

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, XLV¹⁾

Palladium(II)-Komplexe mit Dehydro- α -amino- und 2-Iminosäureestern als Liganden

Herbert Wanjek, Ulrich Nagel²⁾ und Wolfgang Beck*Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 25. November 1987

Die Darstellung und die spektroskopischen Daten der Komplexe *trans*-Cl₂Pd(H₂NC(CO₂R)=C₂)₂ (1) und *trans*-Cl₂Pd(HN=C(CO₂R)CH₂)₂ (6) sowie von [(OC)₅Re-H₂NC(CO₂Me)=CH(Ph)]⁺BF₄⁻ (2) werden beschrieben. Die Dehydroaminosäureester R(ROC)C=C(CO₂R)NH₂ setzen sich mit Na₂PdCl₄ zu 1-Imino-3-ketonato-Chelatkomplexen *cis*-Pd[NHC(CO₂R)C(R)C(R)O]₂ (3) um, von denen ein Vertreter (3b) durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde. Zum Vergleich wurde auch die Molekülstruktur des Dehydroaminosäurederivats OC(Me)C(CO₂Et)=C(CO₂Et)NH₂ (4) röntgenographisch bestimmt. Das Anion von Dehydroarmentomycin ist ein Palladium(II), das von Allylglycin an (η⁵-C₃H₅)(OC)₂Mo jeweils N,O-koordiniert (8, 9).

Metal Complexes with Biologically Important Ligands, XLV¹⁾. — Palladium(II) Complexes of Dehydro- α -amino and 2-Imino Acid Esters as Ligands

The preparation and spectroscopic data of the complexes *trans*-Cl₂Pd(H₂NC(CO₂R)=C₂)₂ (1) and *trans*-Cl₂Pd(HN=C(CO₂R)CH₂)₂ (6) and of [(OC)₅Re-H₂NC(CO₂Me)=CH(Ph)]⁺BF₄⁻ (2) are reported. The reactions of dehydroamino acid esters R(ROC)C=C(CO₂R)NH₂ with Na₂PdCl₄ give 1-imino-3-ketonato chelate complexes *cis*-Pd[NHC(CO₂R)C(R)C(R)O]₂ (3), of which one representative (3b) has been characterized by X-ray structure analysis. For comparison the structure of the dehydroamino acid derivative OC(Me)C(CO₂Et)=C(CO₂Et)NH₂ (4) has also been determined. Palladium(II) binds the anion of dehydroarmentomycin via the N,O atoms (8). This coordination is also found with (η⁵-C₃H₅)(OC)₂Mo and allylglycinate (9).

In Fortführung unserer Arbeiten über Komplexe von 1-Amino-1-cyclopropan-carbonsäure-Derivaten³⁾ interessierte uns aufgrund der Cyclopropan-Ethylen-Analogie⁴⁾ auch das Koordinationsverhalten von ungesättigten α -Aminosäuren.

1. Komplexe mit α,β -Dehydroaminosäureestern

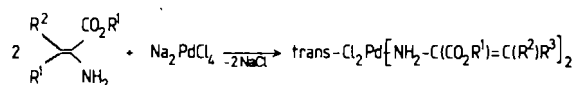
Dehydroaminosäuren^{5,6)} sind in den letzten Jahren als Zwischenstufen bei der Biosynthese von Penicillinen und Cephalosporinen⁷⁾ sowie als Komponenten antibiotischer Peptide⁸⁾ erkannt worden. Wegen ihres prochiralen α -C-Atoms sind Dehydroaminosäurederivate als Ausgangsverbindungen für die asymmetrische Hydrierung in Gegenwart optisch aktiver Metallkomplex-Katalysatoren von Interesse^{9,10)}.

Die außergewöhnlichen Eigenschaften dieser Substanzklasse hatten die Entwicklung mehrerer Synthesemethoden^{5,6)} zur Folge, von denen die meisten *N*-Akzeptor-substituierte Derivate liefern. Komplexe mit *N*-Acyl-substituierten Dehydroaminosäureestern wurden an Eisencarbonyl¹¹⁾ sowie Phosphan-Rhodium^{10,12)} und -Iridium¹³⁾ Verbindungen beschrieben, wobei die Liganden über die C=C-Doppelbindung und die Amid-C=O-Gruppe koordiniert sind. Die Vilsmeier-Haack-Reaktion an einem Cobalt(III)-glycinat-Komplex¹⁴⁾ liefert ein chelatgebundenes α,β -Dehydroaminosäurederivat.

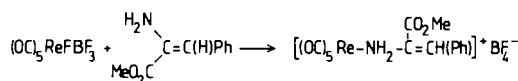
Zur Koordination von Dehydroaminosäureestern an Übergangsmetalle wie Pd(II) muß die Aminogruppe in ungeschützter Form vorliegen oder sehr leicht abspaltbare

Schutzgruppen tragen. Synthesen freier α,β -ungesättigter α -Aminosäureester wurden von mehreren Arbeitsgruppen beschrieben^{15–24)}. Einen einfachen Zugang zu α -Imino- und α,β -Dehydroaminosäureestern fanden Schmidt und Poisel durch *N*-Chlorierung und nachfolgende HCl-Abspaltung von α -Aminosäureestern^{20–22)}.

Bei der Umsetzung von Dehydrophenylalaninestern^{16,18,22)} und β,β -Diacetyl- α -aminoacrylsäure-ethylester²⁴⁾ mit Palladium(II)-Salzen erhielten wir die über die Aminogruppe koordinierten *trans*-Dichlorobis(dehydroaminosäureester)-palladium(II)-Komplexe 1. Das komplexchemische Verhalten dieser Liganden gleicht daher — trotz ihres Enamincharakters und der damit verminderten Basizität der Aminogruppe²²⁾ — den α -Aminosäureestern, von denen zahlreiche Pd(II)-Komplexe bekannt sind²⁵⁾.



		1a–d					1a–d		
Verb.	R ¹	R ²	R ³	Verb.	R ¹	R ²	R ³		
1a	Me	H	Ph	1c	Et	H	p-C ₆ H ₄ -OMe		
1b	Et	H	Ph	1d	Et	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-C-CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-C-CH}_3 \end{array}$		



2

Auch bei der Umsetzung von Dehydrophenylalanin-methylester mit der „Metallorganischen Lewis-Säure“ (CO)₅-ReFBF₃²⁶⁾ wählt das Metallatom von den 3 Koordinationsmöglichkeiten (NH₂, C=C, C=O) die Aminogruppe unter Bildung von **2**.

Die Koordination über die Aminogruppe in **1** und **2** wird durch ihre IR- und ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1 und Exp. Teil) belegt. Die νNH₂-Banden in **1**, **2** sind gegenüber den freien Liganden nach kleineren Wellenzahlen, die NH-NMR-Signale nach höherem Feld verschoben und gleichen mit Ausnahme der zusätzlichen Absorption für die C=C-Schwingung bzw. der olefinischen Protonensignale den Spektren der Komplexe mit α-Aminosäureestern.

