃H₄₃NO₃P₂Ru (784.8): ber. C 65.81, H 5.52, N 1.78; gef. C 66.29, H 5.56, N 2.01.

$\text{RuH}(\text{CO})[\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{COO}](\text{PPh}_3)_2$ (**1d**): Ausb. 73%, Schmp. 162–164°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3333 cm⁻¹ m, 3243 w (NH), 1920 s (CO), 1645 s (COO). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -10.33 (t, ²J = 21 Hz, 1 H, RuH), 0.71 (m, 1 H, CH₂), 1.46 (m, 1 H, NH), 1.65 (m, 1 H, CH₂), 2.20 (m, 1 H, NH), 2.42 (m, 1 H, NH₂CH), 4.51 (d, ³J = 17 Hz, 1 H, CH=CHH *trans*), 4.81 (d, ³J = 10 Hz, 1 H, CH=CHH *cis*), 4.95 (m, CH=CH₂), 7.79–7.85 (m, 30 H, PPh₃). – ³¹P-NMR (109.4 MHz, CDCl₃): δ = 40.66 und 45.37 (d, ²J = 304 Hz). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): 38.94 (CH₂), 52.71 (NH₂CH), 117.27 (Olefin), 127.92–135.25 (m, PPh₃ und Olefin), 177.63 (COO), 204.78 (CO). – C₄₂H₃₉NO₃P₂Ru (768.8): ber. C 65.62, H 5.11, N 1.82; gef. C 64.78, H 5.22, N 1.98.

$\text{RuH}(\text{CO})[\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}](\text{PPh}_3)_2$ (**1e**): Eine Suspension von 190 mg (0.20 mmol) $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ und 39 mg (0.20 mmol) $\text{Ag}[\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}]$ in 15 ml Dichlormethan wird 6 h bei Raumtemp. gerührt. Die durch Zentrifugieren vom Niederschlag befreite hellgrüne Lösung wird auf 2 ml eingeeengt und das Produkt mit 20 ml Hexan gefällt. Waschen mit 3 ml Methanol, zweimal mit je 20 ml Hexan und anschließendes Umkristallisieren aus Dichlormethan/Pentan ergibt blaßgrüne Kristalle, die ein Äquivalent Dichlormethan enthalten. Löslichkeit und Stabilität analog **1a–d**. Ausb. 78%, Schmp. 178–180°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3335 cm⁻¹ m, 3283 w (NH), 1919 s (CO), 1633 s (COO). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -10.47 (t, ²J = 21 Hz, 1 H, RuH), 0.35 (d, ³J = 7 Hz, 3 H, CH₃), 1.48 (m, 1 H, NH), 1.77 (m, 1 H, CH), 2.21 (m, 1 H, NH), 6.99–7.75 (m, 30 H, PPh₃). – ³¹P-NMR (109.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = 41.45 und 45.48 (d, ²J = 309 Hz). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 20.55 (CH₃), 48.97 (CH), 127.26–135.91 (m, PPh₃), 179.11 (COO), 204.60 (t, ²J = 15 Hz, CO). – C₄₀H₃₇NO₃P₂Ru · CH₂Cl₂ (827.7): ber. C 59.50, H 4.75, N 1.69; gef. C 59.74, H 4.69, N 1.61.

$\text{RuH}(\text{CO})[\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{COO}](\text{PPh}_3)_2$ (**1f**): Darstellung und Eigenschaften entsprechend **1e**. Kristalle enthalten ein Äquivalent Dichlormethan. Ausb. 75%, Schmp. 176–178°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3342 cm⁻¹ m, 3283 w (NH), 1919 s (CO), 1633 s (COO). – ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = -10.68 (t, ²J = 22 Hz, 1 H, RuH), -0.19 (d, ³J = 7 Hz, 3 H, CH₃), 0.20 (d, ³J = 7 Hz, 3 H, CH₃), 1.67, 1.80 und 2.00 [m, 4 H, NH₂, NH₂CH und CH(CH₃)₂], - ³¹P-NMR (109.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = 39.90 und 43.83 (d, ²J = 309 Hz). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.51 (CH₃), 19.23 (CH₃), 29.27 [CH(CH₃)₂], 60.10 (NH₂CH), 128.74–135.09 (m, PPh₃), 177.01 (COO), 204.74 (t, ²J = 16 Hz).

