

# Reversible und diastereospezifische Insertion von 2-Acetamidoacrylsäuremethylester in die Metall-Wasserstoff-Funktion chiraler Cluster

Darjusch Mani, Hans-Thomas Schacht, Anne K. Powell und Heinrich Vahrenkamp\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 31. Mai 1989

**Key Words:** Clusters, hydrido metal / Insertion, diastereospecific

Die chiralen Hydridometallcluster  $(\mu_3\text{-RC})\text{CoMM}'\text{Cp}(\text{CO})_8\text{H}$  ( $\text{R} = \text{Me, Ph}$ ;  $\text{M} = \text{Ru, Os}$ ;  $\text{M}' = \text{Mo, W}$ ) (**1a–5a**) reagieren mit dem prochiralen Alanin-Vorläufer Acetamidoacrylsäuremethylester unter Insertion in die  $\text{M}-\text{H}$ -Funktion und Substitution einer  $\text{CO}$ -Gruppe. Dabei entstehen diastereospezifisch Cluster-Addukte **1b–5b** mit einem  $\text{M}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{O}$ -Fünfring, die eine  $\text{M}-\text{C}$ - $\sigma$ -Bindung zu einem tertiären C-Atom enthalten. Dies ist durch Kristallstrukturanalyse der  $\text{CoRuMo}$ -Verbindung **1b** belegt. Deuterierungsexperimente zeigen den Markownikow-analogen Verlauf der Reaktion auf. Mit  $\text{CO}$  oder  $\text{PPh}_3$  wird das Enamid-Substrat wieder freigesetzt, mit  $\text{H}_2$  wird es nicht hydriert. Eine partielle Enantiomerentrennung der Insertionsprodukte gelingt durch Chromatographie an Triacetylcellulose. Anschließende Abspaltung des Enamids mit  $\text{CO}$  oder  $\text{PPh}_3$  geht mit fast vollständiger Racemisierung des Clusters einher.

Die anwendungsorientierte Rechtfertigung der Organometall-Clusterchemie besteht in der Hoffnung auf eine neue Generation von Katalysatoren<sup>1,2</sup>. Beispiele, die dies belegen können, finden sich u. a. bei nur mit Clustern erzielbaren Hydrierungsreaktionen<sup>3</sup>. Eine Cluster-spezifische Anwendung in der Katalyse könnte sich aus der Möglichkeit ergeben, optische Induktion mit Clustern zu erzielen, deren Gerüst durch verschiedene Metallatome chiral ist<sup>4</sup>. Solche Cluster haben wir hergestellt und bezüglich ihrer Chiralitätseigenschaften untersucht<sup>5</sup>. Sofern sie Ruthenium-Atome enthielten, waren sie auch für katalytische Hydrierungen nutzbar<sup>6</sup>.

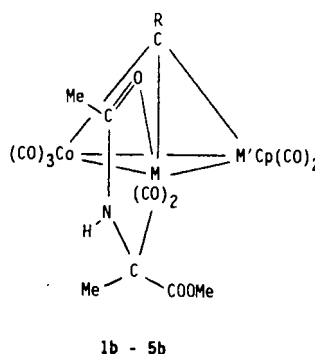
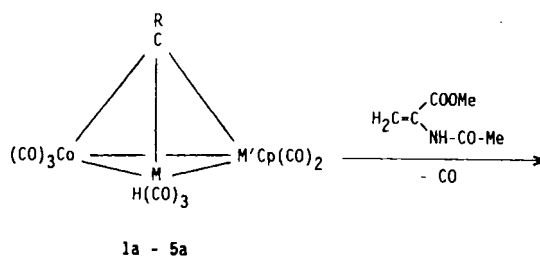
In Fortsetzung dieser Untersuchungen waren wir bemüht, die Reaktivität der racemisierungsanfälligen chiralen Cluster zu erhöhen und sie für katalytische Reaktionen mit prochiralen Substraten zu nutzen. Ersteres führte uns zur Synthese chiraler Hydridometallcluster mit  $\text{Fe}-\text{H}$ <sup>7</sup>,  $\text{Ru}-\text{H}$ <sup>8</sup> und  $\text{Os}-\text{H}$ -Einheiten<sup>9</sup>. Für Letzteres boten sich die gut untersuchten Aminosäure-Vorläufer in Form der Acrylsäure- oder Zimtsäurederivate an. Bei ihren Umsetzungen in Gegenwart der Cluster  $(\mu_3\text{-RC})\text{CoMM}'\text{Cp}(\text{CO})_8\text{H}$  ( $\text{M} = \text{Fe, Ru, Os}$ ;  $\text{M}' = \text{Mo, W}$ ) wurden katalytische und enantioselective Umwandlungen erhofft. Die hier beschriebenen Untersuchungen, von denen ein Teilergebnis schon kurz mitgeteilt wurde<sup>10</sup>, zeigten, daß solche Umwandlungen zwar nur stöchiometrisch, dafür aber vollständig diastereospezifisch zu erzielen sind.

## Reversible and Diastereospecific Insertion of 2-Acetamidoacrylic Methyl Ester into the Metal-Hydrogen Function of Chiral Clusters

The chiral hydrido metal clusters  $(\mu_3\text{-RC})\text{CoMM}'\text{Cp}(\text{CO})_8\text{H}$  ( $\text{R} = \text{Me, Ph}$ ;  $\text{M} = \text{Ru, Os}$ ;  $\text{M}' = \text{Mo, W}$ ) (**1a–5a**) react with the prochiral alanine precursor 2-acetamidoacrylic methyl ester by insertion into the  $\text{M}-\text{H}$  function and substitution of a  $\text{CO}$  group. In a diastereospecific reaction cluster adducts **1b–5b** with a five-membered  $\text{M}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{O}$  ring are formed which contain an  $\text{M}-\text{C}$   $\sigma$ -bond involving a tertiary carbon atom. This has been confirmed by a crystal structure determination of the  $\text{RuCoMo}$  compound **1b**. Deuteration experiments have ascertained that the reaction is of the Markownikow-type. The enamide substrate is regenerated with  $\text{CO}$  or  $\text{PPh}_3$ , it is not hydrogenated with  $\text{H}_2$ . A partial enantiomer separation of the insertion products is possible by chromatography over triacetylcellulose. The subsequent elimination of the enamide by  $\text{CO}$  or  $\text{PPh}_3$  is accompanied by nearly quantitative racemisation of the cluster.