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen [cm⁻¹] von **1a–d** (in KBr)

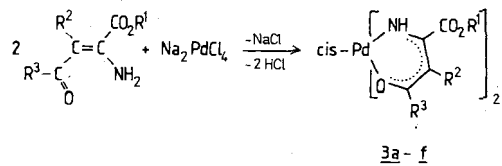
	νNH	νC=O	νC=C	δNH	νPd–Cl
1a	3270 s 3170 s 3110 s	1724 ss	1645 s	1578 s 1568 sh	348 s
1b	3275 s 3175 s 3110 s	1720 ss	1643 m	1578 s 1568 s	347 m
1c	3278 ss 3190 ss	1700 ss	1648 s	1580 m 1565 sh	343 s
1d	3230 sh 3150 s	1732 ss	1655 sh ^{a)}	1585 sh	330 w

a) Überlagert von νC=O.

Tab. 2. Charakteristische IR-Absorptionen [cm⁻¹] von **3a–f** (in KBr)

	νNH	νC=O	νC...O–(Pd)	νC–C (νC–N)
3a	3322 ss 3262 ss	1739 ss 1720 ss	1675 s	1573 ss
3b	3285 ss 3243 sh	1740 ss 1730 sh	1670 ss	1572 ss
3c	3278 m 3232 s	1740 ss 1710 sh	1678 s	1564 ss
3d	3281 ss 3260 sh	1740 sh 1730 ss 1712 sh	1675 ss	1580 ss (1600 sh, 1495 m)
3e	3272 s	1730 ss 1710 sh	1670 s	1570 ss (1600 sh, 1493 s)
3f	3277 ss	1785 sh 1735 ss 1710 sh	1680 sh	1567 ss (1495 m)

Ohno et al.²⁴⁾ fanden mit der Lewis-Säure-katalysierten Addition von methylenaktiven Verbindungen an Ethylcyanformat einen einfachen Zugang zu freien α,β-Dehydroaminosäureestern. Diese Verbindungen enthalten eine β-Ketoamin-Einheit und können als zu β-Diketonen isoelektronische Systeme aufgefaßt werden. Sowohl von β-Diketonen²⁷⁾ als auch von β-Ketoaminen²⁸⁾ sind eine Reihe von Pd(II)-Chelatkomplexen bekannt. Die Dehydroaminosäureester zeigen ähnliches Koordinationsverhalten und setzen sich mit PdCl₄²⁻ zu den Chelatkomplexen **3** um.



Verb.	R ¹	R ²	R ³	Verb.	R ¹	R ²	R ³
3a	Et	CO ₂ Me	OMe	3d	CH ₂ Ph	CO ₂ Me	OMe
3b	Et	CO ₂ Et	OEt	3e	CH ₂ Ph	CO ₂ Et	OEt
3c	Et	COMe	OEt	3f	CH ₂ Ph	COMe	OEt

Charakteristische IR-Absorptionen von **3a–f** (Tab. 2) wurden mit Hilfe vergleichbarer β-Ketoamin-Komplexe zugeordnet²⁹⁾.

Kristallstrukturanalyse von **3b** (Tab. 3–7)

In **3b** ist das Palladiumatom quadratisch-planar von zwei Chelatliganden umgeben, die *cis* angeordnet sind (Abb. 1).

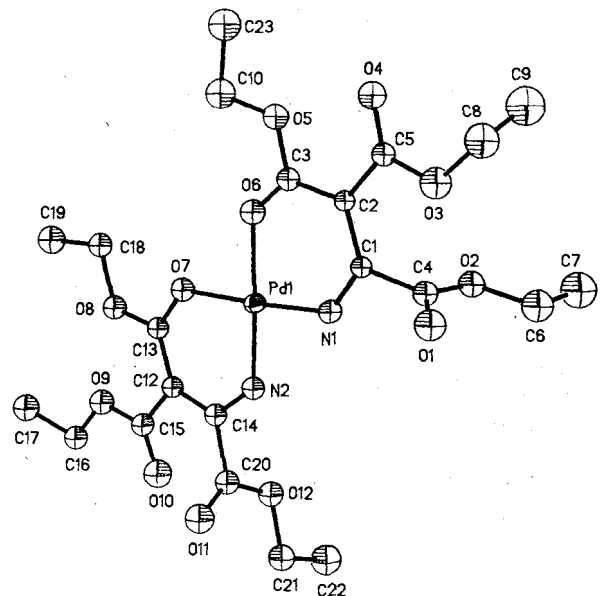


Abb. 1. Molekülstruktur von **3b**. Die Wasserstoffatome sind weggelassen. Die Schwingungskugeln geben 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an

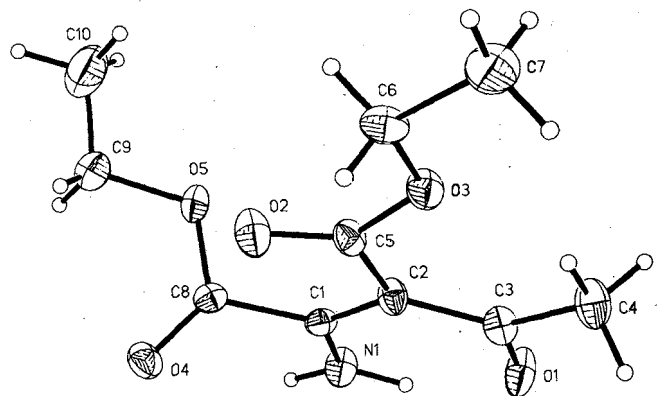


Abb. 2. Molekülstruktur von **4**. Wasserstoffatome schematisch. Die Schwingungsellipsoide geben 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an

Tab. 3. Bindungsabstände in **3b** (pm)

Pd(1)-N(1)	195.6(7)	Pd(1)-N(2)	192.7(8)
Pd(1)-O(6)	200.1(7)	Pd(1)-O(7)	199.6(7)
N(1)-C(1)	129.9(11)	N(2)-C(14)	133.3(12)
O(1)-C(4)	118.8(12)	O(2)-C(4)	130.0(12)
O(2)-C(6)	147.9(14)	O(3)-C(5)	133.2(12)
O(3)-C(8)	148.0(15)	O(4)-C(5)	121.2(11)
O(5)-C(3)	132.5(12)	O(5)-C(10)	149.3(15)
O(6)-C(3)	124.2(11)	O(7)-C(13)	129.8(11)
O(8)-C(13)	132.9(11)	O(8)-C(18)	147.1(12)
O(9)-C(15)	128.8(12)	O(9)-C(16)	148.2(12)
O(10)-C(15)	121.4(14)	O(11)-C(20)	120.3(13)
O(12)-C(20)	129.5(12)	O(12)-C(21)	146.7(13)
C(1)-C(2)	141.4(12)	C(1)-C(4)	152.0(13)
C(2)-C(3)	144.4(12)	C(2)-C(5)	144.2(12)
C(6)-C(7)	145.0(20)	C(8)-C(9)	140.6(20)
C(10)-H(10a)	94.5(14)	C(10)-H(10b)	98.1(13)
C(10)-H(10c)	98.1(13)	C(10)-H(10d)	94.3(14)
C(10)-C(23)	145.8(36)	C(10)-C(24)	134.7(32)
H(10a)-C(24)	42.1(28)	H(10b)-H(10c)	10.5(1)
H(10d)-C(23)	53.2(33)	C(12)-C(13)	139.2(13)
C(12)-C(14)	140.1(13)	C(12)-C(15)	148.9(14)
C(14)-C(20)	153.1(14)	C(16)-C(17)	148.3(15)
C(18)-C(19)	148.9(15)	C(21)-C(22)	145.6(17)

