

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden

LVI *. Darstellung, Struktur und Reaktionen von C-Allylglycin-Rhodium- und -Iridium-Komplexen **

Ingo Zahn, Barbara Wagner, Kurt Polborn und Wolfgang Beck *

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, D-8000 München 2 (F.R.G.)

(Eingegangen den 1. Februar 1990)

Abstract

The chloro-bridged complexes $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) and $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ react with C-allylglycine esters to give the $N, \eta^2\text{-C, C}$ -chelate complexes $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{M} - \text{NH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]^+ \text{BF}_4^-$ (**1a,b**) and $\text{OC}(\text{Cl})\text{Rh} - \text{NH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{R}^1)\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^2)=\text{CH}_2$ (**2**), respectively ($\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}$). Regiospecific and stereoselective addition of HCl and $\text{P}(\text{OMe})_3$ to **2** yields via $(\text{MeO})_3\text{P}(\text{Cl})_2\text{Rh} - \text{C}(\text{Me})(\text{R}^2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{R}^1)\text{NH}_2$ (**4**) the chloro-bridged compounds $\{(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})[(\text{MeO})_3\text{P}]\text{Rh} - \text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{R}^2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{R}^1)\text{NH}_2\}_2$ (**5**). Reaction of **5a** with $\text{P}(\text{OMe})_3$ in methanol gives the γ -lactam 4-cis-methyl-5-oxo-2-pyrrolidine carboxylic acid methylester (**6**), $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ and allylglycinate give the N, O -chelate complexes $\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{M} - \text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{COO}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) (**7**). The structures of **1b** and **5b** have been determined by X-ray diffraction.

Zusammenfassung

Die chloroverbrückten Komplexe $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) sowie $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ setzen sich mit C-Allylglycinestern zu den $N, \eta^2\text{-C, C}$ -chelate-Komplexen $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{M} - \text{NH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]^+ \text{BF}_4^-$ (**1a,b**) bzw. $\text{OC}(\text{Cl})\text{Rh} - \text{NH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{R}^1)\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^2)=\text{CH}_2$ (**2**) ($\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}$) um. Die regio- und stereospezifische Addition von HCl und $\text{P}(\text{OMe})_3$ an **2** liefert über $(\text{MeO})_3(\text{Cl})_2\text{Rh} - \text{C}(\text{Me})(\text{R}^2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{R}^1)\text{NH}_2$ (**4**) die chloroverbrückten Verbindungen $\{(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})[(\text{MeO})_3\text{P}]\text{Rh} - \text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{R}^2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{R}^1)\text{NH}_2\}_2$ (**5**). Aus **5a** lässt sich mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ in Methanol das γ -Lactam 4-cis-methyl-5-oxo-2-pyrrolidincarbonsäure-methylester (**6**) abspalten. $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ reagiert mit Al-

* LV. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor F.G.A. Stone zum 65. Geburtstag gewidmet.

lylglycinat zu den *N,O*-Chelat-Komplexe $\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{M}(\overline{\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{COO}})$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) (**7**). Die Strukturen von **1b** und **5b** wurden röntgenographisch gesichert.

In Fortführung unserer Arbeiten über Komplexe des ambidenten Allylglycins [2] werden im folgenden neue Komplexe von Rh^{I} , Rh^{III} und Ir^{III} vorgestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Wie andere natürliche α -Aminosäuren [3,4] spalteten auch *D,L*-Allylglycinester die Chloro-Brücken von $\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{MCl}_2\text{M}(\text{Cl})\text{Cp}^*$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) sowie von $(\text{OC})_2\text{RhCl}_2\text{Rh}(\text{CO})_2$, wobei die *N*, η^2 -*C,C*-Chelat-Komplexe **1** und **2** isoliert wurden.

Mit $\text{Cp}_2^*\text{Ir}_2\text{Cl}_4$ und 3,3-Dimethylallylglycinester erfolgt – wohl aus sterischen Gründen – keine Substitution von Chlorid und es bildet sich der neutrale Komplex **3**, in dem der Aminosäureester nur über die Aminogruppe koordiniert ist (Vergleich and Lit. [6b]).