– $C_{42}H_{41}NO_3P_2Ru \cdot CH_2Cl_2$ (855.7): ber. C 60.35, H 5.07, N 1.64; gef. C 59.95, H 4.88, N 1.42.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Verbindungen 2a–i: Eine Suspension von 190 mg (0.20 mmol) $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ und 0.22 mmol α -Aminosäure in 15 ml Dichlormethan wird 48 h (im Falle von Glycin und Alanin 72 h) unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird durch Zentrifugieren vom Niederschlag befreit und bis zur beginnenden Kristallisation i. Vak. eingengt. Das hellgelbe bis orange-gelbe Produkt erhält man durch Fällen mit ca. 25 ml Hexan. Der Niederschlag wird zweimal mit 20 ml Hexan gewaschen und anschließend aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert. Die Substanzen sind im festen Zustand luftstabil, unlöslich in Wasser, gut löslich in Dichlormethan und Chloroform und unlöslich in Pentan und Hexan.

$RuCl(CO)(NH_2CH_2COO)(PPh_3)_2$ (**2a**): Ausb. 80%, Schmp. 194–196°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3334\text{ cm}^{-1}$ (m), 3276 w (NH), 1954 s (CO), 1650 s (COO), 277 w (RuCl). – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.86$ (m, CH), 2.13 (m, NH), 3.25 (m, CH), 4.00 (m, NH). – ^{31}P -NMR (109.4 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 37.58$ und 41.35 (d, $^2J = 28$ Hz). – ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 41.18$ (CH_2), 126.36–134.90 (m, PPh_3), 178.27 (d, $^3J = 5$ Hz, COO). – $C_{39}H_{34}ClNO_3P_2Ru$ (763.2): ber. C 61.38, H 4.50, N 1.84; gef. C 60.48, H 4.67, N 1.83.

$RuCl(CO)[NH_2CH(CH(CH_3)_2)COO](PPh_3)_2$ (**2b**): Ausb. 83%, Schmp. 156–159°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3328\text{ cm}^{-1}$ (NH), 1961 s (CO), 1654 s (COO), 277 w (RuCl). – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.12$ (d, $^3J = 7$ Hz, CH_3 , **B**), 0.40 (d, $^3J = 7$ Hz, CH_3 , **A**), 0.67 (d, $^3J = 7$ Hz, CH_3 , **B**), 0.87 (d, $^3J = 7$ Hz, CH_3 , **A**), 1.60 (m, $CHCH_3$, **A + B**), 1.88 (m, NH_2CH , **A**), 2.09 (m, NH, **A**), 2.29 (m, NH_2CH und NH, **B**), 3.80 (m, NH, **B**), 4.17 (m, NH, **A**), 7.08–7.56 (m, PPh_3 , **A + B**). – ^{31}P -NMR (109.4 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 34.18$ und 41.92 (d, $^2J = 28$ Hz, **A**), 33.32 und 39.70 (d, $^2J = 27$ Hz, **B**). – ^{13}C -NMR (100.5 MHz): $\delta = 16.00$ (CH_3 , **B**), 16.61 (CH_3 , **A**), 19.31 (CH_3 , **A**), 19.58 (CH_3 , **B**), 29.25 [$CH(CH_3)_2$, **A**], 29.65 [$CH(CH_3)_2$, **B**], 59.57 (NH_2CH , **A**), 60.32 (NH_2CH , **B**), 127.72–134.90 (m, PPh_3 , **A + B**), 178.89 (COO, **A**), 180.00 (COO, **B**). – $C_{42}H_{40}ClNO_3P_2Ru$ (793.2): ber. C 62.65, H 5.01, N 1.74; gef. C 61.77, H 5.05, N 1.64.