Tab. 4. Bindungswinkel in **3b** (°)

N(1)-Pd(1)-N(2)	92.8(3)	N(1)-Pd(1)-O(6)	89.2(3)
N(2)-Pd(1)-O(6)	177.9(3)	N(1)-Pd(1)-O(7)	176.9(3)
N(2)-Pd(1)-O(7)	90.2(3)	O(6)-Pd(1)-O(7)	87.8(3)
Pd(1)-N(1)-C(1)	128.0(6)	Pd(1)-N(2)-C(14)	128.0(6)
C(4)-O(2)-C(6)	114.9(8)	C(5)-O(3)-C(8)	119.3(9)
C(3)-O(5)-C(10)	118.1(8)	Pd(1)-O(6)-C(3)	128.8(6)
Pd(1)-O(7)-C(13)	126.9(6)	C(13)-O(8)-C(18)	119.9(7)
C(15)-O(9)-C(16)	116.0(8)	C(20)-O(12)-C(21)	114.6(8)
N(1)-C(1)-C(2)	127.2(8)	N(1)-C(1)-C(4)	110.9(7)
C(2)-C(1)-C(4)	121.9(7)	C(1)-C(2)-C(3)	119.7(7)
C(1)-C(2)-C(5)	120.7(7)	C(3)-C(2)-C(5)	119.6(8)
O(5)-C(3)-O(6)	116.9(8)	O(5)-C(3)-C(2)	116.3(8)
O(6)-C(3)-C(2)	126.8(8)	O(1)-C(4)-O(2)	124.6(9)
O(1)-C(4)-C(1)	124.5(9)	O(2)-C(4)-C(1)	110.6(8)
O(3)-C(5)-O(4)	118.8(8)	O(3)-C(5)-C(2)	112.6(8)
O(4)-C(5)-C(2)	128.4(8)	O(2)-C(6)-C(7)	106.2(10)
O(3)-C(8)-C(9)	106.9(11)	O(5)-C(10)-H(10a)	111.4(11)
O(5)-C(10)-H(10b)	107.3(12)	H(10a)-C(10)-H(10b)	109.0(14)
O(5)-C(10)-H(10c)	106.0(12)	H(10a)-C(10)-H(10c)	104.4(13)
H(10b)-C(10)-H(10c)	6.2(1)	O(5)-C(10)-H(10d)	108.9(12)
H(10a)-C(10)-H(10d)	116.5(15)	H(10b)-C(10)-H(10d)	103.1(12)
H(10c)-C(10)-H(10d)	109.1(13)	O(5)-C(10)-C(23)	108.1(16)
H(10a)-C(10)-C(23)	111.7(17)	H(10b)-C(10)-C(23)	109.3(15)
H(10c)-C(10)-C(23)	115.2(16)	H(10d)-C(10)-C(23)	6.5(12)
O(5)-C(10)-C(24)	111.7(15)	H(10a)-C(10)-C(24)	6.2(12)
H(10b)-C(10)-C(24)	114.2(17)	H(10c)-C(10)-C(24)	109.8(17)
H(10d)-C(10)-C(24)	111.1(17)	C(23)-C(10)-C(24)	106.1(20)
C(10)-H(10a)-C(24)	159.7(40)	C(10)-H(10b)-H(10c)	87.2(8)
C(10)-H(10c)-H(10b)	86.6(8)	C(10)-H(10d)-C(23)	162.0(33)
C(10)-C(23)-H(10d)	11.5(21)	C(10)-C(24)-H(10a)	14.1(28)
H(10a)-H(24a)-C(24)	20.5(14)	C(13)-C(12)-C(14)	121.9(8)
C(13)-C(12)-C(15)	122.2(8)	C(14)-C(12)-C(15)	115.9(8)
O(7)-C(13)-O(8)	113.7(8)	O(7)-C(13)-C(12)	126.8(8)
O(8)-C(13)-C(12)	119.4(8)	N(2)-C(14)-C(12)	125.9(9)
N(2)-C(14)-C(20)	111.6(8)	C(12)-C(14)-C(20)	122.6(8)
O(9)-C(15)-O(10)	122.9(10)	O(9)-C(15)-C(12)	116.7(9)
O(10)-C(15)-C(12)	120.3(9)	O(9)-C(16)-C(17)	105.5(8)
O(8)-C(18)-C(19)	104.2(8)	O(11)-C(20)-O(12)	126.5(10)
O(11)-C(20)-C(14)	120.6(9)	O(12)-C(20)-C(14)	112.4(8)
O(12)-C(21)-C(22)	106.7(9)		

Tab. 5. Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) in **4**

N(1)-C(1)	132.5(18)	C(1)-C(2)	139.0(16)
C(1)-C(8)	151.7(10)	C(2)-C(3)	145.5(10)
C(2)-C(5)	148.7(19)	C(3)-O(1)	123.9(17)
C(3)-C(4)	151.0(16)	C(5)-O(2)	120.8(9)
C(5)-O(3)	131.7(13)	O(3)-C(6)	145.5(17)
C(6)-C(7)	149.7(17)	C(8)-O(4)	119.6(8)
C(8)-O(5)	133.2(8)	O(5)-C(9)	145.9(11)
C(9)-C(10)	138.4(18)		
N(1)-C(1)-C(2)	125.6(8)	N(1)-C(1)-C(8)	111.6(9)
C(2)-C(1)-C(8)	122.8(11)	C(1)-C(2)-C(3)	120.4(12)
C(1)-C(2)-C(5)	115.0(7)	C(3)-C(2)-C(5)	124.6(10)
C(2)-C(3)-O(1)	118.9(10)	C(2)-C(3)-C(4)	124.3(12)
O(1)-C(3)-C(4)	116.7(8)	C(2)-C(5)-O(2)	122.5(11)
C(2)-C(5)-O(3)	115.2(7)	O(2)-C(5)-O(3)	122.3(12)
C(5)-O(3)-C(6)	116.5(7)	O(3)-C(6)-C(7)	107.0(8)
C(1)-C(8)-O(4)	124.3(6)	C(1)-C(8)-O(5)	110.3(5)
O(4)-C(8)-O(5)	124.9(6)	C(8)-O(5)-C(9)	115.4(5)
O(5)-C(9)-C(10)	111.4(8)		

Die beiden Chelatringe weichen weniger als ± 5 pm von einer Ebene ab. Die dem N-Atom benachbarte Estergruppe ist stark aus dieser Ebene herausgedreht; alle anderen Gruppen bilden ein ausgedehntes konjugiertes System, in dem die Bindungslängen jeweils zwischen den Werten für eine Doppel- oder Einfachbindung liegen. Die Molekülstruktur des

