

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, LXVII^[1]Synthese von α -Aminosäuren aus Palladium(II)- und Rhodium(III)-koordinierten Iminen und Oximen von α -Oxocarboxylaten[☆]Roland Krämer^a, Herbert Wanjek^b, Kurt Polborn^c und Wolfgang Beck^{*c}Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster^a,
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 MünsterBASF AG^b,
D-67056 LudwigshafenInstitut für Anorganische Chemie der Universität München^c,
Meiserstraße 1, D-80333 München

Eingegangen am 24. Juni 1993

Key Words: Palladium complexes / Rhodium complexes / α -Amino acids / 2-Iminocarboxylate as ligand / Chiral glycine**Metal Complexes of Biologically Important Ligands, LXVII^[1]. – Synthesis of α -Amino Acids from Palladium(II)- and Rhodium(III)-Coordinated Imines and Oximes of α -Oxocarboxylates**

The bis-chelate complexes Pd[O₂CC(R¹)=NOR²]₂ (**1**) and Pd[O₂CC(R¹)=NR²]₂ (**2**, R² optically active substituent) are synthesized by template condensation of an α -oxocarboxylic acid with a hydroxylamine or amine component, respectively. Similarly, the Rh(III) complexes Cp*Rh(Cl)[O₂CC(R)=N(CHMePh)] (**3a**: R = H, **3b**: R = Me) were obtained from α -oxocarboxylic acids and optically active 1-phenylethylamine. Catalytic hydrogenation of **1** and **2** gives directly the free α -amino acids with, in case of **2**, ee's between 0 and 36%. Nucleophilic attack

by the carbanions of RC(O)CH₂CO₂Et and H₂NCH(CO₂Et)₂ at the imino carbon atom of **3a** leads to the α -amino carboxylate complexes **4** and **5**. – Compounds **4a** and **5** have been characterized by X-ray diffraction. Reaction of **3a** with NaBH₄ or NaBD₄ followed by decomposition of the complex with HCl yields *N*-substituted glycine and *N*-substituted α -deuterio-glycine, respectively. The diastereoselectivity (70:30) of the α -deuteration could be determined by NMR spectroscopy.

Koordinationsverbindungen der Imine und Oxime von α -Oxocarbonsäuren sind als Zwischenstufen metallaktivierter α -Aminosäuresynthesen von Interesse. Eine attraktive und aktuelle Synthese von α -Aminosäuren ist die Addition von C-Nucleophilen an das Imino-C-Atom von α -Iminocarbonsäurederivaten^[2]. Durch Koordination von Metall-Ionen wie Co(III)^[3], Palladium(II)^[4], Ruthenium(II)^[5] und Wolfram^[6] wird das C-Atom der Iminogruppe positiviert und damit einem Angriff von Nucleophilen leichter zugänglich. Sargeson et al. berichteten auch über die Hydrierung von 2-Iminocarboxylat mit NaBH₄ zu Glycinat an Co(III)-Komplexen^[3a,7].

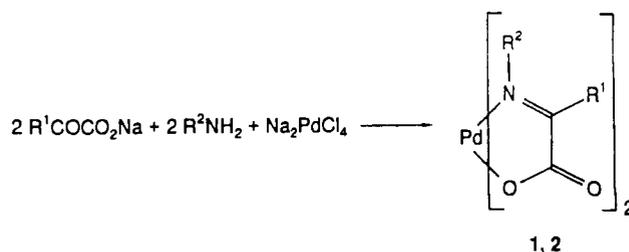
Cyanocobalt(II)-Komplexe sind homogene Katalysatoren für die reduktive Aminierung von α -Oxocarbonsäuren mit Hydroxylamin und Ammoniak^[8], wobei als Zwischenstufen chelatkoordinierte Imino- und (Hydroxyimino)carboxylate auftreten können^[8]. In unserem Arbeitskreis wurden chirale metallorganische Verbindungen Cp(OC)₂MoN(R)=C(R)CO₂ mit 2-Iminocarboxylat erhalten^[9]. Die asymmetrische Hydrierung (mit H₂) von 2-(Hydroxyimino)- und 2-Iminocarbonsäuren mit optisch aktiven Substituenten an Palladium wurde eingehend untersucht^[10].

Aktuell ist die katalytische asymmetrische Hydrierung von Iminen^[11,12]. Im folgenden beschreiben wir die Darstellung von Pd(II)- und Rh(III)-Komplexen mit Hydroxyimin- bzw. Iminen des α -Oxocarboxylat-Ions. Die Liganden

werden durch Hydrierung oder Addition von Nucleophilen in α -Aminosäuren übergeführt.

Ergebnisse und Diskussion**Synthese von Palladium(II)- und Rhodium(III)-Komplexen mit Iminen und Oximen von α -Oxocarboxylaten**

Durch „Template“-Kondensation von α -Ketocarboxylaten mit *O*-substituierten Hydroxylaminen sind die quadra-



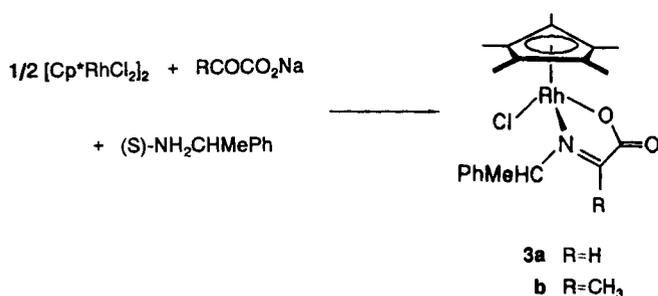
	R ¹	R ²		R ¹	R ²
1 a	CH ₃	OCH ₃	2 a	CH ₃	CHMePh (<i>R</i> und <i>S</i>)
b	CH ₂ Ph	OCH ₃	b	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ (<i>S</i>)
c	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	c	CH ₂ CH ₃	CHMePh (<i>S</i>)
d	CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	d	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ (<i>S</i>)
e	Ph	OCH ₃	e	CH ₂ Ph	CHMePh (<i>R</i> und <i>S</i>)
f	CH ₃	OCH ₂ Ph	f	CH ₂ Ph	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ (<i>S</i>)
			g	CH(CH ₃) ₂	CHMePh (<i>R</i> und <i>S</i>)
			h	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CHMePh (<i>S</i>)

tisch-planaren Bis-chelat-Palladium(II)-Komplexe **1a–f** zugänglich.

Eine Reihe von Bis-chelat-Komplexe von α -(Hydroxyimino)carboxylaten mit anderen zweiwertigen Metall-Ionen wurden von Lampeka, Skopenko et al. beschrieben^[13]. Auf ähnlichem Wege konnten die α -Iminocarboxylat-Komplexe **2a–h**, die eine optisch aktive Aminkomponente enthalten, dargestellt werden.