## Insertionsreaktionen

Mit dem prochiralen Alanin-Vorläufer 2-Acetamidoacrylsäuremethylester (im folgenden kurz „das Enamid“ genannt) reagierten die Cluster **1a–5a** bei  $40-60^\circ\text{C}$  in einer Wasserstoffatmosphäre in guten bis sehr guten Ausbeuten



	R	M	M'
1a, 1b	Me	Ru	Mo
2a, 2b	Me	Ru	W
3a, 3b	Ph	Ru	W
4a, 4b	Me	Os	Mo
5a, 5b	Me	Os	W

Tab. 1. IR-Daten ( $C_6H_{12}$ ,  $cm^{-1}$ ) der Insertionsprodukte

Nr.	$\nu$ (CO)								$\nu$ (Ester)		$\nu$ (Amid)	
1b	2072s	2043m	2019sst	2002st	1978sst	1960m	1932s	1886m	1817m	1690s	1590m	1558s
2b	2071s	2039m	2019sst	2000st	1976sst	1956st	1929s	1881m	1814m	1696s	1592m	1557s
3b	2079ss	2042m	2018sst	2000sst	1978st	1954st	1925s	1882m	1819m	1694s	1593m	1551m
4b	2075s	2042sst	2024sst	2004st	1975st	1957st	1928s	1882m	1819s	1588s	1556s	
5b	2086m	2041sst	2021sst	2003sst	1977st	1965st	1878s	1820s		1594s	1558s	

zu den Insertionsprodukten **1b–5b**. Der homologe eisenhaltige Cluster  $(\mu_3\text{-MeC})\text{FeCoMoCp}(\text{CO})_8\text{H}$  ging eine solche Reaktion unterhalb seiner Zersetzungstemperatur nicht ein. Variationen des Amido-acrylsäureester-Grundtyps waren für diese Reaktion nicht möglich: Acrylsäure-methylester, Methacrylsäure-methylester, Zimtsäure-methylester und  $\alpha$ -Acetamidozimtsäure-methylester konnten nicht zur Insertion gebracht werden. Die mangelnde Reaktionsbereitschaft des Clusters **1a** gegenüber olefinischen Kohlenwasserstoffen (außer Styrol) war schon früher festgestellt worden<sup>6)</sup>.

Die Insertion des olefinischen Substrats in die Metall-Wasserstoff-Funktion ist von der Substitution einer CO-Gruppe am gleichen Metallatom begleitet, an deren Stelle das Sauerstoffatom der Acetamido-Gruppe tritt. Es liegt nahe, in der so stattfindenden Bildung eines metallacyclischen Fünfringes eine Ursache der Stabilisierung der Insertionsprodukte **1b–5b** zu sehen, die sich für die anderen genannten olefinischen Substrate nicht bilden.

Auf die Wasserstoffatmosphäre, die ursprünglich die Hydrierung des Enamids zum Zweck hatte, konnte nur unter deutlichen Ausbeuteverlusten verzichtet werden. Umgekehrt konnte auch durch Erhöhung des  $H_2$ -Drucks oder der Temperatur die Reaktion nicht zur Hydrierung des Enamids weitergetrieben werden. Da der Wasserstoff aus der Gasphase am Reaktionsgeschehen unbeteiligt bleibt (s. u.), ist seine wahrscheinliche Funktion die Erleichterung der  $M\text{-CO}$ -Substitution über eine sehr labile intermediäre  $MH_2$ -Einheit. Die Ausbeute-verbessernde Wirkung einer  $H_2$ -Atmosphäre auf Reaktionen von Clustern mit ungesättigten Substraten ist uns schon früher aufgefallen<sup>11)</sup>. Die anfängliche Annahme, daß die  $H_2$ -Atmosphäre eine  $H_2$ -Eliminierung aus den Ausgangsclustern unter Bildung ihrer  $\mu_3$ -Vinyliden-verbrückten Analoga  $(\mu_3\text{-CCH}_2)\text{CoMM}'\text{Cp}(\text{CO})_8$  unterdrücken muß<sup>12)</sup>, wurde durch Deuterium-Experimente (s. u.) widerlegt. Die umgekehrte Annahme, daß die  $\mu_3$ -Vinyliden-verbrückten Cluster die eigentlichen reagierenden Spezies sind, wurde durch Einsatz des  $\mu_3$ -Phenylmethyliden-verbrückten Clusters **3a** entkräftet: **3a** kann nicht durch  $H_2$ -Abspaltung in einen Vinyliden-verbrückten Cluster übergehen, reagiert aber normal zu **3b**.

Die Cluster-Enamid-Reaktionen, die sich auch als Addition der  $M\text{-H}$ -Einheit an eine Doppelbindung auffassen lassen, sind vollständig chemoselektiv: nur die olefinische Doppelbindung wird angegriffen. Sie sind auch vollständig regioselektiv: die olefinische  $CH_2$ -Gruppe wird zur  $CH_3$ -

Gruppe, und das innere olefinische C-Atom wird an das Metall M gebunden. Damit verläuft die Hydrometallierung des Olefins, anders als in der metallorganischen Chemie üblich, streng nach Markownikow.

Die Insertionsprodukte **1b–5b** sind Diastereomere, deren eines Chiralitätszentrum im Inneren des  $CCoMM'$ -Clustergerüsts liegt, deren anderes das  $M$ -gebundene C-Atom des Substrats ist. Die damit gegebene Möglichkeit der Bildung zweier isomerer Insertionsprodukte wird nicht realisiert: Aus den Umsetzungen resultiert vollständig diastereospezifisch nur das in den Formeln wiedergegebene Isomer (präziser: aus dem racemischen Cluster entsteht ein Diastereomer als Enantiomeren-Paar). Dies geht daraus hervor, daß das Produkt **1b** sich auch durch Mitteldruck-Chromatographie über lange Säulen nicht in zwei Fraktionen auftrennen ließ, daß sein  $^1H$ -NMR-Spektrum auch bei hohem Feld und hoher Auflösung nur je ein Signal für jede der vorhandenen Gruppen zeigt und daß bei Zugabe kleiner Mengen des optisch aktiven Shift-Reagens (+)-Eu(tfc)<sub>3</sub> nur eine Verdoppelung und nicht eine vierfache Aufspaltung der  $^1H$ -NMR-Signale für die  $OCH_3$ - und  $COCH_3$ -Gruppen eintritt.

### Produktidentifizierung

Das Produkt **1b** wurde durch ein EI-Massenspektrum und durch Kristallstrukturanalyse (s. u.) vollständig abgesichert. Die Produkte **2b–5b** zeigen ihre Zugehörigkeit zum gleichen Strukturtyp durch ihre ähnlichen IR-Spektren (Tab. 1) an. Die  $^1H$ -NMR-Spektren (Tab. 2) sind wegen des ausschließlichen Vorliegens sehr einfacher Substituenten leicht zuzuordnen.