Dehydroaminosäurederivats **4**²⁴) wurde zu Vergleichszwecken ebenfalls bestimmt (Abb. 2). Interessanterweise sind in **3b** und **4** alle wesentlichen Bindungsabstände, die Konformation und auch die Torsionswinkel der Estergruppen praktisch gleich. Auch ohne das Palladiumatom findet in **4** ein starker Bindungsausgleich statt, wobei die Keto-Grenzstruktur überwiegt. Der Ersatz eines Wasserstoffatoms in **4** durch Palladium(II) und einer Ethoxy- durch die Methylgruppe hat keine signifikanten (≈ 3 pm) Auswirkungen auf das Bindungssystem; tendenziell gewinnt in **3b** gegenüber **4** die Iminoform etwas an Gewicht. Die Pd-O-Abstände in **3b** entsprechen denen in β -Diketonato-Komplexen (197–209 pm)³⁰), die Pd-N-Abstände sind kürzer als in Amin-Komplexen (ca. 203 pm)³¹) oder in **5** (211 pm)³²), wobei der geringe *trans*-Einfluß von Sauerstoff-Donoren zu berücksichtigen ist. Alle übrigen Bindungslängen entsprechen der Erwartung.

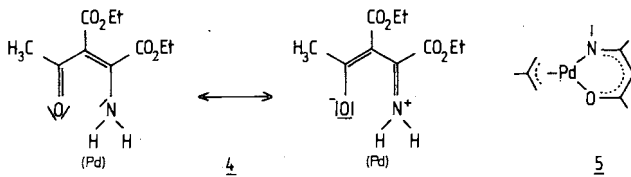
Tab. 6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) in **3b**

	x	y	z	U
Pd(1)	1501(1)	5292(1)	5292(1)	55(1)*
N(1)	2115(4)	5346(5)	6079(3)	58(2)
N(2)	1353(4)	6570(5)	5280(3)	59(2)
O(1)	3371(4)	5386(5)	7028(4)	95(2)
O(2)	2362(4)	4919(4)	7518(3)	72(2)
O(3)	3209(4)	3495(5)	7077(4)	95(2)
O(4)	2937(4)	2337(4)	6463(3)	76(2)
O(5)	2035(4)	2615(5)	5505(3)	69(2)
O(6)	1640(3)	3962(5)	5271(3)	69(2)
O(7)	871(4)	5165(4)	4495(3)	67(2)
O(8)	123(4)	5514(4)	3686(3)	69(2)
O(9)	-317(4)	7073(5)	3503(3)	80(2)
O(10)	31(4)	8145(6)	4174(4)	103(3)
O(11)	1472(4)	8491(6)	4716(4)	99(3)
O(12)	599(4)	8322(5)	5475(3)	76(2)
C(1)	2419(4)	4686(6)	6393(4)	47(2)
C(2)	2419(4)	3770(6)	6213(4)	44(2)
C(3)	2013(5)	3483(6)	5642(4)	56(2)
C(4)	2794(5)	5014(7)	7014(5)	63(3)
C(5)	2844(5)	3125(6)	6580(4)	55(2)
C(6)	2684(7)	5195(9)	8153(6)	105(4)
C(7)	2125(8)	5024(10)	8644(8)	140(6)
C(8)	3715(7)	2935(9)	7472(6)	108(4)
C(9)	3281(8)	2478(11)	7935(8)	146(6)
C(10)	1604(7)	2284(10)	4931(7)	98(4)
C(13)	1576(15)	1308(22)	4965(16)	115(12)
C(24)	1936(15)	2484(19)	4359(14)	148(13)
C(12)	496(5)	6701(6)	4367(4)	55(2)
C(13)	504(5)	5795(6)	4203(4)	56(2)
C(14)	941(5)	7048(6)	4867(4)	59(3)
C(15)	38(5)	7365(7)	4006(5)	67(3)
C(16)	-785(5)	7736(7)	3159(5)	75(3)
C(17)	-1013(7)	7295(8)	2539(5)	96(4)
C(18)	101(5)	4553(7)	3526(5)	70(3)
C(19)	-358(6)	4504(8)	2922(6)	97(4)
C(20)	1014(6)	8055(7)	4997(5)	68(3)
C(21)	627(6)	9288(7)	5602(5)	84(3)
C(22)	83(7)	9472(9)	6110(7)	117(5)

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

Tab. 7. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) in **4**

	x	y	z	U
N(1)	2202(4)	7435(7)	2407(5)	56(7)
C(1)	1888(4)	7145(7)	2814(6)	42(7)
C(2)	1772(5)	8143(7)	3300(6)	44(7)
C(3)	2014(5)	9649(8)	3415(6)	50(7)
O(1)	2339(4)	10021(5)	3091(5)	71(7)
C(4)	1936(6)	10801(8)	3960(7)	66(9)
C(5)	1395(5)	7544(7)	3675(6)	44(7)
O(2)	1368(4)	6263(5)	3781(5)	64(6)
O(3)	1121(3)	8514(5)	3922(4)	56(5)
C(6)	779(5)	7964(9)	4333(7)	56(8)
C(7)	489(6)	9244(9)	4526(8)	88(11)
C(8)	1674(4)	5553(7)	2703(6)	40(6)
O(4)	2212(4)	4622(6)	3283(5)	57(5)
O(5)	822(4)	5328(5)	1782(5)	61(6)
C(9)	528(7)	3841(9)	1611(10)	101(12)
C(10)	-377(8)	3759(11)	800(12)	137(18)

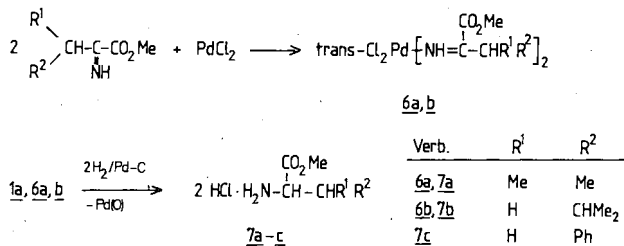


2. 2-Iminocarbonsäureester-Palladium(II)-Komplexe

α,β -Dehydroaminosäureester mit aliphatischen Substituenten in β -Stellung sind nur bei tiefen Temperaturen stabil²²⁾. Sie stehen im tautomeren Gleichgewicht mit ihrer Iminoform. In der Natur kommt α -Iminosäuren eine wichtige Rolle als Zwischenstufen bei Transaminierungsreaktionen zu³³⁾.

Komplexe mit α -Iminocarboxylat als Chelatligand wurden auf verschiedene Weise erhalten^{33–36)}.

α -Iminocarbonsäureester lassen sich durch *N*-Chlorierung und folgende Dehydrochlorierung^{20,21)} ihrer entsprechenden α -Aminosäureester synthetisieren. Mit PdCl_2 konnten wir diese Liganden zu den *trans*-Dichlorobis(α -iminoester-Pd(II)-Komplexen **6** umsetzen. Im Vergleich zu den freien Liganden²⁰⁾ wird durch Koordination der Imino-Gruppe die νNH -Bande zu wesentlich kleineren Wellenzahlen verschoben (vgl. Exp. Teil).