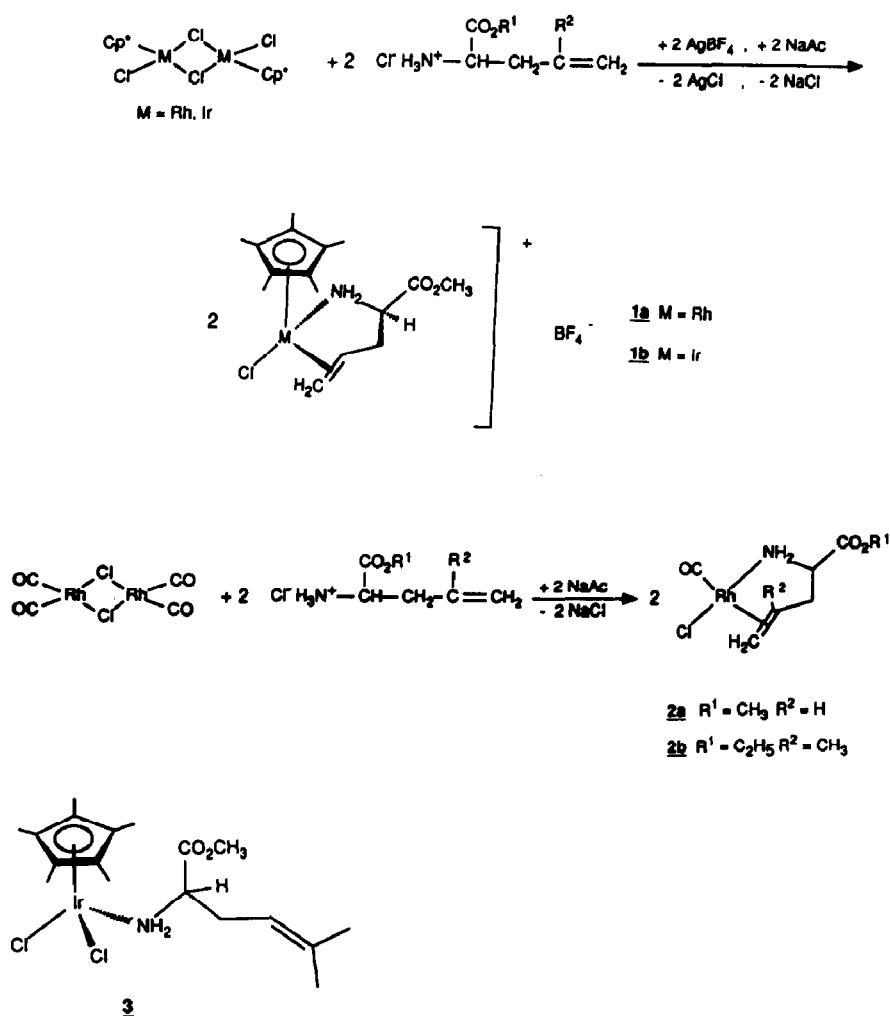


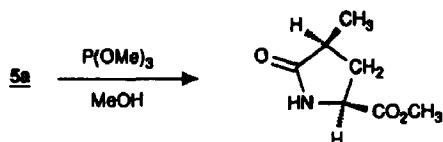
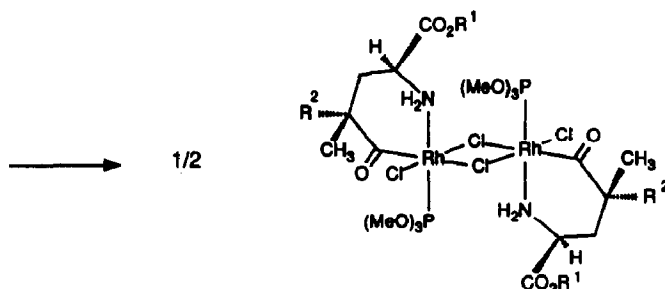
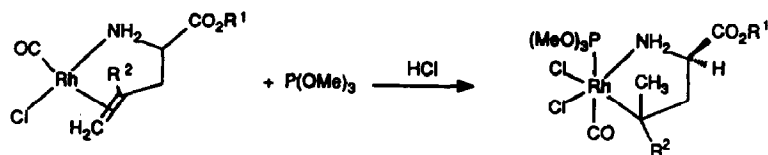
Tabelle 1

Charakteristische IR-Banden (cm^{-1}) der Komplexe 1-5 und 7

Verb.	$\nu(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{M}-\text{Hal})$	$\nu(\text{BF}_4)$	Phase
1a.	3300s 3240m 3160w	1595m	1735ss		1550w	280s	1050br, ss	Nujol/ Hostaflon
1b	3140s 3210s 3280s	1585s	1750ss		1520w	280m	1070s 1030m 1000m, 980m	Nujol/ Hostaflon
2a	3240m 3200w	1570m	1745ss	2010ss	1500w	307w		Nujol/ Hostaflon
2b	3250m 3210m	1580w	1755ss 1745ss	1995ss 2200ss	1510w	290m		Nujol Hostaflon
3	3280s 3200s 3140s	1585s	1735ss		1660w	270m		Nujol/ Hostaflon
4a				2030ss				CH_2Cl_2 / Ether
4b				2035ss				CH_2Cl_2 / Ether
5a			1655ss					CH_2Cl_2 / Nujol/ Hostaflon
5b	3333m 3270w	1580w	1737ss 1690ss 1671ss					Nujol/ Hostaflon
7a	3215m 3260m	1580sh	1625ss			345w		KBr
7b	3200w	1575w	1620ss		1650sh	270w		Nujol/ Hostaflon

Die Komplexe **1a,b** enthalten drei stereogene Zentren (Metallatom, α -C- und =CH-Atome). Daher entstehen **1a** und **1b** als Gemisch von vier Diastereomeren (jeweils als Enantiomerenpaare). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1a** werden zwei Methyl-Cp-Signale bei 1.84 und 1.72 ppm (Intensitätsverhältnis 1/2) gefunden. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **1b** werden für die CH_2 - und α -C-Atome jeweils vier Signale beobachtet. Erwartungsgemäss treten auch die Komplexe **2a** und **b** als zwei Diastereomeren auf (chirale α -C- und γ -C-Atome), die im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum einen doppelten Satz von Signalen erzeugen. Die Koordination der C=C-Doppelbindung in **1** und **2** wird durch die Hochfeld-Verschiebung der NMR-Signale der beiden olefinischen C-Atome gegenüber den freien Liganden sowie durch die C=C-Absorption bei 1510 cm^{-1} im IR-Spektrum (Tab. 1) bewiesen.