Tab. 2.  $^1H$ -NMR-Daten ( $C_6D_6$ , int. TMS,  $\delta$ -Werte) der Insertionsprodukte

Nr.	R	Cp	OMe	CMe	C(O)Me	NH
1b	3.67	4.95	3.52	1.20	2.07	5.72
2b	3.71	4.95	3.67	1.36	2.09	5.49
3b	7.0M	4.76	3.63	1.09	2.14	5.69
4b	3.63	4.85	3.49	1.18	2.13	6.12
5b	3.79	4.91	3.65	1.37	2.20	6.78

Der Komplex **1b** kristallisiert als Racemat in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Seine wesentlichen molekularen Parameter sind in Tab. 3 zusammengestellt. Abb. 1 zeigt das Molekülgerüst. Die Abbildung macht die ange-

nähert oktaedrische Koordination des Rutheniums (ohne Berücksichtigung der Metall-Metall-Bindungen), die nur schwach gefaltete Form des Metallacyclus und die Anordnung der beiden polarsten Gruppen (Mo-Cp und COO-Me) auf der gleichen Seite des Moleküls deutlich.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel in **1b**

Abstand		Winkel	
Ru-Co	268.4(1)	Ru-Co-Mo	69.5(1)
Ru-Mo	303.4(1)	Co-Mo-Ru	56.0(1)
Co-Mo	263.8(1)	Mo-Ru-Co	54.5(1)
Ru-C <sub>ap</sub>	220.7(7)	O <sub>Acyl</sub> -Ru-C <sub>a</sub>	77.9(2)
Co-C <sub>ap</sub>	192.1(7)	Ru-C <sub>a</sub> -N	103.0(4)
Mo-C <sub>ap</sub>	200.9(7)	Ru-C <sub>a</sub> -C <sub>Ester</sub>	106.4(5)
Ru-C <sub>a</sub>	222.6(7)	Ru-C <sub>a</sub> -C <sub>Me</sub>	118.7(5)
C <sub>a</sub> -C <sub>Ester</sub>	151(1)	N-C <sub>a</sub> -C <sub>Me</sub>	109.6(7)
C <sub>a</sub> -C <sub>Me</sub>	153(1)	N-C <sub>a</sub> -C <sub>Ester</sub>	107.1(6)
C <sub>a</sub> -N	147(1)	C <sub>Ester</sub> -C <sub>a</sub> -C <sub>Me</sub>	111.2(6)
N-C <sub>Acyl</sub>	129(1)	C <sub>a</sub> -N-C <sub>Acyl</sub>	121.6(7)
C <sub>Acyl</sub> -C <sub>Me</sub>	150(1)	N-C <sub>Acyl</sub> -O	122.1(7)
C <sub>Acyl</sub> -O	125(1)	N-C <sub>Acyl</sub> -C <sub>Me</sub>	119.4(8)
Ru-O	212.3(5)	O-C <sub>Acyl</sub> -C <sub>Me</sub>	118.5(7)
		Ru-O-C <sub>Acyl</sub>	114.1(4)

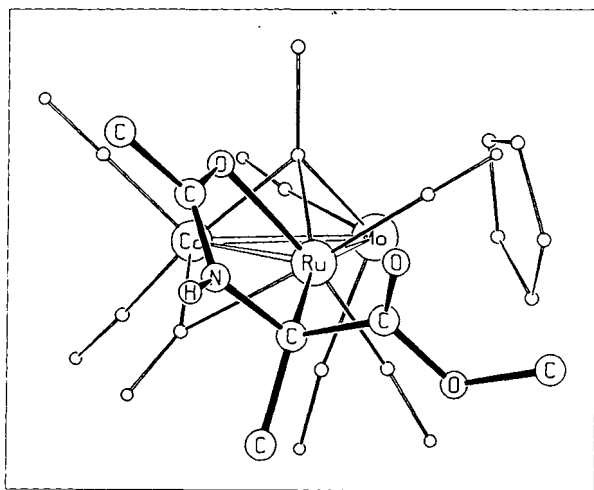


Abb. 1. Schematische Darstellung der Molekülstruktur von **1b**.  
Kleine Kreise: C- und O-Atome

Die Stereochemie im Cluster-Bauteil des Komplexes **1b** entspricht grob der Erwartung und läßt sich am besten mit der im vinylidenverbrückten Cluster ( $\mu_3$ -C=CHtBu)CoRuWCp(CO)<sub>8</sub><sup>13</sup> vergleichen. Es fällt allerdings auf, daß alle drei vom Ruthenium ausgehenden zentralen Bindungen (Ru-Co, Ru-Mo, Ru-C<sub>ap</sub>) über das normale Maß hinaus gedehnt sind. Am deutlichsten wird dies in der Ru-C<sub>ap</sub>-Bindung, die um 20 pm länger als die Mo-C<sub>ap</sub>-Bindung ist. Hierin kommt sterischer Zwang zum Ausdruck, der darin begründet ist, daß von **1a** nach **1b** formal ein Hydrid- und ein Carbonyl-Ligand ersetzt sind durch einen *sec*-Alkoxy- und einen *tert*-Alkyl-Liganden. Dies drückt alle Liganden einschließlich der beiden Metallatome vom Ruthenium weg.

Im Bereich des nur wenig gewellten Metallacyclus können weitgehend normale Bindungsverhältnisse konstatiert werden. Der Ru-C- und der Ru-O-Abstand (223 bzw. 212 pm) entsprechen der Erwartung für  $\sigma$ -Bindungen. Die C-N-C-O-Sequenz im Ring als Aminoacyl-Komponente zeigt nahe bei der Norm<sup>14</sup> liegende Bindungsabstände für C <sub>$\alpha$</sub> -N (147 pm), N-C<sub>Acyl</sub> (129 pm) und C<sub>Acyl</sub>-O (125 pm). Die Bindung des O-Atoms an das Metall ist also nicht als Alkoholat-ähnlich zu beschreiben, denn dies müßte zu einer Verlängerung der C-O- und einer Verkürzung der C-N-Bindung führen.

Eine ähnliche Interpretation ergibt sich aus den Bindungswinkeln im Metallacyclus. Der sehr kleine Winkel am Ruthenium (78°) entspricht dessen angenähert oktaedrischer Koordination. Den Ausgleich dafür schaffen die großen Winkel Ru-O-C, O-C-N und C-N-C (114, 122 und 122°) an den sp<sup>2</sup>-konfigurierten Atomen. Das C <sub>$\alpha$</sub> -Atom ist angenähert tetraedrisch koordiniert mit den größten Abweichungen vom Tetraederwinkel bei Ru-C-N (103°) und Ru-C-C<sub>Me</sub> (119°). Letzteres dürfte wiederum ein Ausdruck der oben erwähnten sterischen Spannung sein.