In den IR-Spektren von **1** und **2** werden $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Banden (ca. 1670 cm^{-1}) und $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden (ca. 1630 cm^{-1}) beobachtet, die typisch für koordinierte Imino- bzw. Carboxylat-Gruppen sind. Auch die NMR-Spektren stehen im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur.

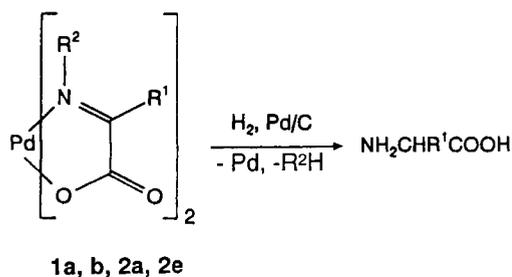
Die Umsetzung des Chloro-verbrückten Komplexes $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ ^[14] mit Glyoxal säure bzw. Brenztraubensäure und (*S*)-Phenylethylamin lieferte die Komplexe **3a–b**.



Cp^*Rh -Komplexe mit α -Aminosäure-Anionen wurden von Oro et al. und von uns synthetisiert^[15]. Die Verbindungen haben „piano stool“-Geometrie mit einem chiralen Metallzentrum, das in Lösung rasch epimerisiert. Wie im Falle der α -Aminocarboxylat-Komplexe^[15] wurde auch für **3a** und **3b** ein Gleichgewicht zwischen den Diastereomeren $S_{\text{C}}S_{\text{Rh}}$ und $S_{\text{C}}R_{\text{Rh}}$ beobachtet. Das Diastereomeren-Verhältnis war ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmbar (ca. 80:20 für **3a**, ca. 66:34 für **3b**). Ein ähnliches Diastereoisomeren-Verhältnis (80:20) wird für den vergleichbaren Molybdän-Halbsandwich-Komplex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}[\text{O}_2\text{CC}(\text{Et})=\text{NCHMePh}]$, dessen chirales Metallzentrum konfigurationsstabil ist, festgestellt^[9]. Die IR-Banden von **3** bei ca. 1660 (Iminogruppe) und ca. 1630 cm^{-1} (Carboxylatgruppe) bestätigen die vorgeschlagene Struktur. Charakteristisch für **3a** ist auch das ¹H-NMR-Signal des $\text{N}=\text{CH}$ -Protons bei $\delta = 7.45$.

Katalytische Hydrierung von **1c–f**, **2a** und **2e**

Die Hydrierung der Komplexe **1c–f** mit einem Palladium/Aktivkohle-Katalysator führt direkt zu den entsprechenden α -Aminosäuren. Dabei wird das zweiwertige Pal-



ladium zum Metall reduziert. Alanin (aus **1a**) und Phenylalanin (aus **1b**) können in sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Auch die Komplexe **2a** und **2e** lassen sich unter Abspaltung der 1-Phenylethylgruppe zu den Aminosäuren (Alanin aus **2a**, Phenylalanin aus **2e**) hydrieren.

Die D-Aminosäure-Anteile wurden nach Derivatisierung gaschromatographisch an einer chiralen Säule bestimmt (Tab. 1).

Tab. 1. Hydrierung der Komplexe **2a** und **2e**

Ausgangskomplex	Temp. [°C]	D-Anteil der Aminosäuren [%]	Enantiomerenüberschuß [%]
2a (S-Enantiomeres)	40	56	12
2a (S-Enantiomeres)	10	34	31
2a (R-Enantiomeres)	10	68	36
2e (S-Enantiomeres)	10	55	10
2e (R-Enantiomeres)	10	50	0

Ähnliche oder bessere optische Ausbeuten wurden bei der Pd(0)-katalysierten Hydrierung von α -Ketocarbonsäuren in Gegenwart chiraler Amine ohne Metall-Ionen erzielt^[10]. Dabei wurde ebenfalls eine Verbesserung des Enantiomerenüberschusses durch Temperaturniedrigung und mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten R^1 festgestellt. Als Zwischenstufe des Katalysezyklus wird ein als (*N,O*)-Chelat an die Metalloberfläche koordiniertes α -Iminocarboxylat formuliert^[10b]. Die Synthese und nachfolgende Hydrierung von **2** kann als metallaktivierte, asymmetrische Transaminierung aufgefaßt werden.

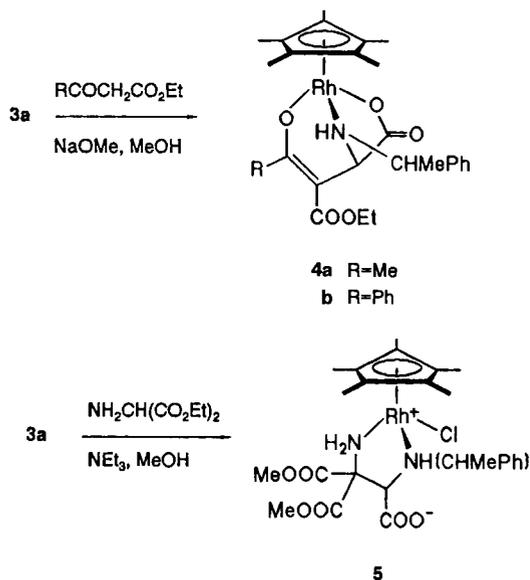
Reaktion von **3a** mit Nucleophilen

Mit den C–H-aciden Verbindungen Acetessigester, Benzoylessigester und Aminomalonsäure-diethylester reagiert **3a** unter basischen Bedingungen zu den α -Aminocarboxylat-Komplexen **4** und **5**. Dabei wird jeweils eine neue C–C-Bindung geknüpft.

Die nucleophile Addition an das Imino-C-Atom konnte durch die Kristallstrukturbestimmung von **4a** und **5** bewiesen werden. In beiden Verbindungen ist die neu eingeführte Aminosäure-Seitenkette an das Metallatom koordiniert (in **4a** über das Enolat-O-Atom, in **5** über die Aminogruppe).