Die Verbindungen **6a, b** und **1a** lassen sich katalytisch zu den gesättigten α -Aminosäureester-hydrochloriden **7** hydrieren, wobei gleichzeitig Pd(II) als Amino- bzw. Iminoschutzgruppe reaktiv entfernt wird.

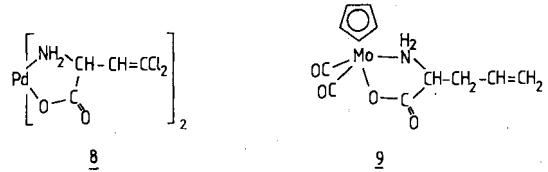
Die α -C-Atome in **1a** und **6a, b** sind prochiral. Bei der Hydrierung in Gegenwart optisch aktiver Liganden könnte eine Anreicherung eines Enantiomeren des resultierenden Aminosäureesters auftreten. Daher setzten wir **1a** mit (*S*)-Phenylethylamin um. Diese Reaktion erfolgt jedoch nicht unter Substitution von Chlorid, sondern unter Verdrängung der weniger nucleophilen²²⁾ Dehydroaminosäureester-Liganden.

3. Komplexe mit β,γ - und γ,δ -ungesättigten α -Aminosäuren

β,γ - und γ,δ -ungesättigte α -Aminosäuren weisen interessante biologische Eigenschaften auf: Wie andere halogenierte α -Aminosäuren^{37–39)} ist auch Dehydroarmentomycin antibakteriell wirksam⁴⁰⁾. Allylglycin wirkt als Inhibitor der Glutamatdecarboxylase⁴¹⁾.

Die C=C-Doppelbindung dieser Aminosäuren könnte neben der Amino- und Carboxylatgruppe ebenfalls zur Koordination befähigt sein.

Durch Umsetzung von Dehydroarmentomycin mit Natrium-tetrachloropalladat entsteht jedoch der N,O-koodinierte Palladium(II)-Bischelatkomplex **8**.



Tricarbonylchloro(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän liefert mit Allylglycin einen quadratisch-pyramidal gebauten Dicarboxyl-Komplex **9**, bei dem das Aminosäure-Anion wie bei vergleichbaren Aminosäure-Komplexen⁴²⁾ als zweizähliger Ligand über die Aminogruppe und das Carboxylat-Sauerstoffatom gebunden ist. In Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen ist dagegen Allylglycinat über die Aminogruppe und die C=C-Bindung koordiniert⁴³⁾. Die beiden $\nu\text{C}=\text{O}$ -Banden von **9** mit nahezu gleicher Intensität sind typisch für quadratisch-pyramidale Verbindungen mit *cis*-ständigen CO-Liganden^{42,44)}. Ebenso sind die νNH -, δNH - und $\nu\text{C}=\text{O}$ -Absorptionen von **8** und **9** (siehe Exp. Teil) charakteristisch für zweizählige(N,O)-koodinierte α -Aminosäure-Anionen. Die Lage der C=C-Valenzschwingung ändert sich durch die Koordination im Vergleich zu den freien Liganden nicht, was eine Bindung an das Metall über die C=C-Doppelbindung ausschließt.

Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Herrn Professor Dr. U. Schmidt, Universität Stuttgart, danken wir für wertvolle Hinweise.

Experimenteller Teil

Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte: Mel-Temp.-Apparat der Firma Laboratory Devices. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer 325. — ¹H-NMR-Spektren: Jeol FX 90. — Analysendaten siehe Tab. 8.

trans-Dichlorobis(*dehydrophenylalanin-methyl- und -ethylester*)-palladium(II) (**1a, b**): 0.75 mmol (133 mg bzw. 143 mg) Dehydrophenylalaninester^{21,22)} werden in 3 ml des entsprechenden absol. Alkohols gelöst und mit 0.38 mmol (112 mg) festem NaPdCl_4 versetzt. Nach 45 min Rühren bei Raumtemp. wird der entstandene gelbe Niederschlag abzentrifugiert und mit H_2O und Ethanol gewaschen. Lösen des Niederschlags in Aceton, Fällern in Ether/Hexan (1:2) und Trocknen i. Hochvak. liefert das analysenreine Produkt. — ¹H-NMR: **1a** ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.5-7.2$ (m, 5H, Ph), 6.21 (s, 1H, =CH), 5.10 (s, br., 2H, NH_2), 3.76 (s, CH_3); **1b** ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 7.5-7.2$ (m, 5H, Ph), 6.30 (s, 1H, =CH), 5.28 (s, br., 2H, NH_2), 4.32 (q, 2H, CH_2), 1.36 (t, 3H, CH_3).

trans-Dichlorobis(*4-methoxydehydrophenylalanin-ethylester*)-palladium(II) (**1c**): 1.0 mmol (258 mg) 4-Methoxydehydrophenylalanin-ethylester-hydrochlorid¹⁹⁾ werden zu einer Lösung von 0.5 mmol (147 mg) Na_2PdCl_4 in 3 ml H_2O gegeben und mit 1.0 ml 1 N NaOH (1.0 mmol) versetzt. Das ausfallende gelbe Produkt wird kurz gerührt, dann zentrifugiert und mit H_2O , EtOH und Et_2O gewaschen. Trocknen i. Hochvak. — ¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.51-6.87$ (m, 4H, Ar), 6.25 (s, 1H, =CH), 4.87 (s, br., 2H, NH_2), 4.21 (q, 2H, CH_2), 3.75 (s, 3H, OCH_3), 1.27 (t, 3H, CH_3).