Mit **1b** verwandte Clusterverbindungen mit chelatisierendem C-N-C-O-Liganden gibt es noch nicht. Am nächsten verwandt mit **1b** sind die von den gleichen Ausgangsclustern abgeleiteten Bernsteinsäurederivate mit M-C-C-C-O-Ring und vollkommen analoger Molekülgeometrie<sup>15</sup>. Auch im Bereich der einkernigen Komplexe ist uns kein Chelatkomplex mit M-C-N-C-O-Ring bekannt, doch gibt es zahlreiche und strukturverwandte Komplexe von Aminosäurederivaten mit dem -NH-CO-Bauteil im Chelatring<sup>16,17</sup>.

### Deuterierungsexperimente

Um die Rolle des Wasserstoffs in der Reaktionsatmosphäre zu klären und um den stereochemischen Verlauf der Insertionsreaktion abzusichern, wurden einige Deuterierungsexperimente vorgenommen. Hierzu wurde zunächst der zu **2a** analoge Deuteriometalcluster **D-2a** aus der entsprechenden anionischen Vorstufe<sup>8,9</sup> durch Ansäuern mit D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hergestellt. Da diese Substanz eine chromatographische Reinigung verlangt, mußte (selbst mit D<sub>2</sub>O-behandeltem Kieselgel) eine Reduzierung des Deuteriumgehaltes in Kauf genommen werden, der schließlich bei ca. 80% lag.

Es ließ sich dann leicht feststellen, daß der Wasserstoff aus dem Gasraum nicht in die Ausgangsverbindung **2a** eingebaut wird: Sowohl **2a** unter D<sub>2</sub> als auch **D-2a** unter H<sub>2</sub> zeigten laut NMR-Kontrolle keine Veränderung. Damit ist ausgeschlossen, daß unter diesen Bedingungen die reversible, unter H<sub>2</sub>-Abspaltung verlaufende Alkyldin-Vinyliden-Umwandlung des Clusters<sup>12</sup> eintritt. Auch die Insertion des Enamids in **2a** zu **2b** lief unter D<sub>2</sub>-Atmosphäre oder in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> als Lösungsmittel ohne Inkorporation von Deuterium ab. Und schließlich verlief auch die unten beschriebene Wiederabspaltung des Enamids aus **2b** mit CO/D<sub>2</sub> genauso wie mit CO/H<sub>2</sub>, womit eine Beteiligung des gasförmigen Wasserstoffs an allen beobachteten Reaktionsschritten ausgeschlossen ist. Es bleibt als Funktion des Wasserstoffs damit

nur die erwähnte intermediäre Besetzung der vom eliminierten CO-Liganden freigemachten Koordinationsstelle.

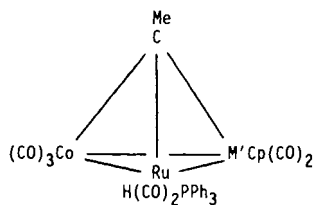
Wurde der Cluster **D-2a** der Insertion des Enamids unterworfen, so zeigten die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale des entstehenden Produkts **D-2b**, daß alles Deuterium in der Methylgruppe am  $\alpha$ -C-Atom des Metallacyclus landet. Gemäß der 80%-Anreicherung in **D-2a** beträgt die relative Signalintensität dieser Methylgruppe in **D-2b** dann 2.2 (statt maximal 3.0). Die Bildung der Cluster **1b–5b** ist damit eine saubere  $\beta$ -Insertion des olefinischen Substrats in die Metall-Wasserstoff-Funktion.

### Abspaltung des Substrats

Die ursprüngliche Absicht war, mit den hier beschriebenen Cluster-Enamid-Reaktionen die katalytische Hydrierung des Substrats zu erreichen. Da mit mittleren  $\text{H}_2$ -Drücken nur die Bildung der Insertionsprodukte **1b–5b** eintrat, wurde versucht, mit gesteigertem  $\text{H}_2$ -Druck eine Weiterreaktion zu erzielen. Dies blieb ohne Erfolg. Die Insertionsprodukte waren unterhalb ihrer Zersetzungstemperaturen unempfindlich gegen 200 bar  $\text{H}_2$ .

Wurde dem Reaktionsgas dagegen CO zugemischt, dann war neben partieller Zersetzung die einzige beobachtete Reaktion die Rückbildung der Ausgangsverbindungen. Mit reinem CO reichten zur Zerlegung von **2b** schon 2 bar und  $40^\circ\text{C}$ . Die im Vergleich zu ihren Ru-Analoga etwas inerten Os-haltigen Cluster verlangten ca.  $20^\circ$  höhere Temperaturen und ca. 10 bar CO im Reaktionsgas zur Zerlegung in ihre Komponenten. Auch bei diesen Reaktionen war  $\text{H}_2$  in der Gasmischung vorteilhaft zur Verringerung von Nebenreaktionen. Höhere CO-Drücke ( $>20$  bar) führten wie üblich zum Zerfall der Cluster in einfachere Metall-Carbonyl-Komplexe.

Schließlich wurde noch die hydrierende Abspaltung des Substrats mit Triphenylphosphan in Gegenwart von Wasserstoff versucht. Doch auch hierbei wurde aus **1b** und **2b** nur das unveränderte Enamid freigesetzt, während sich in Form der bekannten Komplexe **1c** und **2c**<sup>9)</sup> die Phosphanderivate der Ausgangscluster bildeten. Der erwartete katalytische Zyklus der Hydrierung des Enamids ist damit auf diesen Clustern offensichtlich nach dem ersten Schritt blockiert.



1c:  $\text{M}' = \text{Mo}$ , 2c:  $\text{M}' = \text{W}$

### Versuche zur Antipodentrennung

Die oben erwähnten Trennversuche und die NMR-Experimente mit dem optisch aktiven Shift-Reagenz hatten gezeigt, daß die diastereospezifisch gebildeten Produkte **1b–5b** nur zwei der vier möglichen Stereoisomeren in Form eines Enantiomerenpaares enthalten. Um weitere stereoche-

mische Untersuchungen zu ermöglichen, wurde versucht, diese Enantiomeren für den Fall von **1b** und **2b** zu trennen. Es gelang mit der von uns beschriebenen<sup>7)</sup> 1-m-Mitteldruck-Chromatographie-Säule mit Triacetylcellulose. Durch entsprechendes Schneiden der Fraktionen konnten jeweils ca. 25% des eingesetzten Materials als stark (+)- bzw. (-)-drehende Substanz aufgefangen werden, wobei wie üblich die Kopf-Fraktion eine höhere optische Reinheit zeigt als die Schwanz-Fraktion. Tab. 4 gibt die gemessenen Drehwerte wieder. Die Vorzeichen-Zuordnung der Enantiomeren von **1b** und **2b** bezieht sich auf die Wellenlänge 436 nm, bei der die höchsten Drehungen auftreten. Der ungefähr spiegelbildliche Verlauf der Drehwerte für die (+)- bzw. (-)-Fraktionen unterstreicht noch einmal, daß Enantiomere und nicht Diastereomere vorliegen.