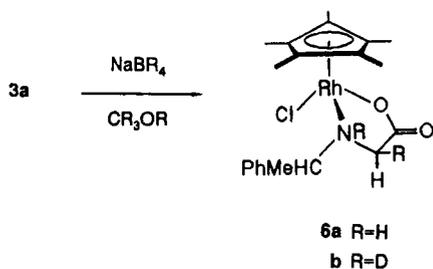
Möglicherweise wird die Reaktion bereits dadurch gefördert, daß sich das Nucleophil zunächst über eine Donorgruppe am Metall verankert und so in räumliche Nähe der Iminogruppe gebracht wird. **4** enthält drei chirale Zentren (C, N, Rh), von denen zwei voneinander abhängig sind (C, Rh). Es sind also vier Diastereoisomere zu erwarten. Im ¹H-NMR-Spektrum von **4a** werden in der Tat vier Signalsätze mit der relativen Intensität 55:34:8:3 gefunden. Auch im Spektrum von **4b** treten mehrere Signalsätze auf. Dagegen ist das ¹H-NMR-Spektrum von **5** unübersichtlich und gibt keinen Aufschluß über die Diastereoisomeren-Verteilung. Die Ethylestergruppen des Aminomalonsäure-diesters sind durch eine metallaktivierte Esteraustauschreaktion mit dem

Lösungsmittel Methanol in Methylestergruppen umgewandelt worden^[16]. Die Synthese von **4** und **5** zeigt, wie aus Glyoxalsäure, einem chiralen Amin und einem Kohlenstoff-Nucleophil α -Aminosäuren mit ungewöhnlichen Seitenketten diastereoselektiv am Komplex aufgebaut werden können. Die Addition anderer CH-acider Verbindungen (z.B. Cyanid, Acetylaceton) an Co(III)-koordinierte α -Iminocarboxylate wurde schon früher beschrieben^[3].

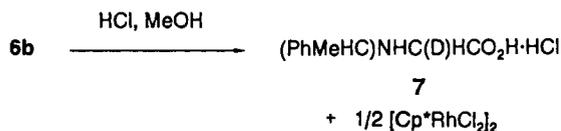


Reaktion von **3a** mit NaBH_4 und NaBD_4

Die α -Iminocarboxylatgruppe in **3a** wird durch NaBH_4 in Methanol zum koordinierten α -Aminocarboxylat reduziert.



Das Reaktionsprodukt **6a** wurde nur IR-spektroskopisch identifiziert; eine $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande ist nicht mehr sichtbar. Mit 0.2 M methanolischer HCl läßt sich das Glycinderivat $(\text{PhMeHC})\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ abspalten und als Hydrochlorid isolieren. Gleichzeitig wird $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ regeneriert.



Die analoge Reaktion von **3a** mit NaBD_4 in Deuteriomethanol führt über den Komplex **6b** zu *N*-substituiertem chiralem Glycin, $(\text{PhMeHC})\text{NHCHD}\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{HCl}$ (**7**). Die Diastereoselektivität der Deuterierung (70:30) kann ^1H -

NMR-spektroskopisch bestimmt werden; die α -H-Atome der beiden Diastereoisomeren unterscheiden sich genügend in ihrer chemischen Verschiebung ($\delta = 3.69/3.56$). Die D^- -Addition an **3a** unter Verwendung von NaBD_4 und CH_3OH als Lösungsmittel ergab nach Abspaltung der Liganden ein Gemisch von $(\text{PhMeHC})\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ und $(\text{PhMeHC})\text{NHCHD}\text{CO}_2\text{H}$ (40:60). Daher erfolgt wahrscheinlich die Addition von Deuterid sowohl an das N- wie das C-Atom der Iminogruppe von **3a**.

Die beschriebene Darstellung von $(\text{PhMeHC})\text{NHCHD}\text{CO}_2\text{H}$ über die Zwischenstufen **3a** und **6b** ist im Prinzip eine metallaktivierte, diastereoselektive Synthese eines *N*-substituierten chiralen Glycins aus Glyoxalsäure, einem chiralen Amin und NaBD_4 . Unsubstituiertes chirales Glycin wäre durch hydrogenolytische Entfernung des 1-Phenylethyl-Substituenten leicht zugänglich.

Andere Beispiele für die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen zur Synthese von „chiralem“ Glycin, das Gegenstand zahlreicher Untersuchungen ist^[17], sind der basenkatalysierte, diastereoselektive H/D-Austausch an Glycinato-Co(III)-Komplexen in D_2O ^[18a] sowie die Photolyse von optisch aktiven Chrom-Carben-Komplexen^[18b].

Kristallstrukturen von **4a** und **5**

Einkristalle der Verbindung **4a** wurden aus Dichlormethan/Hexan gezüchtet. Im Kristall wurde das $S_{\text{C}}S_{\text{C}(\alpha)}S_{\text{N}}S_{\text{Rh}}$ -Diastereoisomere gefunden (Abb. 1). Der α -Aminocarboxylat-Ligand ist dreizählig koordiniert über die Aminogruppe, die Carboxylatgruppe und das Enolat-Sauerstoffatom des deprotonierten β -Ketoester-Substituenten. Die Rh–N- und Rh–O-Bindungslängen entsprechen etwa denen in anderen Cp^*Rh -Komplexen mit α -Aminosäure-Anionen^[15]. Die aufgeweiteten Bindungswinkel C3–C4–C16 (125.1°) und O4–C13–C3 (127.6°) sind offenbar eine Folge sterischer Abstoßung zwischen der C16-Methylgruppe und dem Carbonyl-Sauerstoffatom O4.

Einkristalle von **5** konnten aus Dichlormethan/Hexan erhalten werden. Der untersuchte Kristall enthielt das Stereo-

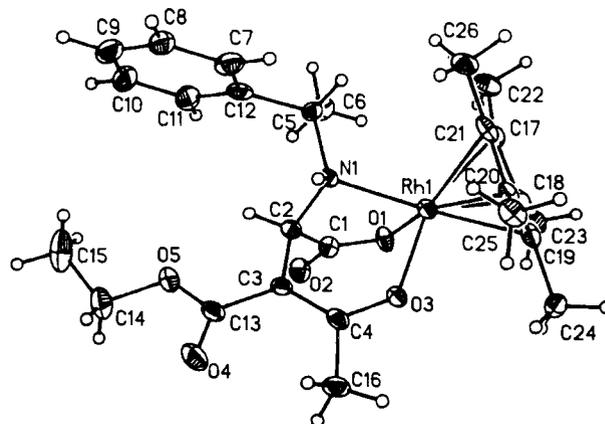


Abb. 1. Struktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Rh–O1 207.1(4), Rh–O3 208.5(4), Rh–N1 211.6(4), O3–C4 130.4(5), C4–C3 137.9(6); O1–Rh–N1 78.5(1), O1–Rh–O3 86.0(1), O3–Rh–N1 85.1(1), Rh–N1–C5 118.9(2), Rh–O3–C4 130.4(3), C3–C4–C16 125.1(4), O4–C13–C3 127.6(4)

isomere $S_C R_{C(O)} R_N R_{Rh}$ (Abb. 2). Als Solvate sind je ein Äquivalent H_2O und CH_2Cl_2 enthalten. Der Aminocarboxylat-Ligand koordiniert nur zweizählig über die beiden Aminogruppen. Die Carboxylatgruppe ist nicht koordiniert, bildet aber Wasserstoffbrücken zu $H-N1$ ($O2-N1$ intramolekular: 266.3 pm) und zu dem H_2O -Solvatmolekül aus ($O1-O7$: 272.6 pm). Der Winkel $Rh1-N1-C8$ (121.3°) weicht deutlich vom Idealwert (109.5°) ab. Sterische Wechselwirkungen zwischen dem 1-Phenylethyl-Substituenten und dem Cp^* -Liganden bleiben dadurch relativ gering.