$RuCl(CO)[NH_2CH(CH_3)COO](PPh_3)_2$ (**2c**): Ausb. 69%, Schmp. 159–161°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3270\text{ cm}^{-1}$ (m), 3142 w (NH), 1954 s (CO), 1650 s (COO), 297 w (RuCl). – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.63$ (d, $^3J = 7$ Hz, CH_3 , **B**), 1.32 (d, $^3J = 7$ Hz, CH_3 , **A**), 1.79 (m, NH, **B**), 2.53 (m, NH, **A**), 3.81 (m, CH, **A**), 3.92 (m, CH, **B** und NH, **A + B**), 7.13–7.39 (m, PPh_3 , **A + B**). – ^{31}P -NMR (109.4 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 35.94$ und 42.17 (d, $^2J = 28$ Hz, **A**), 35.72 und 42.46 (d, $^2J = 28$ Hz, **B**). – ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 19.01$ (CH_3 , **B**), 21.59 (CH_3 , **A**), 49.70 (CH, **A**), 49.75 (CH, **B**), 126.66–134.90 (m, PPh_3 , **A + B**), 180.50 (d, $^3J = 5$ Hz, COO, **B**), 180.95 (d, $^3J = 5$ Hz, COO, **A**), 202.51 (CO, **A**). – $C_{40}H_{36}ClNO_3P_2Ru$ (777.2): ber. C 61.82, H 4.70, N 1.80; gef. C 60.87, H 5.02, N 1.96.

$RuCl(CO)[NH_2CH(CH_2CH(CH_3)_2)COO](PPh_3)_2$ (**2d**): Ausb. 79%, Schmp. 139–144°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3334\text{ cm}^{-1}$ (NH), 1958 s (CO), 1647 s (COO), 274 w (RuCl). – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.46$ (d, $^3J = 6$ Hz, CH_3 , **A**), 0.69 (d, $^3J = 6$ Hz, CH_3 , **B**), 0.74 (d, $^3J = 6$ Hz, CH_3 , **B**), 0.79 (d, $^3J = 6$ Hz, CH_3 , **A**), 0.88, 1.26–1.33, 1.58–1.67, 1.81–1.87, 2.01, 2.50, 3.68 und 3.88 (m, CH, CH_2 und NH, **A + B**), 7.06–7.57 (m, PPh_3 , **A + B**). – ^{31}P -NMR (109.4 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 35.63$ und 42.11 (d, $^2J = 28$ Hz, **A**), 35.47 und 42.46 (d, $^2J = 29$ Hz, **B**). – ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 20.37$, 20.43, 22.34, 23.48, 24.67 und 24.76 [$CH(CH_3)_2$, CH_3 , **A + B**], 42.15 (CH_2 , **B**), 43.91 (CH_2 , **A**), 52.14

(NH_2CH , **A**), 52.26 (NH_2CH , **B**), 127.97–134.85 (m, PPh_3 , **A + B**), 181.03 (d, $^3J = 4$ Hz, COO, **B**), 181.27 (d, $^3J = 5$ Hz, COO, **A**), 202.52 (CO, **B**), 202.57 (CO, **A**). – $C_{43}H_{42}ClNO_3P_2Ru$ (819.3): ber. C 63.04, H 5.17, N 1.71; gef. C 62.49, H 5.40, N 1.73.