Tab. 4. Molare optische Drehwerte [ $[\Phi] \cdot 10^{-2}$  in Grad] der angereicherten Enantiomeren (in Benzol)

	436 nm	546 nm	578 nm	589 nm
(+)- <b>1b</b>	+64	-48	-30	-24
(-)- <b>1b</b>	-39	+30	+20	+16
(+)- <b>2b</b>	+283	-205	-95	-47
(-)- <b>2b</b>	-148	+92	+36	+29

Nach erfolgter Trennung wurde versucht, die beschriebenen Abspaltungsreaktionen des Enamids dazu zu nutzen, die Ausgangscluster **1a** bzw. **2a** in optisch aktiver Form in die Hand zu bekommen, was auf andere Weise nicht gelungen war<sup>8)</sup>. Doch sowohl bei der Abspaltung mit CO als auch bei der mit  $\text{PPh}_3$  trat das häufig von uns beobachtete Phänomen der Cluster-Racemisierung unter dem Einfluß von Donorliganden<sup>5)</sup> ein. Der Drehwert (in den Einheiten von Tab. 4) sank so nach der Isolierung von **2a** aus (+)-**2b** und CO auf  $-16$  bei 436 nm, nach der Isolierung von **2c** aus (-)-**2b** und  $\text{PPh}_3$  auf  $+38$  bei 436 nm. Die Ausbeutung der diastereospezifischen Bildung der Enamid-Insertionsprodukte ist damit bisher nicht möglich gewesen, und es müssen noch andere Wege gefunden werden, um ihre chirale Information weiterzuverarbeiten.

### Diskussion

Obwohl die anwendungsorientierte Zielsetzung dieser Untersuchungen nicht verwirklicht werden konnte, liefern die erhaltenen Ergebnisse einige allgemein wertvolle Informationen. Deren wichtigste ist sicher die Stabilität der entstehenden  $\sigma$ -Alkyl-Metallkomplexe und die Variationsbreite der Reaktion bezüglich der Ausgangscluster. Obwohl die Hydrometallierung von Olefinen mit Ru-H-Komplexen nicht ungewöhnlich ist und obwohl es Metallacyklen mit Metall- $\sigma$ -Alkyl-Bindung<sup>18)</sup> und Cluster-gebundene  $\sigma$ -Alkyl-Liganden<sup>19)</sup> gibt, erreichen sie nicht die Inertheit der Komplexe **1b–5b**. Der Grund dafür dürfte in der vorteilhaften Bindungssituation des Ru-C-N-C-O-Fünfrings liegen. Die bevorzugte Bildung metallacyclischer Fünfringe einschließlich der des Rutheniums ist bekannt<sup>20)</sup>. Im vorliegenden Fall ist sie so hoch, daß sie eine Weiterreaktion des

Substrats, z. B. in Form der katalytischen Hydrierung, unterbindet.

Die Stereochemie der Insertionsreaktion ist in mehrfacher Hinsicht ungewöhnlich. Während die Chemoselektivität (Addition an C=C und nicht C=O) für Übergangsmetallhydride normal ist, ist es die Regioselektivität (Bindung des Metalls an das tertiäre C-Atom) nicht. Normalerweise verlaufen Hydrometallierungen mit Anti-Markownikow-Stereochemie, und *tert*-Alkyl-Metallkomplexe sind sehr instabil, so daß sie z. B. bei Katalysestudien nur aus Tieftemperatur-NMR-Studien erschlossen werden konnten<sup>21</sup>. Im vorliegenden Fall müßte das die Bindung der CH<sub>2</sub>-Gruppe des Enamids an das Metall zur Folge haben, wobei ein metallacyclischer Sechsring entstehen würde. Die Triebkraft zur Bildung des Fünfrings kontrolliert damit auch die Regioselektivität der Reaktion.

Überraschend war auch die Diastereospezifität der Reaktion, speziell nachdem die Molekülstruktur von **1b** bekannt war. Denn die Lage der beiden Substituenten am  $\alpha$ -Atom, die die Diastereospezifität ausmachen (Me und CO<sub>2</sub>Me), hätte sich mit einfachen Überlegungen zum Reaktionsverlauf oder mit einer Analyse der sterischen Hinderung im Produkt nicht vorhersagen lassen. Wie die Molekülstruktur zeigt (s. o.), herrscht sterische Spannung in der Ligandensphäre des Clusters **1b**, so auch im Bereich des tertiären C-Atoms. Ob diese auf der Seite der Methylgruppe oder des Estersubstituenten größer ist, tritt nicht klar zutage. Möglicherweise wirken ein sterischer und ein polarer Effekt in die gleiche Richtung. Denn das Molekül scheint bezüglich der Ebene des Metallacyclus eine polare Seite (auf der sich die CO<sub>2</sub>Me- und die MoCp-Gruppierung befinden) und eine unpolare Seite zu haben.

Mit der Diastereospezifität der Insertionsreaktion ist ein wesentlicher Aspekt der Chemie chiraler Cluster unter Beweis gestellt, nämlich die Übertragung chiraler Information auf organische Substrate. Obwohl die Ausgangscluster **1a–5a** noch nicht in optisch aktiver Form erhältlich sind, darf unterstellt werden, daß damit die Enamid-Insertionen enantiospezifisch verlaufen würden. In Form der Verbindungen **1b–5b** ist damit unseres Wissens zum ersten Mal eine zentrale Zwischenstufe enantioselektiver katalytischer Hydrierungen vollständig charakterisiert worden. Der Metall- $\sigma$ -Alkyl-Molekülteil in **1b–5b** ist ein Modell für den „ $\sigma$ -Komplex“, in dem das in die M–H-Funktion insertierte Olefin schon die Geometrie des chiralen organischen Endprodukts angenommen hat<sup>22</sup>. Die Unproduktivität der Enamid-Reaktionen für katalytische Zwecke führt damit zum Erkenntnisgewinn bezüglich des Verlaufs katalytischer Reaktionen.

Bezüglich der eingesetzten olefinischen Substrate schien die hier beschriebene Reaktion sehr begrenzt zu sein. Über unser Bemühen, hier wie bei den eingesetzten Clustern die Variationsbreite zu erhöhen, berichtet die folgende Arbeit<sup>15</sup>.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der chemischen Industrie* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Wir danken der *NATO* für die Möglichkeit zu Informationsbesuchen bei Prof. J. R. Shapley sowie den Herren W. Deck und B. Oswald für NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken und die benutzten Rechenprogramme waren wie beschrieben<sup>23</sup>. Die Ausgangsverbindungen wurden nach den genannten Literaturstellen dargestellt.