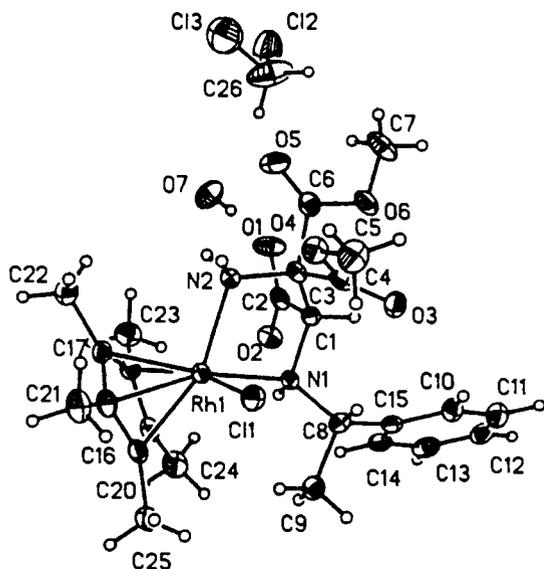


Abb. 2. Molekülstruktur von **5** im Kristall. H_2O (O7) und CH_2Cl_2 (C26, C12, C13) sind Solvate. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Rh–C11 241.6(3), Rh–N1 217.9(5), Rh–N2 214.3(5); C11–Rh–N1 89.7(1), C11–Rh–N2 90.0(1), N1–Rh–N2 80.4(1)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Herrn Professor E. Wünsch, Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried, danken wir für Racemisierungstests, Herrn Dr. R. D. Lampeka danken wir für wertvolle Diskussionen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter N_2 durchgeführt. Kommerziell erhältliches Methanol (puriss., $<0.05\%$ H_2O) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. – IR: Perkin Elmer, Modell 297, 325 und 841, Nicolet ZDX 5. – NMR: Jeol GSX 270, EX 400 und FX 90 Q; Solvens als interner Standard; ^{13}C -Spektren sind protonenentkoppelt. – D-Aminosäure-Anteile wurden nach Überführung in *N*-(Pentafluorpropionyl)aminosäure-propylester an einem Carlo-Erba-Fractovap 4160-Gaschromatographen mit Chirasil-Val-Säule bestimmt. – $[Cp^*RhCl_2]_2$ wurde nach Literaturvorschrift hergestellt^[14].

Darstellung der Komplexe $Pd[O_2CC(R')=NOR^2]_2$ (1a–f): Zu einer wässrigen Lösung von 2.00 mmol Natrium- α -oxocarboxylat gibt man 2.00 mmol des entsprechenden *O*-Alkylhydroxylamin-Derivats (als Hydrochlorid) und 2.00 mmol 1 *N* NaOH (2.00 ml). Man läßt 10–24 h bei Raumtemp. rühren und tropft dann eine wässrige Lösung von 1.00 mmol (294 mg) Na_2PdCl_4 zu. An der Eintropfstelle

wird die braune Palladat-Lösung sofort entfärbt. Nach Beendigung der Zugabe (in einigen Fällen bereits während des Zutropfens) beginnt sich ein gelber Niederschlag abzuscheiden. Nach gründlichem Waschen mit kaltem Wasser wird im Hochvakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird das gelbe Pulver aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Bei der Synthese von **1d** wurde wegen der besseren Löslichkeit das Calciumsalz der Ketocarbonsäure verwendet.

1a: Ausb. 200 mg (59%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1670\text{ cm}^{-1}$ (s, C=N), 1628 (s, C=O). – 1H -NMR (CD_3NO_2): $\delta = 4.02$ (s, 3H, OCH_3), 2.17 (s, 3H, CCH_3). – $C_8H_{12}N_2O_6Pd$ (338.6): ber. C 28.37, H 3.58, N 8.27; gef. C 28.24, H 3.55, N 8.27.

1b: Ausb. 442 mg (90%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1673\text{ cm}^{-1}$ (s, C=N), 1619 (s, C=O). – 1H -NMR (CD_3NO_2): $\delta = 7.33$ (s, 5H, Ph), 3.99 (s, 3H, OCH_3), 3.93 (s, 2H, CH_2). – $C_{20}H_{20}N_2O_6Pd$ (490.8): ber. C 48.94, H 4.12, N 5.71; gef. C 48.77, H 4.04, N 5.46.

1c: Ausb. 190 mg (52%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1679\text{ cm}^{-1}$ (s, C=N), 1622 (sh, C=O). – 1H -NMR (CD_3NO_2): $\delta = 4.02$ (s, 3H, CCH_3), 2.57 (q, 2H, CH_2), 1.14 (t, 3H, CH_2CH_3). – $C_{10}H_{16}N_2O_6Pd$ (366.7): ber. C 32.75, H 4.41, N 7.64; gef. C 32.33, H 4.63, N 7.61.

1d: Ausb. 178 mg (45%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1677\text{ cm}^{-1}$ (s, C=N), 1623 (s, C=O). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.00$ (s, 3H, OCH_3), 3.40 [m, 1H, $CH(CH_3)_2$], 1.25 [d, 6H, $CH(CH_3)_2$]. – $C_{12}H_{20}N_2O_6Pd$ (394.7): ber. C 36.51, H 5.12, N 7.10; gef. C 36.40, H 5.37, N 7.18.

1e: Ausb. 134 mg (29%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1680\text{ cm}^{-1}$ (s, C=N), 1620 (sh, C=O). – 1H -NMR (CD_3NO_2): $\delta = 7.6$ (m, 5H, Ph), 4.08 (s, 3H, CH_3). – $C_{18}H_{16}N_2O_6Pd$ (462.8): ber. C 46.71, H 3.49, N 6.05; gef. C 43.68, H 2.95, N 5.88.

1f: Ausb. 226 mg (47%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1678\text{ cm}^{-1}$ (s, C=N), 1625 (sh, C=O). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.40$ (m, 5H, Ph), 5.30 (s, 2H, CH_2), 2.04 (s, 3H, CH_3). – $C_{20}H_{20}N_2O_6Pd$ (480.8): ber. C 48.94, H 4.12, N 5.71; gef. C 48.39, H 4.29, N 6.11.

Katalytische Hydrierung der Komplexe 1a, b: Eine Suspension von 0.50 mmol des Komplexes in 10 ml Methanol bzw. Wasser wird mit einer Spatelspitze Pd/C-Katalysator versetzt. Bei Raumtemp. wird 20 min ein leichter Wasserstoffstrom durchgeleitet, wobei eine farblose Lösung entsteht, in der sich ein schwarzer Niederschlag absetzt. Mehrmaliges Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. liefert einen farblosen, zum Teil öligen Rückstand, der beim mehrmaligen Digerieren mit Ether/Pentan kristallisiert. Nach Trocknen i.Vak. erhält man die freien α -Aminosäuren (Alanin aus **1a**, Phenylalanin aus **1b**). Die 1H -NMR-Spektren stimmen mit Literaturangaben überein^[19].