$RuCl(CO)[NH_2CH(CH(CH_3)CH_2CH_3)COO](PPh_3)_2$ (**2e**): ^{13}C -NMR-Signale konnten nur für das Hauptisomer beobachtet werden. Ausb. 90%, Schmp. 158–160°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3328\text{ cm}^{-1}$ (m), 3244 w (NH), 1959 s (CO), 1652 s (COO), 279 w (RuCl). – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.39$ (d, $^3J = 7$ Hz, $CHCH_3$, **A**), 0.59–0.66 (m, $CHCH_3$ und CH_2CH_3 , **B**), 0.85 (t, $^3J = 7$ Hz, CH_2CH_3 , **A**), 0.96, 1.54 und 1.90–2.05 (m, CH und CH_2 , **A + B**), 2.16 (m, NH, **A**), 2.57 (m, NH, **B**), 2.79 (m, NH, **B**), 4.15 (m, NH, **A**), 7.08–7.68 (m, PPh_3 , **A + B**). – ^{31}P -NMR (109.4 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 34.08$ und 41.67 (d, $^2J = 27$ Hz, **A**), 33.26 und 39.95 (d, $^2J = 27$ Hz). – ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 13.15$ (CH_3), 16.79 (CH_3), 24.79 (CH_2), 37.16 [$CH(CH_3)$], 60.83 (NH_2CH), 128.62–135.43 (m, PPh_3), 179.77 (COO). – $C_{43}H_{42}ClNO_3P_2Ru$ (819.3): ber. C 63.04, H 5.17, N 1.71; gef. C 62.72, H 5.23, N 1.57.

$RuCl(CO)(NH_2CHPhCOO)(PPh_3)_2$ (**2f**): ^{13}C -NMR-Signale konnten nur für das Hauptisomer beobachtet werden. Ausb. 87%, Schmp. 171–173°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3322\text{ cm}^{-1}$ (m) (NH), 1959 s (CO), 1659 s (COO), 280 w (RuCl). – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2.27$ (m, NH, **B**), 2.67 (m, CH, **A + B**), 2.77 (m, NH, **A**), 4.23 (m, NH, **B**), 4.77 (m, NH, **A**), 6.69 und 7.09–7.57 (m, Ph + PPh_3 , **A + B**). – ^{31}P -NMR (109.4 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 35.23$ und 42.23 (d, $^2J = 28$ Hz, **A**), 34.25 und 41.80 (d, $^2J = 28$ Hz, **B**). – ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 57.00$ (CH), 126.25–133.14 (m, PPh_3), 176.53 (COO). – $C_{45}H_{39}ClNO_3P_2Ru$ (839.2): ber. C 64.40, H 4.56, N 1.67; gef. C 63.80, H 4.78, N 1.32.

$RuCl(CO)[NH_2CH(CH_2Ph)COO](PPh_3)_2$ (**2g**): Ausb. 88%, Schmp. 157–160°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3270\text{ cm}^{-1}$ w, 3144 w (NH), 1957 s (CO), 1652 s (COO), 300 w (RuCl). – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.39$ –1.46 (m, CH_2 , **B**), 1.69–1.81 (m, CH, **A + B** und NH, **B**), 2.18 (m, NH, **A**), 2.71–2.78 (m, CH_2 , **A**), 3.32–3.36 (m, CH_2 , **B**), 3.45–3.49 (m, CH_2 , **A**), 3.88 (m, NH, **A**), 4.10 (m, NH, **B**), 6.75, 6.88 und 7.13–7.55 (m, Ph + PPh_3 , **A + B**). – ^{31}P -NMR (109.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 35.94$ und 41.64 (d, $^2J = 28$ Hz, **A**), 35.62 und 42.05 (d, $^2J = 28$ Hz, **B**). – ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 40.89$ (CH_2 , **A + B**), 55.11 (CH, **A**), 56.13 (CH, **B**), 125.98–138.73 (m, Ph und PPh_3 , **A + B**), 179.78 (d, $^3J = 5$ Hz, COO, **A**), δ (COO) von **B** nicht beobachtet. – $C_{46}H_{40}ClNO_3P_2Ru$ (853.3): ber. C 64.75, H 4.73, N 1.64; gef. C 63.94, H 5.08, N 1.48.