Tab. 8. Analysendaten von 1–3, 6–9

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse			Farbe (Ausb. %)	Schmp. [°C] (Zers.)
		C	H	N		
1a	C ₂₀ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ O ₄ Pd (531.7)	Ber. 45.17 Gef. 44.98	4.18 4.35	5.27 5.21	gelb (54)	142–145
1b	C ₂₂ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ O ₄ Pd (559.8)	Ber. 47.20 Gef. 46.98	4.69 4.70	5.01 5.01	gelb (51)	131–133
1c	C ₂₄ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ O ₆ Pd (619.9)	Ber. 46.50 Gef. 44.70	4.89 5.00	4.52 4.71	gelb (81)	147–149
1d	C ₁₈ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₈ Pd (575.8)	Ber. 37.55 Gef. 37.34	4.56 4.38	4.87 ^{a)} 4.78	gelb (69)	160–161
2	C ₁₂ H ₁₁ BF ₄ NO ₇ Re (590.3)	Ber. 30.52 Gef. 30.32	1.88 2.38	2.37 2.47	farblos (66)	250
3a	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₁₂ Pd (566.8)	Ber. 38.14 Gef. 38.14	4.28 4.33	4.94 4.83	gelb (71)	145–155
3b	C ₂₇ H ₃₂ N ₂ O ₁₂ Pd (623.0)	Ber. 42.41 Gef. 41.47	5.19 5.28	4.50 4.31	gelb (65)	169–173
3c	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O ₁₀ Pd (562.9)	Ber. 42.67 Gef. 42.48	5.02 4.99	4.98 4.88	gelb (80)	194–197
3d	C ₂₈ H ₃₈ N ₂ O ₁₂ Pd (691.0)	Ber. 48.67 Gef. 48.62	4.09 4.34	4.06 4.07	gelb (60)	197–200
3e	C ₃₂ H ₃₆ N ₂ O ₁₂ Pd (747.1)	Ber. 51.44 Gef. 50.79	4.87 4.67	3.75 3.90	gelb (76)	190–194
3f	C ₃₀ H ₃₂ N ₂ O ₁₀ Pd (687.0)	Ber. 52.44 Gef. 51.10	4.70 4.72	4.08 4.13	gelb (68)	135–140
6a	C ₁₇ H ₂₃ Cl ₂ N ₂ O ₄ Pd (435.7)	Ber. 33.08 Gef. 33.54	5.10 6.15	6.43 6.34	hellgelb (27)	223
6b	C ₁₄ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₄ Pd (463.7)	Ber. 36.26 Gef. 36.97	5.66 6.09	6.04 6.01	hellgelb (24)	248
7a	C ₆ H ₄ ClNO ₂ (167.7)	Ber. 42.98 Gef. 43.85	8.43 8.46	8.36 8.27	farblos (quant.)	160–162
7b	C ₇ H ₁₆ ClNO ₂ (181.7)	Ber. 46.27 Gef. 46.16	8.89 8.85	7.71 7.73	farblos (quant.)	147–149
7c	C ₁₀ H ₁₄ ClNO ₂ (215.7)	Ber. 55.68 Gef. 54.83	6.56 6.52	6.50 6.48	farblos (quant.)	155–156
8	C ₈ H ₈ Cl ₄ N ₂ O ₄ Pd (444.4)	Ber. 21.62 Gef. 21.96	1.82 2.10	6.31 ^{b)} 6.10	gelb (93)	187
9	C ₁₂ H ₁₃ NO ₄ Mo (331.2)	Ber. 43.51 Gef. 42.46	3.96 5.05	4.23 4.25	rot (45)	203

^{a)} Cl ber. 12.3, gef. 12.3. — ^{b)} Cl ber. 31.9, gef. 32.4.

trans-Bis(3-acetyl-2-amino-4-oxo-2-penten-1-carbonsäure-ethyl-ester)dichloropalladium(II) (1d): Man löst 2.0 mmol (398 mg) des Esters²⁴⁾ in 1 ml absol. Aceton und gibt 1.0 mmol (177 mg) festes PdCl₂ zu. Aus der braunen Suspension, die 45 min bei 40 °C gerührt wird, scheidet sich allmählich ein gelber Niederschlag ab. Nach dem Zentrifugieren wird der Rückstand in 5 ml absol. THF gerührt. Anschließend wird erneut zentrifugiert, mit Ether gewaschen und der Rückstand i. Hochvak. getrocknet. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.17 (q, 2H, Ester-CH₂), 3.58 (s, 3H, CH₃), 2.28 (s, 3H, CH₃), 1.23 (t, 3H, Ester-CH₃).

Pentacarbonyl(α,β-didehydrophenylalanin-methylester)rhenium(I)-tetrafluoroborat (2): 330 mg (0.97 mmol) Pentacarbonylmethylrhenium werden in 2 ml absol. CH₂Cl₂ gelöst und mit 136 µl wasserfreiem HBF₄-Ether versetzt. Der sofort ausfallende farblose Niederschlag von (OC)₅ReFBF₃²⁶⁾ wird 5 min bei Raumtemp. gerührt, zentrifugiert und mit absol. CH₂Cl₂ gewaschen. Die Suspension dieses Niederschlags in 5 ml absol. CH₂Cl₂ wird mit 163 mg (0.92 mmol) α,β-Didehydrophenylalanin-methylester^{21,22)} versetzt, wobei nach wenigen Minuten eine klare, gelbliche Lösung entsteht, die weitere 30 min gerührt wird. Diese Lösung wird in 40 ml kalten absol. Ether getropft, der entstandene farblose Niederschlag abzentrifugiert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. — IR (Nujol): 3290 cm⁻¹ m, 3235 s (N–H); IR (CH₂Cl₂): 2162 cm⁻¹ s, 2100 s, 2050 sh, 2005 s, 1987 sh (CO); 1718 ss (C=O_{Ester}); IR (Nujol): 1650 cm⁻¹ w (C=C); 1580 w (δN–H); 1070 ss, br. (B–F). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.5 (m, 5H, Ph), 7.35 (s, 1H, =CH), 5.34 (s, br., 2H, NH₂), 4.00 (s, 3H, CH₃).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Verbindungen 3a–f: 2.0 mmol des Dehydroaminosäureesters²⁴⁾ werden in einem Aceton/Wasser-Gemisch gelöst und mit 1.0 mmol (294 mg) Na₂PdCl₄ versetzt. Bei Verwendung der Benzylester ist die Zugabe von 2 ml 1 N NaOH (2.0 mmol) nötig. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel z. T. abgezogen, der ausgefallene, gelbe Niederschlag zentrifugiert und mit H₂O gewaschen. Weitere Reinigung der Produkte erfolgt durch Lösen in 2 ml Aceton und Fällen in Ether/Hexan (1:2). Trocknen i. Hochvak. — ¹H-NMR-Daten von 3: **3a** (CDCl₃): δ = 6.29 (s, br., 1H, NH), 4.23 (q, 2H, CH₂), 3.81 (s, 3H, CH₃), 3.64 (s, 3H, CH₃), 1.29 (t, 3H, CH₃); **3b** (CDCl₃): δ = 6.0 (s, br., 1H, NH), 4.3–4.0 (m, 4H, CH₂), 1.4–1.1 (m, 6H, CH₃); **3c** (CDCl₃): δ = 7.6 (s, br., 1H, NH), 4.4–3.9 (m, 4H, OCH₂), 2.32 (s, 3H, CH₃), 1.4–1.1 (m, 6H, CH₃); **3d** ([D₆]DMSO): δ = 8.4 (s, br., 1H, NH), 7.36 (s, 5H, Ph), 5.19 (s, 2H, CH₂), 3.74 (s, 3H, CH₃), 3.40 (s, 3H, CH₃); **3e** ([D₆]Aceton): δ = 7.38 (s, 5H, Ph), 5.18 (s, 2H, CH₂), 4.3–3.8 (m, 4H, OCH₂), 1.6–1.1 (m, 6H, CH₃); **3f** ([D₆]DMSO): δ = 9.4 (s, br., 1H, NH), 7.38 (s, 5H, Ph), 5.22 (s, 2H, CH₂), 3.93 (q, 2H, OCH₂), 2.28 (s, 3H, CH₃), 1.09 (t, 3H, CH₃).

trans-Dichlorobis(2-imino-3-methylbutansäure-methylester)palladium (6a) und trans-Dichlorobis(2-imino-4-methylpentansäure-methylester)palladium (6b): 2.0 mmol (258 mg für **6a**, 286 mg für **6b**) das α-Iminoesters²¹⁾ werden in 7 ml absol. Aceton gelöst und mit 1.0 mmol (294 mg) Na₂PdCl₄ versetzt. Die rotbraune Suspension wird 4 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird vollständig i. Vak. abgezogen, der Rückstand 2mal mit je 5 ml absol. Ether extrahiert und in absol. Hexan gefällt. Der ausgefallene hellgelbe Niederschlag wird abzentrifugiert, mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. — **6a**: IR (KBr): 3168 cm⁻¹ s, br. (NH), 1740 ss (C=O), 1648 s (C=N), 346 m (Pd–Cl). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 10.63 (s, br., 1H, NH), 4.0–3.8 (m, 1H, β-CH), 3.88 (s, 3H, OCH₃), 1.47 (d, 6H, CH₃); **6b**: IR (KBr): 3160 cm⁻¹ s, br. (NH), 1740 ss (C=O), 1647 s (C=N), 355 w (Pd–Cl). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 11.4 (s, br., 1H, NH), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 3.05 (d, 2H, β-CH₂), 1.03 (d, 6H, CH₃).