Darstellung der Komplexe $Pd[O_2CC(R')=NR^2]_2$ (2a–h): 2.00 mmol des Natriumsalzes der entsprechenden α -Oxocarbonsäure werden mit 2.00 mmol des opt. aktivenamins in 40 ml wasserfreiem Methanol bei Raumtemp. gerührt (Reaktionszeiten: 3 h für **2a**, 20 h für **2c**, 3 d für **2b**, **d** und **g**, 30 d für **2h**). Im Falle der chiralen Komplexe **2a**, **e** und **g** sind spektroskopische und analytische Daten nur für das *S*-Enantiomere angegeben. Zu der klaren Lösung werden 1.00 mmol Na_2PdCl_4 gegeben. Nachdem sich das Palladat aufgelöst hat, wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, wobei eine hellgelbe Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird i.Vak. vollständig entfernt und der zum Teil ölige Rückstand in 10 ml Hexan gerührt, bis er kristallisiert. Der gelbe Niederschlag wird abzentrifugiert, mit Hexan und anschließend mit Wasser mehrmals gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

2a: Ausb. 380 mg (78%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1665\text{ cm}^{-1}$ (s, C=N), 1632 (s, C=O). – 1H -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 7.5$ (m, 5H, Ph), 5.25 (q, 1H, CH), 2.28 (s, 3H, CCH_3), 1.80 (d, 3H, $CHCH_3$). – ^{13}C -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 176.60$ (C=O), 171.50 (C=N), 139.56, 128.57,

127.85, 127.59 (Phenyl-C), 62.43 (CH), 18.21 (CHCH₃), 17.53 (CCH₃). — C₂₂H₂₄N₂O₄Pd (486.9): ber. C 54.27, H 4.98, N 5.76; gef. C 53.69, H 5.30, N 5.81.

2b: Ausb. 355 mg (85%). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1668 cm⁻¹ (s, C=N), 1631 (sh, C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.31 (m, 2H, NCH₂), 2.15 (s, 3H, CCH₃), 2.03–0.82 [m, CH(CH₃)CH₂CH₃]. — C₁₆H₂₈N₂O₄Pd (418.9): ber. C 45.88, H 6.75, N 6.69; gef. C 44.86, H 6.35, N 6.62.

2c: Ausb. 458 mg (89%). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1667 cm⁻¹ (s, C=N), 1630 (s, C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.36 (m, 5H, Ph), 5.13 (q, 1H, CH), 2.54 (q, 2H, CH₂CH₃), 1.77 (d, 3H, CHCH₃), 0.97 (t, 3H, CH₂CH₃). — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 180.39 (C=O), 170.83 (C=N), 139.75, 128.53, 127.75, 127.20 (Phenyl-C), 61.68 (CH), 25.27 (CH₂CH₃), 18.18 (CHCH₃), 10.57 (CH₂CH₃). — C₂₄H₂₈N₂O₄Pd (514.9): ber. C 55.98, H 5.49, N 5.44; gef. C 55.81, H 5.74, N 5.72.

2d: Ausb. 165 mg (37%). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1663 cm⁻¹ (s, C=N), 1632 (s, C=O). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 3.5 (dd, 2H, NCH₂), 2.58 (q, 2H, CCH₂CH₃), 1.5–0.8 [m, CCH₂CH₃ und CH(CH₃)CH₂CH₃]. — C₁₈H₃₂N₂O₄Pd (446.9): ber. C 48.37, H 7.23, N 6.27; gef. C 48.54, H 7.43, N 6.07.

2e: Ausb. 505 mg (79%). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1667 cm⁻¹ (s, C=N), 1628 (s, C=O). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 7.3 (m, 10H, Ph), 5.40 (q, 1H, CH), 4.15 (s, 2H, CH₂), 1.60 (d, 3H, CH₃). — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 176.33 (C=O), 171.65 (C=N), 138.87, 135.10, 129.22, 128.24, 127.75, 127.53, 127.40 (Phenyl-C), 62.33 (CH), 36.78 (CH₂), 17.27 (CH₃). — C₃₄H₃₂N₂O₄Pd (639.1): ber. C 63.89, H 5.06, N 4.38; gef. C 63.45, H 5.41, N 4.32.

2f: Ausb. 388 mg (68%). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1665 cm⁻¹ (s, C=N), 1640 (sh, C=O). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 7.32 (s, 5H, Ph), 4.03 (s, 2H, CH₂Ph), 3.5 (dd, 2H, NCH₂), 1.5–0.8 [m, CH(CH₃)CH₂CH₃]. — C₂₈H₃₆N₂O₄Pd (571.1): ber. C 58.89, H 6.37, N 4.91; gef. C 58.42, H 6.25, N 4.98.

2g: Ausb. 420 mg (78%). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1673 cm⁻¹ (s, C=N), 1620 (m, C=O). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 7.59–7.32 (m, 5H, Ph), 5.35 [q, 1H, CH(CH₃)Ph], 3.20 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 1.80 [d, 3H, CH(CH₃)Ph], 1.22–0.99 [dd, 6H, CH(CH₃)₂]. — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 183.54 (C=O), 169.35 (C=N), 140.09, 128.75, 127.82, 127.07 (Phenyl-C), 61.24 [CH(CH₃)Ph], 31.32 [CH(CH₃)₂], 18.12 [CH(CH₃)Ph], 17.72, 17.42 [CH(CH₃)₂]. — C₂₆H₃₆N₂O₄Pd (543.0): ber. C 57.51, H 5.95, N 5.16; gef. C 57.20, H 6.37, N 5.43.

2h: Ausb. 423 mg (81%). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1664 cm⁻¹ (s, C=N), 1612 (m, C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.34 (m, 5H, Ph), 5.07 [q, 1H, CH(CH₃)Ph], 2.59–2.49 (dd, 2H, CH₂), 1.98 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 1.79 [d, 3H, CH(CH₃)Ph], 0.97–0.86 [dd, 6H, CH(CH₃)₂]. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 178.18 (C=O), 171.71 (C=N), 138.32, 128.37, 127.85, 126.94 (Phenyl-C), 61.78 [CH(CH₃)Ph], 39.97, 28.00 [CH₂ und CH(CH₃)₂], 22.64 [CH(CH₃)₂], 18.31 [CH(CH₃)Ph]. — C₂₈H₃₆N₂O₄Pd (571.1): ber. C 58.89, H 6.37, N 4.91; gef. C 58.53, H 6.78, N 4.91.