$RuCl(CO)(\overline{NHCH_2CH_2CH_2CHCOO})(PPh_3)_2$ (**2h**): Ausb. 85%, Schmp. 180–184°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3309\text{ cm}^{-1}$ (m) (NH), 1947 s (CO), 1648 s (COO), 302 w (RuCl). – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.30$, 1.82–2.40 und 2.85 (m, CH_2 , **A + B**), 3.06 (m, NH, **B**), 3.32 (m, NH, **A**), 4.12–4.23 (m, CH, **A + B**), 7.15–7.55 (m, PPh_3 , **A + B**). – ^{31}P -NMR (109.4 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 35.06$ und 41.50 (d, $^2J = 27$ Hz, **A**), 34.16 und 42.03 (d, $^2J = 26$ Hz). – ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 27.96$, 30.30 und 51.65 (CH_2 , **A**), 27.10, 28.97 und 54.94 (CH_2 , **B**), 62.54 (CH, **B**), 62.72 (CH, **A**), 127.97–135.40 (m, PPh_3 , **A + B**), 181.57 (d, $^3J = 4$ Hz, **A**), 183.70 (d, $^3J = 5$ Hz, **B**), 200.50 (dd, $^2J = 14$, $^2J' = 18$ Hz, **B**), 203.75 (t, $^2J = 15$ Hz, **A**). – $C_{42}H_{38}ClNO_3P_2Ru$ (803.2): ber. C 62.80, H 4.77, N 1.74; gef. C 61.81, H 5.13, N 1.71.

Zersetzung von 2g und 2h zu $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$: Eine Mischung aus 0.2 mmol des entsprechenden Aminosäurekomplexes, 0.22 mmol PPh_3 und 5 ml 2-Methoxyethanol wird auf 130°C erhitzt. Dabei entsteht eine orange-gelbe Lösung. Nach 3 h wird auf Raumtemp. abgekühlt, i. Vak. auf ca. 1 ml eingengt und das Produkt mit 20 ml Ether gefällt. Zweimaliges Waschen mit 10 ml Ether

ergibt analytisch und spektroskopisch reines $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ mit 80% Ausbeute.

Röntgenstrukturanalyse von 1b: $\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Ru} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M = 786.8$, Kristallgröße $0.63 \times 0.63 \times 0.23$ mm, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12$, $a = 945.5(6)$, $b = 1576.2(8)$, $c = 2490.0(11)$ pm, $V = 3.711(3) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.539 \text{ mm}^{-1}$, $d_{\text{ber.}} = 1.405 \text{ g/cm}^{-3}$. Datensammlung: Diffraktometer Syntex R3, 291 K, Monochromator Graphit, Meßbereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 20^\circ$: $\pm h$, $\pm k$, $\pm l$; $20^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$: $+h$, $+k$, $+l$; 8678 gemessene Reflexe, 6577 unabhängige Reflexe, 4854 beobachtete Reflexe, Absorptionskorrektur semiempirisch, min/max Transmission 0.2806/0.3330, Lösung und Verfeinerung: SHELXTL PLUS, 451 Parameter, H-Atome geometrisch positioniert, alle Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert, max/min. Restelektronendichte $0.72/-1.64 \cdot 10^{-6} \text{ e/pm}^3$, $R = 5.02$, $R_w = 5.19$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57873, der Autorennamen und des Zeitschriftentzitats angefordert werden.

Anmerkung zur Struktur von 1b: Da eine L-Aminosäure eingesetzt wurde und normalerweise bei diesen Reaktionen keine Konfigurationsumkehr beobachtet wird, wurde die S-Konfiguration ohne weitere Überprüfung in die Verfeinerung eingesetzt (durch Invertierung der ursprünglichen bei der Strukturlösung erhaltenen R-Konfiguration). Die aus 20 Reflexen ($20^\circ < 2\theta < 30^\circ$) erhaltene Einheitszelle ergab einen Winkel von $89.987(39)$, $90.005(42)$ und $89.973(46)^\circ$. Da Axialphotos keine eindeutigen Aussagen erlauben, ob es sich nun wirklich um eine orthorhombische Zelle handelt oder nur um eine monokline mit $\beta \approx 90^\circ$, wurde die ganze Ewaldkugel im Bereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 20^\circ$ abgetastet. Nachdem die orthorhombische Zelle und die chirale Raumgruppe bestätigt waren, wurde (auch aus Zeitgründen) nur noch die erforderliche Anzahl der symmetrieunabhängigen Intensitäten gesammelt.