*Umsetzungen mit 2-Acetamidoacrylsäure-methylester* (Details siehe Tab. 5): Eine Lösung des Ausgangsclusters und der äquimolaren Menge 2-Acetamidoacrylsäure-methylester in der angegebenen Menge Benzol wurde bei der angegebenen Temperatur gerührt, wobei kontinuierlich Wasserstoff bzw. Deuterium durch die Lösung geleitet wurde (in dem dem Reaktionsgefäß vorgeschalteten Blasen-zähler ungefähr eine Blase pro Sekunde). Nachdem auf dem Dünnschichtchromatogramm kein Edukt mehr zu erkennen war, wurde die Lösung filtriert und mit der doppelten Menge *n*-Pentan überschichtet. Dabei fielen die angegebenen Produkte meist in analysenreiner Form aus. In wenigen Fällen war eine zweite derartige Umkristallisation nötig. Die neuen Verbindungen sind in Tab. 6 charakterisiert.

Tab. 5. Umsetzungen von **1a–5a** mit 2-Acetamidoacrylsäure-methylester

	Ausgangscluster [mg]	Acrylsäureest. [mmol]	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> [mg]	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> [mmol]	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> [ml]	Reakt.-zeit	Reakt.-temp.	Gas-atm.	Produkt	[mg]	%
1a	190	0.33	46	0.32	10	4h	40°C	H <sub>2</sub>	1b	170	77%
2a	560	0.85	117	0.82	30	6h	45°C	H <sub>2</sub>	2b	547	86%
2a	113	0.17	26	0.18	10	6h	45°C	N <sub>2</sub>	2b	46	35%
2a	68	0.10	15	0.10	5	6h	45°C	D <sub>2</sub>	2b	48	62%
3a	394	0.54	78	0.54	20	24h	45°C	H <sub>2</sub>	3b	244	54%
D-2a	39	0.06	9	0.06	5	6h	45°C	H <sub>2</sub>	D-2b	21	53%
4a	78	0.12	17	0.12	5	3d	55°C	H <sub>2</sub>	4b	51	55%
5a	100	0.13	19	0.13	6	3d	55°C	H <sub>2</sub>	5b	57	51%

Tab. 6. Charakterisierung der neuen Komplexe

Komplex	Farbe (fest)	Schmp. [°C]	Summenformel Molmasse	Analyse			
				C	H	N	
1b	rot	124 Zers.	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> CoMoNO <sub>10</sub> Ru 688.3	Ber.	34.90	2.64	2.04
				Gef.	35.24	2.62	2.13
				Molmasse 691 (EI-MS, bez. <sup>98</sup> Mo, <sup>102</sup> Ru)			
2b	rot	144	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> CoNO <sub>10</sub> RuW 776.2	Ber.	30.95	2.34	1.80
				Gef.	31.40	2.61	2.17
3b	rot	152	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> CoNO <sub>10</sub> RuW 838.3	Ber.	35.82	2.40	1.67
				Gef.	35.76	2.19	1.62
4b	rot- orange	185	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> CoMoNO <sub>10</sub> Os 777.4	Ber.	30.90	2.33	1.80
				Gef.	31.05	2.60	1.67
5b	rot- orange	179	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> CoNO <sub>10</sub> OsW 865.3	Ber.	27.76	2.10	1.62
				Gef.	27.83	2.53	1.57

*Darstellung von D-2a:* Zu einer Lösung von 30 mg (0.045 mmol) **2a** in 15 ml THF bei 0°C wurden unter Argon 7 mg (0.05 mmol) DBU gegeben. Die Deprotonierung wurde dünn-schichtchromatographisch kontrolliert und war nach 2 h abgeschlossen. Danach wurden 0.5 ml einer 10proz. D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung in D<sub>2</sub>O zugegeben, und 1 h wurde gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der orangefarbene Feststoff in 3 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgelöst und die Lösung über Kieselgel filtriert, das zuvor zweimal mit 7 ml D<sub>2</sub>O versetzt und anschließend i. Vak. getrocknet worden war. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 26 mg (87%) **D-2a** in Form eines orangefarbenen Pulvers. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

zeigte, daß der Hydridligand zu 80% durch Deuterium ersetzt worden war.

Die Umsetzungen von **2a** unter  $D_2$  und von **D-2a** unter  $H_2$  sind in Tab. 5 mit erfaßt. Zur Feststellung eines Deuteriumeinbaus in **2a** wurden folgende Kontrollexperimente unternommen:

a) Eine Lösung von 28 mg (0.04 mmol) **2a** in 1 ml  $C_6D_6$  wurde 7 h unter  $D_2$ -Atmosphäre bei  $45^\circ C$  gerührt. Anschließend wurde filtriert und ein  $^1H$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Dabei zeigte das Intensitätsverhältnis der Signale, daß kein Deuterium in den Cluster eingebaut worden war.

b) Eine Lösung von 24 mg (0.04 mmol) **2a** in 3 ml  $C_6D_6$  wurde im Autoklaven unter 20 bar  $D_2$  5 h auf  $40^\circ C$  erwärmt. Danach wurde die Lösung filtriert und mit Hilfe der  $^1H$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Auch hier konnte keinerlei Deuteriumeinbau festgestellt werden.

Die Cluster-Spaltungsreaktionen unter  $CO/D_2$  sind in Tab. 6 mit erfaßt.

*Abspaltung des Substrats mit CO* (Details siehe Tab. 7): Eine Lösung des jeweiligen Produktclusters in 3 ml  $C_6H_6$  bzw.  $C_6D_6$  wurde zusammen mit dem angegebenen Gasgemisch in einem 50-ml-Autoklaven erhitzt. Anschließend wurde die Lösung filtriert und durch NMR- und IR-Analyse ihre Zusammensetzung festgestellt.