Katalytische Hydrierung der Komplexe 2a und 2e: Eine Lösung von 0.50 mmol Komplex in 40 ml wasserfreiem Methanol wird mit einer Spatelspitze Pd/C-Katalysator versetzt. Bei 40 bzw. 10°C wird 4 h ein schwacher Wasserstoffstrom durchgeleitet, wobei die Lösung entfärbt wird. Die Suspension wird mehrmals filtriert, das Lösungsmittel i.Vak. entfernt, der farblose Rückstand mit Ether digeriert und getrocknet. Aus **2a** erhält man Alanin, aus **2e** Phenylalanin. Die ¹H-NMR-Spektren der freien Aminosäuren stimmen gut mit Literaturangaben überein^[19].

Darstellung von Cp*Rh(Cl)[O₂CC(R)=N(CHMePh)] (3a, 3b)

3a: Zu 309 mg (0.50 mmol) [Cp*RhCl₂]₂ und 114 mg (1.00 mmol) Natriumglyoxylat-hydrat gibt man 128 μ l (1.00 mmol) (S) 1-Phenylethylamin und rührt 3 min mit 2 ml Wasser. Dann gibt man 20 ml Methanol zu, rührt die klare, rote Lösung noch 5 min und engt zur Trockne ein. Der Rückstand wird in 5 ml Methanol (puriss.) aufgenommen und das Lösungsmittel erneut vollständig abdestilliert. Nach Lösen in 10 ml Dichlormethan wird der Niederschlag abzentrifugiert und die klare rote Lösung mit viel Hexan überschichtet. Nach 2 Wochen werden rote Kristalle isoliert und kurz i.Vak. getrocknet. Ausb. 396 mg (88%). — IR (Nujol, <600 cm⁻¹, Polyethylen): $\tilde{\nu}$ = 1658 cm⁻¹ (s, C=N), 1634 (s, C=O), 277, 260 (m, RhCl). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 2 Diastereoisomere im Verhältnis 80:20): δ = 7.15–7.5 (m, 6H, Ph und N=CH), 5.32/5.23 [q, J = 7.3/6.8 Hz, 1H, CH(CH₃)Ph], 1.78/1.82 [d, J = 6.8/7.3 Hz, CH(CH₃)Ph], 1.65/1.58 (s, 15H, Cp*). — C₂₀H₂₅ClNO₂Rh (449.8): ber. C 53.41, H 5.60, Cl 7.88, N 3.11; gef. C 53.07, H 5.67, Cl 8.45, N 2.92.

3b: 93 mg (0.15 mmol) [Cp*RhCl₂]₂, 33 mg (0.30 mmol) Natrium-pyruvat und 38 l (0.30 mmol) (S) 1-Phenylethylamin werden in 3 ml Methanol (puriss.) 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in 5 ml Dichlormethan aufgenommen und das zurückbleibende NaCl abzentrifugiert. Die Dichlormethan-Phase wird mit ca. 20 ml Hexan überschichtet. Nach etwa 1 Woche werden hellrote Kristalle isoliert. Ausb. 122 mg (88%). — IR (Nujol, <600 cm⁻¹, Polyethylen): $\tilde{\nu}$ = 1658 cm⁻¹ (s, C=N), 1630 (m, C=O), 265, 260 (m, RhCl). — ¹H-NMR (CDCl₃, 2 Diastereoisomere im Verhältnis ca. 66:34): δ = 7.45–7.20 (m, 5H, Ph), 5.27/5.69 [q, J = 6.8/7.1 Hz, 1H, CH(CH₃)Ph], 2.23/1.92 (s, 3H, CCH₃), 1.97 [d, J = 6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)Ph], 150/167 (s, 15H, Cp*). — C₂₁H₂₇ClNO₂Rh (463.8): ber. C 54.38, H 5.87, N 3.02; gef. C 51.86, H 6.07, N 2.96.

Synthese der Komplexe 4–6 durch Reaktion von 3a mit Nucleophilen

4a: Zu einer Lösung von 45 mg (0.10 mmol) **3a** in 2 ml Methanol (puriss.) gibt man zuerst 19 μ l (0.15 mmol) Acetessigester und dann 0.10 mmol Natriummethanolat (als ca. 1 M methanolische Lösung, frisch titriert). Es wird 3 h gerührt, dann die orangefarbene Lösung zur Trockne eingengt, der Rückstand in 5 ml Dichlormethan aufgenommen und der Niederschlag (NaCl) abzentrifugiert. Die Dichlormethan-Lösung versetzt man mit 20 ml Hexan und engt unter Rühren zur Trockne ein. Der Rückstand wird einige h mit 5 ml Hexan/Ether (1:1) verrührt, die Suspension über Nacht bei –30°C aufbewahrt, das orangefarbene Pulver abzentrifugiert und 5 h bei 60°C getrocknet. Durch Überschichten einer Dichlormethan-Lösung mit Hexan können auch orangefarbene Kristalle erhalten werden. Ausb. (Pulver) 45 mg (82%). — IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹ (w, br., NH), 1669 (s, Ester-C=O), 1631 (s, Carboxylat-C=O), 1621 (s, Enolat-C=C–O). — ¹H-NMR (CD₃OD), vier Diastereoisomere im Verhältnis 55:34:8:3): δ = 7.6–7.2 (m, 5H, Ph), 4.71/4.47/4.40/4.17 [q, J = 7.3 Hz, 1H, CH(CH₃)], 4.59/4.24/4.33 (s, 1H, CHCO₂), 4.0–3.55 (m, 2H, CH₂CH₃), 2.24/2.30/2.33/2.14 [s, 3H, C(O)CH₃], 1.70/1.61/1.8–1.5 [s, 15H, Cp*, teilweise Überlagerung mit CH(CH₃)Ph-Protonen], 1.8–1.5 [CH(CH₃)Ph, Überlagerung mit Cp*-Protonen], 0.97/1.13/0.83/1.07 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃). — ¹³C-NMR (CD₃OD, meist nur Signale für die beiden häufigsten Diastereomeren zu erkennen): δ = 186.15 und 183.64/183.43 und 183.21 (C=C–O und CO₂Rh), 170.38/171.13 (CO₂CH₂CH₃), 141.22, 141.28 (Phenyl-*ipso*-C), 130–129 (Phenyl-C, C=C–O), 94.02/93.85 [d, J_{CRh} = 9.4 Hz/8.9 Hz, C₅(CH₃)₅], 61.89 und 56.65/61.21 und 58.97 [CHCO₂ und CH(CH₃)Ph], 59.61/60.02 (CH₂CH₃), 28.32/28.73 [d, J = 1.6 Hz, C(O)CH₃], 16.23/19.04 [CH(CH₃)Ph], 14.92/14.81

(CH₂CH₃), 8.59/8.61/8.96/9.04 [C₅(CH₃)₅]. — C₂₆H₃₄NO₅Rh (543.5): ber. C 57.46, H 6.31, N 2.58; gef. C 55.77, H 6.28, N 2.60.