☆ Herrn Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] LXIX. Mitteilung: R. Lampeka, R. Bergs, R. Krämer, K. Polborn, W. Beck, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

[2] Röntgenstrukturanalyse.

[3] [3a] W. S. Sheldrick, R. Exner, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 166, 213–219. – [3b] W. S. Sheldrick, R. Exner, *J. Organomet. Chem.*

1990, 386, 375–387. – [3c] W. S. Sheldrick, R. Exner, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 175, 261–268.

[4] H. Werner, T. Daniel, O. Nürnberg, W. Knaub, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 445, 229–235.

[5] Ch. P. Roy, J. S. Merola, 204th ACS National Meeting, Washington, DC, August 23–28, **1992**, Abstract Nr. 193.

[6] Einige Beispiele für Substitutionsreaktionen: [6a] S. D. Robinson, M. F. Uttley, *J. Chem. Soc. (A)* **1973**, 1912–1920. – [6b] S. D. Robinson, M. F. Uttley, *J. Chem. Soc. (A)* **1975**, 370–377. – [6c] K. Natarajan, U. Agarwala, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1978**, 14, 7–10. – [6d] N. S. Sun, S. J. Simpson, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 434, 341–349. – [6e] K. Joseph, S. Gopinathan, C. Gopinathan, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1984**, 14, 1005–1012.

[7] Einige Beispiele für Insertionsreaktionen: [7a] K. Hiraki, Y. Sasada, T. Kitamura, *Chem. Lett.* **1980**, 449–452. – [7b] K. Hiraki, R. Katayama, K. Yamaguchi, S. Honda, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 59, 11–13. – [7c] S. D. Robinson, A. Sahajpal, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2718–2722. – [7d] S. S. Deshpande, S. Gopinathan, C. Gopinathan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 415, 265–270.

[8] R. A. Sanchez-Delgado, N. Valencia, R. Marquez-Silva, A. Andriollo, M. Medina, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1106–1111.

[9] J. J. Levison, S. D. Robinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 2947–2955.

[10] N. W. Alcock, I. D. Burns, K. S. Claire, A. F. Hill, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4606–4610.

[11] [11a] Y. Watanabe, T. Ohta, Y. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 2441–2444. – [11b] M. E. Vol'pin, V. P. Kukolev, V. O. Chernyshev, I. S. Kolomnikov, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 46, 4435–4438.

[12] [12a] R. S. Coffey, *Chem. Commun.* **1967**, 923–924. – [12b] H. Brunner, M. Kunz, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 2868–2873.

[13] [13a] R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 767–778. – [13b] H. C. Freeman, I. E. Maxwell, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 649–655. – [13c] M. Ito, F. Marumo, Y. Saito, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1971**, 27, 1062–1066.

[14] K. F. Purcell, J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, W. B. Saunders Company, Philadelphia, **1977**, S. 635.

[15] [15a] B. Wagner, U. Taubald, W. Beck, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1031–1034. – [15b] T. G. Clarke, N. A. Hampson, J. B. Lee, J. R. Morley, B. Scanlon, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 815–817. – [15c] Y. Zelechunok, R. B. Solveman, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5787–5789.

[16] [16a] H. Horino, T. Ito, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1978**, 17–20. – [16b] D. W. Fuhlhage, L. A. Vander Werft, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 6249–6254. – [16c] I. S. Kolomnikov, V. P. Kulkolev, M. E. Vol'pin, *Russian Chem. Rev.* **1974**, 43, 399–413.

[17] *Trocknen im Labor*, Broschüre aus der Reihe *Reagenzien* der Firma E. Merck, Darmstadt.

[18] N. Ahmad, S. D. Robinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1972**, 843–847.

[19] Y. Nakagawara, K. Kitukawa, M. Takagi, T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 2748–2750.

[358/93]