Tab. 7. Spaltung der Cluster-Acetamidoacrylsäureester-Addukte

Clusteraddukt	Gasmisch		Reakt.-		Produkte
[mg]	[mmol]		zeit	temp.	
1b	26	0.04	2 bar $CO / 50$ bar $H_2$	5h $40^\circ C$	1a, Enamid
1b	25	0.04	2 bar $CO / 18$ bar $D_2$	5h $40^\circ C$	1a, Enamid
2b	27	0.03	2 bar $CO / 20$ bar $H_2$	5h $40^\circ C$	2a, Enamid
2b	32	0.04	2 bar $CO / 20$ bar $H_2$	5h $50^\circ C$	2a, Enamid
2b	24	0.03	2 bar $CO / 20$ bar $H_2$	4h $60^\circ C$	wenig 2a, Enamid, 6, 7 <sup>a)</sup>
2b	34	0.04	2 bar $CO / 18$ bar $D_2$	5h $50^\circ C$	2a, Enamid
2b	29	0.04	30 bar $H_2$	5h $40^\circ C$	2b
2b	27	0.03	30 bar $H_2$	5h $60^\circ C$	Enamid, 6, 7 <sup>a)</sup>
2b	27	0.03	2 bar $CO$	5h $40^\circ C$	2a, Enamid
(+)-2b	22	0.03	2 bar $CO$	5h $40^\circ C$	2a <sup>b)</sup> Enamid
4b	31	0.04	10 bar $CO / 30$ bar $H_2$	15h $55^\circ C$	wenig 4b, 4a, Enamid
5b	34	0.04	10 bar $CO / 30$ bar $H_2$	15h $55^\circ C$	wenig 5b, 5a, Enamid

a) 6:  $MeCCO_2WCp(CO)_8$ , 7:  $Ru_3(CO)_{12}$ . — b) Weitgehend racemisiert.

#### Abspaltung des Substrats mit $PPh_3$

a) Eine Lösung von 37 mg (0.051 mmol) **2b** in 5 ml  $C_6D_6$  wurde mit 12 mg (0.05 mmol)  $PPh_3$  versetzt und bei  $40^\circ C$  unter  $H_2$ -Atmosphäre 5 h gerührt. Dann wurde filtriert. Ein  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigte, daß ungefähr 60% **2c** entstanden waren, und daß das Enamid und nicht seine hydrierte Form abgespalten worden war.

b) 43 mg (0.07 mmol) **1b** und 16.4 mg (0.06 mmol)  $PPh_3$  wurden in 4 ml  $C_6D_6$  gelöst. Die Lösung wurde in einem 50-ml-Autoklaven unter 20 bar  $H_2$  5 h auf  $40^\circ C$  erhitzt. Anschließend wurde die Lösung filtriert und ein  $^1H$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Neben den Signalen von **1c** und dem Enamid wurden keine weiteren beobachtet. Daraufhin wurde die Probe über 2 cm Kieselgel filtriert und danach das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Umkristallisieren aus Hexan/Benzol (2:1) ergab 44 mg (90%) **1c**.

c) Eine Lösung von 13.0 mg (0.017 mmol) (–)-**2b** und 4.4 mg (0.017 mmol)  $PPh_3$  in 3 ml Benzol wurde 7 h unter 20 bar  $H_2$  im Autoklaven auf  $40^\circ C$  erhitzt. Anschließend wurde die Lösung über Kieselgel filtriert und i. Vak. das Lösungsmittel entfernt. Die er-

haltenen 13.2 mg (93%) **2c** in Form eines Pulvers wurden getrocknet (5 h Hochvakuum), anschließend wurde der molare opt. Drehwert gemessen.

#### Enantiomerenanreicherungen

a) 100 mg (0.15 mmol) **1b** wurden in 10 ml des Elutionsmittels EtOH/ $H_2O$  (95:5) gelöst und einer Mitteldruckchromatographie über eine 1 m lange Säule mit Cellulosetriacetat unterworfen. Es fand eine deutliche Verbreiterung der aufgetragenen Bande auf der Säule statt. Diese wurde in drei Portionen aufgefangen, von denen die erste und letzte polarimetrisch untersucht wurden.

1. Fraktion: 24 mg (+)-**1b** (angereichert).
2. Fraktion: 57 mg **1b** (racemisch).
3. Fraktion: 19 mg (–)-**1b** (angereichert).

b) Eine Lösung von 160 mg (0.24 mmol) **2b** in 80 ml EtOH/ $H_2O$  (95:5) wurde in 10 Portionen zu 8 ml einer Mitteldruckchroma-

Tab. 8. Atomparameter für **1b**

ATOM	X	Y	Z	Ueq
Ru	0.3299(1)	0.0468(1)	0.1173(0)	0.0342(3)
Mo	0.1856(1)	0.1266(1)	0.1884(0)	0.0447(4)
Co	0.3962(1)	-0.0659(1)	0.1854(0)	0.0430(6)
N	0.5102(6)	-0.0607(9)	0.0589(2)	0.055(4)
O1	0.5430(5)	0.0754(6)	0.1114(1)	0.048(3)
O2	0.3778(7)	0.1531(8)	0.0161(2)	0.076(4)
O3	0.1723(6)	0.0582(9)	0.0295(2)	0.080(4)
O10	0.2717(7)	0.3758(7)	0.0867(2)	0.075(4)
O11	0.0386(5)	-0.0496(8)	0.1055(2)	0.071(4)
O12	0.0588(7)	-0.2119(8)	0.1922(2)	0.084(5)
O13	0.3039(9)	0.073(1)	0.2689(2)	0.116(6)
O14	0.3469(8)	-0.3410(8)	0.2320(2)	0.097(5)
O15	0.6900(6)	-0.0415(9)	0.1965(2)	0.083(5)
O16	0.3942(7)	-0.3116(7)	0.1311(2)	0.078(4)
C1	0.5884(7)	0.0117(7)	0.0829(2)	0.053(5)
C3	0.3613(7)	-0.0561(9)	0.0611(2)	0.043(4)
C5	0.3101(9)	0.065(1)	0.0332(2)	0.054(5)
C10	0.2944(8)	0.2530(9)	0.0979(2)	0.049(4)
C11	0.1460(7)	-0.0080(9)	0.1136(2)	0.047(4)
C12	0.1130(8)	-0.093(1)	0.1906(2)	0.058(5)
C13	0.266(1)	0.083(1)	0.2390(3)	0.071(6)
C14	0.3634(9)	-0.235(1)	0.2132(2)	0.064(6)
C15	0.5745(8)	-0.050(1)	0.1921(2)	0.057(5)
C16	0.3813(7)	-0.1814(9)	0.1410(2)	0.048(4)
C30	0.3783(7)	0.1532(9)	0.1723(2)	0.044(4)
C20	0.1325(6)	0.3938(8)	0.1771(2)	0.072(3)
C21	0.1135(6)	0.3589(8)	0.2153(2)	0.080(3)
C22	0.0056(6)	0.2479(8)	0.2173(2)	0.084(3)
C23	-0.0421(6)	0.2143(8)	0.1804(2)	0.076(3)
C24	0.0363(6)	0.3045(8)	0.1555(2)	0.073(3)
C46	0.233(2)	0.129(2)	0.3528(3)	0.194(8)
C45	0.2216(9)	0.068(1)	0.3931(2)	0.107(4)
C40	0.0928(9)	0.071(1)	0.4085(2)	0.101(4)
C41	0.0752(9)	0.013(1)	0.4444(2)	0.115(4)
C42	0.1863(9)	-0.048(1)	0.4649(2)	0.147(6)
C43	0.3150(9)	-0.050(1)	0.4495(2)	0.141(5)
C44	0.3326(9)	0.008(1)	0.4136(2)	0.114(4)
C2	0.7383(8)	0.019(2)	0.0768(3)	0.082(7)
C4	0.3028(9)	-0.219(1)	0.0523(3)	0.064(6)
C6	0.107(1)	0.180(2)	0.0079(3)	0.106(9)
C31	0.4799(9)	0.2868(9)	0.1754(3)	0.058(5)