4b: Zu 45 mg **3a** in 3 ml Methanol (puriss.) gibt man 19 µl (0.11 mmol) Benzoylessigsäure-ethylester und 0.10 mmol Natriummethanolat (als ca. 1 M methanolische Lösung, frisch titriert). Es wird 5 h gerührt, dann zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in 5 ml Dichlormethan aufgenommen und der Niederschlag (NaCl) abzentrifugiert. Die klare Dichlormethan-Lösung wird auf 2 ml eingengt, unter Rühren mit 40 ml Hexan versetzt und über Nacht bei -30°C aufbewahrt. Die Suspension wird kalt zentrifugiert und das orangefarbene Pulver 5 h bei 60°C getrocknet. Ausb. 30 mg (50%). — IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹ (w, br., NH), 1656 (m, Ester-C=O), 1640 (m, Carboxylat-C=O), 1617 (s, Enolat-C=C-O). — ¹H-NMR (CD₃OD, es sind nur die Signalsätze von zwei Diastereoisomeren aufgeführt, Verhältnis ca. 60:20): δ = 7.6–7.2 (m, Ph), 4.76/4.17 [q, *J* = 7.3 Hz, CH(CH₃)Ph], 4.73/4.04 (s, CHCO₂), 3.8–3.5 (m, CH₂CH₃), 1.70 [s, Cp*, Überlagerung mit CH(CH₃)Ph], 2.0–1.5 [m, CH(CH₃)Ph], 0.72/1.17 (t, *J* = 7.1/6.8 Hz, CH₂CH₃). — C₃₁H₃₆NO₅Rh (605.5): ber. C 61.49, H 5.99, N 2.31; gef. C 58.92, H 6.19, N 2.43.

5: Zu 45 mg **3a** und 23 mg (0.11 mmol) Aminomalonsäure-diethylester-hydrochlorid in 3 ml Methanol (puriss.) gibt man 31 µl (0.22 mmol) Triethylamin und läßt 5 h rühren. Dann versetzt man mit 40 ml Ether und bewahrt 10 d bei -30°C auf. Das auskristallisierte Triethylamin-hydrochlorid wird abzentrifugiert und die gelbe Lösung zur Trockne eingengt. Man löst den Rückstand in 2 ml Dichlormethan und fällt **5** mit viel Hexan als gelbes Pulver aus, das 2 h bei 60°C getrocknet wird. Durch Überschichten einer Dichlormethan-Lösung mit Hexan erhält man eine kleine Menge dunkelgelber Kristalle, die je ein Äquivalent H₂O und CH₂Cl₂ enthalten. Die Solvate können offenbar durch Trocknen nicht vollständig entfernt werden. Ausb. (Pulver) 65%. — IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3528 cm⁻¹ (m, H₂O), 3340 w, br., 3260 sh, 3140 w, br., 2279 m (NH), 1753 (s, Ester-C=O), 1552 (m, Carboxylat-C=O). — C₂₅H₃₄ClN₂O₆Rh · H₂O · 0.15 CH₂Cl₂ (627.7): ber. C 48.13, H 5.83, Cl 7.34, N 4.46; gef. C 47.18, H 5.68, Cl 6.82, N 4.36.

6a: Eine Lösung von 45 mg (0.10 mmol) **3a** in 3 ml Methanol (puriss.) kühlt man unter N₂ auf -78°C und tropft langsam unter Rühren 0.053 mmol NaBH₄ (als 0.5 M Lösung in Ethanol) zu. Zur Vermeidung eines Überdrucks wird anschließend das Reaktionsgefäß evakuiert. Man läßt diesen Versuchsaufbau 4 d stehen und engt dann die inzwischen auf Raumtemp. erwärmte Reaktionslösung zur Trockne ein. Der Rückstand wird in 5 ml Dichlormethan aufgenommen und der zurückbleibende farblose Niederschlag abzentrifugiert. Die Dichlormethan-Lösung wird eingengt und über Nacht mit Ether zu einem orangefarbenen Pulver verrührt. **6a** wurde nur IR-spektroskopisch charakterisiert.

6b wird analog mit NaBD₄ und Deuteriomethanol als Lösungsmittel dargestellt. — IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3190 cm⁻¹ (w, br, NH), 1620 (s, br, C=O).

Abspaltung von [(PhMeHC)NH₂CHXCO₂H]Cl (X = H, D) aus 6a und 6b: Das Rohprodukt **6** (0.10-mmol-Ansatz) wird mit 5 ml 0.2 M methanolischer HCl versetzt, die Mischung 15 min gerührt, auf ca. 1.5 ml eingengt und 2 h bei -78°C aufbewahrt. Man zentrifugiert das ausgefallene [Cp*RhCl₂]₂ ab (ca. 70% Ausb., bezogen auf eingesetztes **3a**) und versetzt die Lösung unter Rühren mit 40 ml Ether/Hexan (1:1). Der Niederschlag wird abzentrifugiert, in 5 ml Chloroform aufgenommen und die Lösung unter Rühren mit 20 ml Ether versetzt. Man zentrifugiert nochmals und trocknet das erhaltene cremefarbene Pulver 2 h bei 60°C. Ausb. 12 mg (56% bezogen auf **3a**). — ¹H-NMR von [(PhMeHC)-

NH₂CH₂CO₂H]Cl (CD₃OD): δ = 7.48 (s, 5H, Ph), 4.47 (q, *J* = 7.0 Hz, 1H, CHCH₃), 3.69 (d, *J* = 16.7 Hz, 1H, CH₂), 3.57 (d, *J* = 16.7 Hz, 1H, CH₂), 1.71 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CHCH₃). Das Spektrum von [(PhMeHC)NH₂CHDCO₂H]Cl unterscheidet sich nur in den Signalen für die CHD-Gruppe: δ = 3.69 (s, br.), 3.56 (s, br.) (Integral-Verhältnis 30:70).

Röntgenstrukturanalysen^[20]: Einzelheiten siehe Tab. 2.