Katalytische Hydrierung von 1a, 6a, b zu 7: 0.5 mmol der zu hydrierenden Komplexe in 25 ml absol. Methanol werden mit einer Spatelspitze Pd/C-Katalysator versetzt. Durch diese Lösung wird bei Raumtemp. 20 min lang ein schwacher H₂-Strom geleitet. Danach wird die schwarze Suspension mehrmals abgefittet, bis eine klare Lösung entsteht. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein farbloser Rückstand, der i. Hochvak. getrocknet wird. — **7a**: IR (KBr): 3300 cm⁻¹ br. (NH), 1724 s (C=O). — ¹H-NMR (D₂O): δ = 3.95 (d, 1H, α-CH), 3.76 (s, 3H, OCH₃), 2.3 (m, 1H, β-CH), 0.94 (d, 6H, CH₃); **7b**: IR (KBr): 3310 cm⁻¹ br. (NH), 1725 s (C=O). — ¹H-NMR (D₂O): δ = 4.05 (t, 1H, α-CH), 3.74 (s, 3H, OCH₃), 1.6 (m, 3H, β-CH₂, γ-CH), 0.85 (d, 6H, CH₃); **7c**: IR (KBr): 3300 cm⁻¹ br. (NH), 1720 s (C=O). — ¹H-NMR (D₂O): δ = 7.30 (m, 5H, Ph), 4.32 (t, 1H, α-CH), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 3.2 (m, 2H, β-CH₂).

Bis(DL-2-Amino-4,4-dichlor-3-buten-1-carboxylato-N,O)palladium(II) (8): 4.0 mmol (680 mg) Dehydroarmentomycin (Fa. Fluka) werden in 25 ml Wasser bei 45 °C gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 1.0 mmol (294 mg) Na₂PdCl₄ versetzt. Es entsteht sofort ein hellgelber Niederschlag, der 3 h bei dieser Temp. gerührt wird. Zentrifugieren, Waschen mit Wasser und Trocknen i. Hochvak. liefert das analysenreine Produkt. — IR (KBr): 3250 cm⁻¹ s, 3207 s, 3124 s (NH), 1650 s (C=C), 1620 sh (C=O), 1585 sh (δNH).

(Allylglycinato-N,O)dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)molybdän (9): Zu einer Suspension von 1.0 mmol (115 mg) Allylglycin in 18 ml

absol. Methanol gibt man eine Lösung von 1.0 mmol Natrium-methylat in 3 ml Methanol. Zu der entstandenen klaren Lösung wird 1.0 mmol (289 mg) Tricarbonyl(chloro)(η^5 -cyclopentadienyl)-molybdän⁴²⁾ gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung von Hellrot nach Dunkelrot verändert. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. wird die Lösung i. Vak. etwas eingeeengt und mit Ether überschichtet. Der entstehende rote Niederschlag wird abzentrifugiert und mit Ether gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird zweimal aus Methanol/Ether umgefällt. — IR (KBr): 3220 cm^{-1} m, 3110 s (NH), 1965 ss, 1843 ss ((M)C=O), 1635 s (C=C), 1600 sh (C=O), 1565 sh (δ NH).

Kristallstrukturbestimmung von 3b⁴⁵⁾: **3b** wurde aus Ether/Hexan (1:2, V/V) kristallisiert und ein Bruchstück der Größe 0.2 × 0.3 × 0.3 mm³ i. Vak. in ein Markröhrchen eingeklebt.

Kristalldaten: C₂₂H₃₂N₂O₁₂Pd, *M* = 622.4, Raumgruppe *Pbc*_a, *a* = 1818.4(5), *b* = 1492.2(3), *c* = 2038.1(5) pm, *V* = 5.530(2) nm³, *Z* = 8, ρ_{ber} = 1.50 g · cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ = 7.19 cm⁻¹.

Datensammlung und Auswertung: Nicolet-R3-Diffraktometer, Meßtemperatur 30°C, ω -Scan, 2 θ -Bereich 4–50°, Scanbreite 1.2°, Scangeschwindigkeit 4–30°/min (Minimum bei *I* < 300, Maximum bei *I* > 3000 counts/s), 14027 Reflexe gemessen, zu 4725 unabhängigen gemittelt, davon 2977 beobachtet [*I* > 2 σ (*I*)], empirische Absorptionskorrektur anhand von 360 Messungen im ψ -Scan.

Strukturanalyse und Verfeinerung: Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson und Fourier-Recycling, 159 Parameter verfeinert, H-Atome in berechnete Lagen eingesetzt, *R* = 0.0761, *R*_w = 0.0836 [*w* = 1/($\sigma^2(F) + 0.0007 \cdot F^2$)], maximale Restelektro-nendichte 1.15 · 10⁻⁶ e · pm⁻³.

Kristallstrukturbestimmung von 4⁴⁵⁾: **4** wurde aus Ether/Benzol (3:1, V/V) kristallisiert und ein Bruchstück der Größe 0.5 × 0.5 × 0.1 mm³ i. Vak. in ein Markröhrchen eingeklebt.

Kristalldaten: C₁₀H₁₅NO₅, *M* = 229.2, Raumgruppe *C2/c*, *a* = 2225(2), *b* = 926(1), *c* = 1718(1) pm, β = 136.72(5)°, *V* = 2.424(4) nm³, *Z* = 8, ρ_{ber} = 1.26 g · cm⁻³, ρ_{gef} = 1.28 g · cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ = 0.95 cm⁻¹.

Datensammlung und Auswertung: Nicolet-R3-Diffraktometer, Meßtemperatur 30°C, ω -Scan, 2 θ -Bereich 4–45°, Scanbreite 1.2°, Scangeschwindigkeit 4–30°/min (Minimum bei *I* < 400, Maximum bei *I* > 3000 counts/s), 6531 Reflexe gemessen, zu 1571 unabhängigen gemittelt, davon 1005 beobachtet [*I* > 2 σ (*I*)].

Strukturanalyse und Verfeinerung: Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Direkte Methoden und Fourier-Recycling, 145 Parameter verfeinert, H-Atome in berechnete Lagen eingesetzt, *R* = 0.1026, *R*_w = 0.0965 [*w* = 1/($\sigma^2(F) + 0.0008 \cdot F^2$)], maximale Restelektro-nendichte 0.45 · 10⁻⁶ e · pm⁻³.