tographie über eine 1 m lange Säule mit Cellulosetriacetat unterworfen. Die breite Bande wurde in drei Fraktionen aufgefangen, die jeweils erste und dritte Fraktion der 10 Chromatographien vereinigt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das so erhaltene orangefarbene Pulver polarimetrisch untersucht.

1. Fraktion: 40 mg (+)-**2b** (angereichert).
2. Fraktion: 60 mg **2b** (racemisch).
3. Fraktion: 60 mg (-)-**2b** (angereichert).

Die Versuche zur Abspaltung des Substrats aus optisch aktivem **2b** sind bei den entsprechenden Experimenten (s. o.) mit erfaßt.

**Strukturanalyse**<sup>24)</sup>: Ein Kristall von **1b** der Größe  $0.52 \times 0.48 \times 0.22$  mm wurde aus Toluol bei 0°C erhalten: Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 981.6(2)$ ,  $b = 847.0(2)$ ,  $c = 3586.8(4)$  pm,  $\beta = 91.77(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 2.911$  nm<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}} = 1.74$ ,  $d_{\text{gef.}} = 1.72$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu = 16.2$  cm<sup>-1</sup>, 2  $\Theta$ -Bereich 2-44°, 3682 Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$ , 308 Variable,  $R = 0.042$ , Restelektronendichten zwischen +0.8 und  $0.7 \cdot 10^{-6}$  pm<sup>-3</sup>. Pro Molekül enthält kristallines **1b** ein Molekül Toluol.

Der Datensatz wurde auf einem Nonius-CAD4-Diffraktometer erhalten und ohne Absorptionskorrektur bearbeitet. Die Struktur wurde mit Direkt- und Fourier-Methoden gelöst und (mit Ausnahme der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Einheit, des Toluol-Moleküls und der Wasserstoffatome) anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden mit fixem C-H-Abstand von 96 pm und mit fixen Temperaturfaktoren von 0.09 in die Rechnungen mit einbezogen. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Ringe wurden als starre Körper behandelt. Tab. 8 gibt die Atomparameter wieder. Eine Abbildung des Moleküls mit der vollständigen Atomnumerierung wurde deponiert<sup>24)</sup>.

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 100993-27-9 / **1b**: 108036-63-1 / (+)-**1b**: 122517-31-7 / (-)-**1b**: 122517-35-5 / **1c**: 122423-51-2 / **2a**: 104780-08-7 / D-**2a**: 122423-50-1 / **2b**: 108036-67-5 / D-**2b**: 122442-67-5 / (+)-**2b**: 122564-41-4 / (-)-**2b**: 122517-36-6 / **2c**: 108036-66-4 / **3a**: 108036-62-0 / **3b**: 108036-64-2 / **4a**: 122423-48-7 / **4b**: 122423-52-3 / **5a**: 122423-49-8 / **5b**: 122423-53-4 / 2-Acetamidoacrylsäure-methylester: 35356-70-8

<sup>1)</sup> L. Marko, A. Vizi-Orosz, in B. C. Gates, L. Guzzi, H. Knözinger (Hrsg.), *Metal Clusters in Catalysis*, S. 89, Elsevier, Amsterdam 1986.

- <sup>2)</sup> E. L. Muetterties, M. J. Krause, *Angew. Chem.* **95** (1983) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 135.
- <sup>3)</sup> B. K. Warren, B. D. Dombek, *J. Catal.* **79** (1983) 334, sowie darin zitierte Arbeiten.
- <sup>4)</sup> Dieser Gedanke wurde erstmalig formuliert von J. R. Norton in M. Tsutsui, R. Ugo (Hrsg.), *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Bd. 1, S. 99, Plenum Press, New York 1977.
- <sup>5)</sup> Eine Zusammenfassung dazu findet sich bei H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- <sup>6)</sup> D. Mani, H. Vahrenkamp, *J. Mol. Cat.* **29** (1985) 305.
- <sup>7)</sup> R. Blumhofer, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **119** (1986) 683.
- <sup>8)</sup> D. Mani, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3639.
- <sup>9)</sup> H. T. Schacht, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2239, voranstehend.
- <sup>10)</sup> D. Mani, H. T. Schacht, A. Powell, H. Vahrenkamp, *Organometallics* **6** (1987) 1360.
- <sup>11)</sup> E. Keller, D. Wolters, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1572.
- <sup>12)</sup> W. Bernhardt, H. T. Schacht, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- <sup>13)</sup> T. Albiez, W. Bernhardt, C. v. Schnering, E. Roland, H. Bantel, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 141.
- <sup>14)</sup> *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Special Publication No. 11, The Chemical Society, London 1958.
- <sup>15)</sup> H. T. Schacht, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2253, nachstehend.
- <sup>16)</sup> H. C. Freeman in G. I. Eichhorn (Hrsg.), *Inorganic Biochemistry*, Bd. 1, S. 121, Elsevier, Amsterdam 1973.
- <sup>17)</sup> S. H. Laurie in *Comprehensive Coordination Chemistry*, (G. Wilkinson, Hrsg.), Bd. 2, S. 739, Pergamon Press, Oxford 1987.
- <sup>18)</sup> K. Hiraki, Y. Sasada, T. Kitamura, *Chem. Lett.* **1980**, 449.
- <sup>19)</sup> J. B. Keister, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1056.
- <sup>20)</sup> Vgl. M. A. Bennett, M. I. Bruce, T. W. Matheson in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 4, S. 691 und 821, Pergamon Press, Oxford 1982.
- <sup>21)</sup> J. M. Brown, P. A. Chaloner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 344.
- <sup>22)</sup> H. B. Kagan in Lit.<sup>20)</sup>, Bd. 8, S. 463; J. Halpern in *Asymmetric Synthesis* (J. D. Morrison, Hrsg.), Bd. 5, S. 41, Academic Press, New York 1985.
- <sup>23)</sup> W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1515.
- <sup>24)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53796, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.