Tab. 2. Daten zu den Röntgenstrukturanalysen^[20]

	4a	5
Summenformel	C ₂₆ H ₃₄ NO ₅ Rh	C ₂₅ H ₃₄ ClN ₂ O ₆ Rh · H ₂ O · CH ₂ Cl ₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	543.5	699.9
Raumgruppe (Nr.)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
a [pm]	1065.3(2)	1063.4(3)
b [pm]	1196.9(3)	1303.4(3)
c [pm]	1984.6(5)	2189.6(5)
V [10 ⁶ pm ³]	2530.4	3034.9
Z	4	4
ρ (ber.) [g·cm ⁻³]	1.43	1.53
μ [Mo-K α] [cm ⁻¹]	6.97	8.62
Diffraktometer	Enraf Nonius CAD	
Meßtemperatur [K]	298	298
2 Θ - Bereich [°]	4-46	4-46
Abtastmodus	ω	ω
Abtastbreite [°]	0.9	1.2
Gemessene Reflexe	3833	4511
Symmetriunabhängige Reflexe	3483	4050
Beobachtete Reflexe mit I > 2 σ (I)	3364	3810
Programm	SHELXTL-PLUS	
Absorptionskorrektur	empirisch	
T _{min} / T _{max} (%)	96.17/99.85	93.47/99.95
Verfeinerte Parameter (Nicht H-Atome)	298	358
H-Atome	geometrisch positioniert mit festem U _{iso}	
R	0.0234 a)	0.0362 b)
R _w	0.0242	0.0263
Extrema der letzten Differenz-Fourier-Synthese [e ^{-10⁻⁶} pm ⁻³]	0.48/-0.63	1.02/-0.98

a) Werte für das Stereoisomere S_CR_{C(α)}R_NR_{Rh}: R = 0.0278, R_w = 0.0250. — b) Werte für das Stereoisomere S_CS_{C(α)}S_NS_{Rh}: R = 0.0394, R_w = 0.0297.

* Herrn Professor Dr. Wolfgang Steglich zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] LXVI. Mitteilung: Th. Pill, W. Beck, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
 [2] J.-C. Fiaud, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1813–1816; **1971**, 1019–1022; D. Ben-Ishai, J. Altman, Z. Bernstein, N. Peled, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 467–473; R. Kober, W. Hammes, W. Steglich, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 213–214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 203; T. Bretschneider, W. Miltz, P. Mün-

- ster, W. Steglich, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5403–5414; Y. Yamamoto, W. Ito, *ibid.* **1988**, *44*, 5415–5423; H. Hiemstra, W. N. Speckamp in *Comprehensive Organic Synthesis* (Ed.: B. M. Trost), Pergamon Press, Oxford, **1991**, Bd. 2, S. 1074–1082, und dort zitierte Literatur; G. Courtois, L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 33–40.
- ^[13] ^[13a] J. M. Harrowfield, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2634–2635; **1979**, *101*, 1514–1520. — ^[13b] B. T. Golding, J. M. Harrowfield, G. B. Robertson, A. M. Sargeson, P. O. Whimp, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3691–3692. — ^[13c] J. Springborg, R. J. Geue, A. M. Sargeson, D. Taylor, M. R. Snow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 647–649; R. J. Geue, J. Springborg, A. M. Sargeson, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **1987**, *41*, 158–172; J. M. Harrowfield, A. M. Sargeson, P. O. Whimp, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1792–1800.
- ^[14] J. Y. Chenard, D. Commereuc, Y. Chauvin, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, C69.
- ^[15] G. C. Martin, J. M. Boncella, *Organomet.* **1989**, *8*, 2968–2970; G. C. Martin, J. M. Boncella, E. J. Wucherer, *ibid.* **1991**, *10*, 2804–2811.
- ^[16] S. G. Feng, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6477–6478.
- ^[17] J. M. Harrowfield, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1514–1520; P. J. Lawson, M. G. McCarthy, A. M. Sargeson, *ibid.* **1982**, *104*, 6710–6716.
- ^[18] M. Murakami, J.-W. Kang, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, *36*, 763–769.
- ^[19] H. J. Meder, W. Petri, W. Beck, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 827–832.
- ^[10] ^[10a] R. G. Hiskey, R. C. Northrop, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4798–4800; K. Harada, K. Matsumoto, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 4467–4470; K. Matsumoto, K. Harada, *ibid.* 4526–4529; K. Harada, T. Iwasaki, T. Okawara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 1901–1902; K. Harada in *Asymmetric Synthesis* (Ed.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, **1985**, Bd. 5, S. 345–383, und dort zitierte Literatur. — ^[10b] K. Harada, K. Matsumoto, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1794–1800; K. Harada, T. Munegumi in *Comprehensive Organic Synthesis* (Ed.: B. M. Trost), Pergamon Press, Oxford, **1991**, Bd. 8, S. 145–149.
- ^[11] J. Bakos, A. Orosz, B. Heil, M. Laghmari, P. Lhoste, D. Sinou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1684–1685; A. G. Becalski, W. R. Cullen, M. D. Fryzuk, B. R. James, G.-J. Kang, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 5002–5008; F. Spindler, B. Pugin, H.-U. Blaser, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 561–562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 558–559.
- ^[12] M. J. Burk, J. E. Fenster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6266–6267; C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *ibid.* **1992**, *114*, 7562–7564; C. Bolm, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 245–246; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 232–233 und dort zitierte Literatur.
- ^[13] V. V. Skopenko, T. Yu. Sliva, Yu. A. Simonov, A. A. Dvorkin, N. D. Mazus, R. D. Lampeka, I. I. Malinovskii, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1990**, *35*, 993–995; R. D. Lampeka, T. Yu. Sliva, V. V. Skopenko, *Ukrain. Khim. Zh.* **1990**, *56*, 1023–1027; R. D. Lampeka, Z. D. Uzakbergenova, V. V. Skopenko, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 409–417; R. D. Lampeka, N. M. Dudarenko, V. V. Skopenko, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- ^[14] J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970–5977; B. L. Booth, R. N. Haszeldine, M. Hill, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1299–1303; W. P. Fehlhammer, W. Herrmann, K. Öfele in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (Ed.: G. Brauer), F. Enke, Stuttgart, **1981**, Bd. 3, S. 1961, 1963.
- ^[15] R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 767–778; D. Carmona, A. Mendoza, F. J. Lahoz, L. A. Oro, M. P. Lamata, E. San Jose, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, C17–C21.
- ^[16] [Cp*RhCl₂]₂ katalysiert Esteraustauschreaktionen an α-Aminosäure-alkylestern in Alkoholen: R. Krämer, Dissertation, Univ. München, **1991**.
- ^[17] Vgl. z.B. R. Fitz, D. Seebach, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5277–5292; K. Ramalingam, P. Nanjappan, D. M. Kalvin, R. W. Woodard, *ibid.* **1988**, *44*, 5597–5604 und dort zitierte Literatur; D. P. G. Hamon, P. Razzino, R. A. Massy-Westropp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 332–333.
- ^[18] ^[18a] B. T. Golding, G. J. Gainsford, A. J. Herlt, A. M. Sargeson, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 523–524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 495; *Tetrahedron* **1976**, *32*, 389–397; Y. N. Belokon, A. S. Melikyan, T. F. Salel'eva, V. I. Bakhmutov, S. V. Vitt, V. M. Belikov, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2327–2335. — ^[18b] L. S. Hegedus, E. Lastra, Y. Narukawa, D. C. Snustad, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2991–2994.
- ^[19] C. J. Pouchert, J. P. Chapbell, *The Aldrich Library of NMR Spectra*, Aldrich Chemical Company Inc., Milwaukee, **1974**.
- ^[20] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57384, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[199/93]