CAS-Registry-Nummern

1a: 112792-62-8 / **1b**: 112792-63-9 / **1c**: 112792-64-0 / **1d**: 112792-65-1 / **2**: 112792-67-3 / **3a**: 112792-68-4 / **3b**: 112792-69-5 / **3c**: 112792-70-8 / **3d**: 112792-71-9 / **3e**: 112792-72-0 / **3f**: 112792-73-1 / **4**: 69433-25-6 / **6a**: 112792-74-2 / **6b**: 112792-75-3 / **7a**: 5619-05-6 / **7b**: 6322-53-8 / **7c**: 5619-07-8 / **8**: 112792-76-4 / **9**: 112792-77-5 / Na₂PdCl₄: 13820-53-6 / (OC)₅ReFBF₃: 78670-75-4 / CpMo(CO)₃Cl: 12128-23-3

- ⁶⁾ C. H. Stammer, in *Chemistry and Biochemistry of Amino Acids, Peptides and Proteins* (B. Weinstein, Ed.), Marcel Dekker, New York 1982.
- ⁷⁾ A. L. Demain, in *Biosynthesis of Antibiotics*, (J. F. Snell, Ed.), S. 29, Academic Press, London-New York 1966.
- ⁸⁾ B. W. Bycroft, *Nature (London)* **224** (1969) 595.
- ⁹⁾ H. B. Kagan, K. E. König, in *Asymmetric Synthesis* (J. D. Morrison, Ed.), Vol. 5, S. 1, 71, Academic Press, Orlando 1985.
- ¹⁰⁾ J. Halpern in Lit.⁹⁾, S. 41; A. S. C. Chan, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5952; A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* **37** (1979) L477; C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1746.
- ¹¹⁾ A. De Cian, R. Weiss, J.-P. Haudegond, Y. Chauvin, D. Com-mereuc, *J. Organomet. Chem.* **187** (1980) 73.
- ¹²⁾ J. M. Brown, P. A. Chaloner, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3040.
- ¹³⁾ N. W. Alcock, J. M. Brown, A. E. Derome, A. R. Lucy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 575; N. W. Alcock, J. M. Brown, P. J. Maddox, *ibid.* **1986**, 1532.
- ¹⁴⁾ W. G. Jackson, A. M. Sargeson, P. A. Tucker, A. D. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 533.
- ¹⁵⁾ R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl, H. Huber, *Chem. Ber.* **99** (1966) 2526.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} U. Schöllkopf, F. Gerhart, R. Schröder, D. Hoppe, *Liebigs Ann. Chem.* **766** (1972) 116. — ^{16b)} T. Moriya, K. Matsumoto, M. Miyoshi, *Synthesis* **1981**, 915.
- ¹⁷⁾ C.-G. Shin, M. Masaki, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43** (1970) 3219.
- ¹⁸⁾ C.-G. Shin, Y. Yonezawa, J. Yoshimura, *Chem. Lett.* **1976**, 1095; C.-G. Shin, Y. Yonezawa, K. Unoki, J. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52** (1979) 1657, und dort zitierte Literatur.
- ¹⁹⁾ D. Knittel, *Synthesis* **1985**, 186; D. Knittel, *Monatsh. Chem.* **117** (1986) 491, und dort zitierte Literatur.
- ²⁰⁾ H. Poisel, U. Schmidt, *Chem. Ber.* **108** (1975) 2547.
- ²¹⁾ U. Schmidt, E. Öhler, *Angew. Chem.* **89** (1977) 344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 327; E. Öhler, E. Prantz, U. Schmidt, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1065, und dort zitierte Literatur.
- ²²⁾ H. Poisel, *Chem. Ber.* **110** (1977) 942.
- ²³⁾ C.-G. Shin, Y. Yonezawa, J. Yoshimura, *Chem. Lett.* **1981**, 1635.
- ²⁴⁾ T. Iimori, Y. Nii, T. Izawa, S. Kobayashi, M. Ohno, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2525.
- ²⁵⁾ U. Taubald, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1003.
- ²⁶⁾ K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3169; **118** (1985) 3830.
- ²⁷⁾ F. R. Hartley, *The Chemistry of Platinum and Palladium*, S. 190ff., Applied Science Publ., London 1973, und dort zitierte Literatur.
- ²⁸⁾ R. H. Holm, G. W. Everett, Jr., A. Chakravorty, *Progr. Inorg. Chem.* **7** (1966) 176, und dort zitierte Literatur.
- ²⁹⁾ H. F. Holtzclaw, Jr., J. P. Collman, R. M. Alire, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 1100.
- ³⁰⁾ M. R. Churchill, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1608; P.-K. Hon, C. E. Pfluger, R. L. Belford, *ibid.* **6** (1967) 730; J. F. Malone, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 3124.
- ³¹⁾ J. R. Wiesner, E. C. Lingafelter, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1770.
- ³²⁾ R. Claverini, P. Ganis, C. Pedone, *J. Organomet. Chem.* **50** (1973) 327.
- ³³⁾ J. Mac B. Harrowfield, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 2634; **101** (1979) 1514.
- ³⁴⁾ J. Meder, W. Petri, W. Beck, *Chem. Ber.* **117** (1984) 827.
- ³⁵⁾ M. Yamaguchi, M. Saburi, S. Yoshikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 8293.
- ³⁶⁾ E. K. Chong, J. Mac B. Harrowfield, W. G. Jackson, A. M. Sargeson, J. Springborg, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2015.
- ³⁷⁾ S.-I. Hatanaba, S. Kaneko, Y. Niimura, F. Kinoshita, G.-I. Soma, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3931.
- ³⁸⁾ W. S. Chilton, G. Tsou, *Phytochemistry* **11** (1972) 2853.
- ³⁹⁾ J. Shapira, K. Dittmer, *J. Bacteriol.* **82** (1961) 640.
- ⁴⁰⁾ Y. Urabe, T. Iwasaki, K. Matsumoto, M. Miyoshi, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 997.
- ⁴¹⁾ D. F. Reingold, M. Orlowski, *Fed. Proc.* **37** (1978) 575.
- ⁴²⁾ W. Petri, J. Meder, M. Girmth-Weller, K. Bartel, V. Bejenke, G. Huttner, W. Beck, *Chem. Ber.* **115** (1982) 846.
- ⁴³⁾ N. Steiner, W. Beck, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁴⁴⁾ H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* **18** (1980) 152, und dort zitierte Literatur.
- ⁴⁵⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52971, der Autoren und des Zeitschriften-zitats angefordert werden. [326/87]

¹⁾ XLIV. Mitteilung: N. Steiner, E. Ehrenstorfer, J. Chen, W. Beck, *Chem. Ber.* **121** (1988) 275.

²⁾ Röntgenstrukturanalyse.

³⁾ H. Wanjek, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3258.

⁴⁾ M. Yu. Lukina, *Russ. Chem. Rev.* **31** (1962) 419; A. J. Gordon, *J. Chem. Educ.* **44** (1967) 461.

⁵⁾ U. Schmidt, J. Häusler, E. Öhler, H. Poisel, *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, Vol. 37, Springer Verlag, Wien 1979.