Eine Reihe von zu **2** analogen Komplexen wurde vor kurzem von Krafft et al. mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und verschiedenen Homoallylaminen dargestellt [5]. An diese Komplexe liess sich in einer interessanten Reaktion HCl und $\text{P}(\text{OMe})_3$ addieren. Durch regiospezifische Hydrocarboxylierung sind über einen Aminoacylchelate-Rhodium(III)-Komplex γ -Lactame oder γ -Aminobuttersäureester zugänglich [6]. Bereits früher wurde gefunden, dass Allylamine mit CO und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [7a] bzw. Pd^{II} [7b] als Katalysator γ -Lactame liefern. Für β -Lactame sind verschiedene metallorganische Synthesen bekannt [7c], so durch Oxidation von β -Aminoacyl-eisen-Komplexen [7d].



6

Entsprechend setzen sich **2a** und **2b** mit HCl und P(OMe)₃ zu den Rhodium(III)-Komplexen **4** unter Addition des Chlor-Atoms an Rhodium(I) und des H-Atoms an die endständige CH₂-Gruppe um.

Diese Addition kann an der Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Bande von 2020 cm⁻¹ in **2** nach 2030 cm⁻¹ in **4** verfolgt werden. Die monomeren Verbindungen **4** wandeln sich in Lösung langsam – unter Wanderung des γ -C-Atoms an den CO-Liganden – in die chloro-verbrückten Acyl-Komplexe **5** um. Komplex **5b** liess sich isolieren und konnte spektroskopisch (IR-Acylbande bei 1655 cm⁻¹ in Methylenchlorid) sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Der durch analoge Reaktion aus ⁿBu(H)NCH₂CH₂C(Me)=CH₂ erhaltene Komplex [(MeO)₃P](Cl)₂Rh-C(O)C(Me)₂CH₂CH₂N(H)Bu erwies sich dagegen als monomer mit der Koordinationszahl 5 am Rhodium-Atom [6a]. Die Bildung von **5a** kann IR-spektroskopisch nachgewiesen werden; die Verbindung konnte jedoch nicht isoliert werden. Es erfolgt Abspaltung des γ -Lactams **6**, das durch Sublimation aus dem nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Rückstand isoliert wird. Dagegen kann aus **5b** das entsprechende Lactam auch mit einem grossen Überschuss von P(OMe)₃ und Erwärmen (65 °C) in MeOH nicht abgespalten werden. Der wechselseitig positive NOE bei der Einstrahlung der beiden Protonen an C(2) und C(4) beweist die *cis*-Struktur von **6** (Fig. 1).

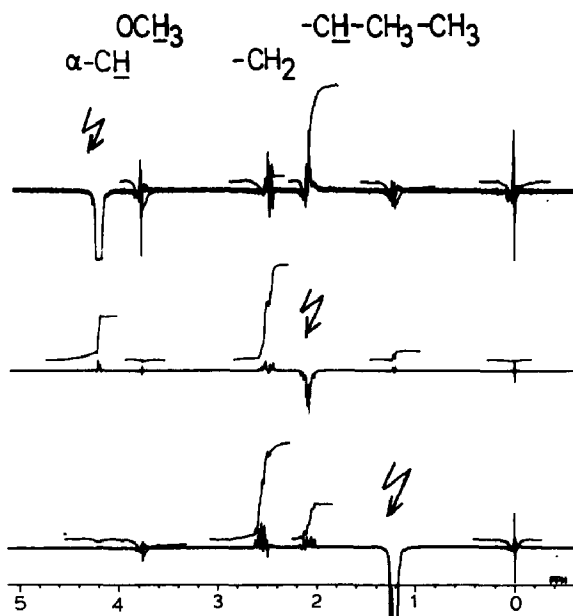
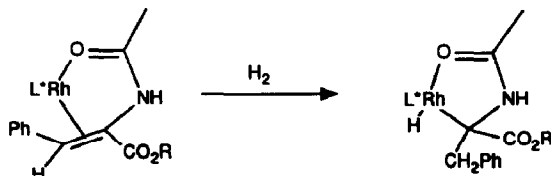


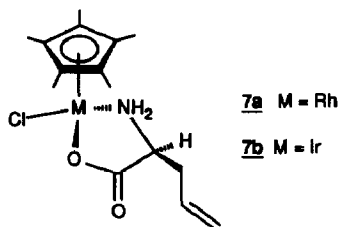
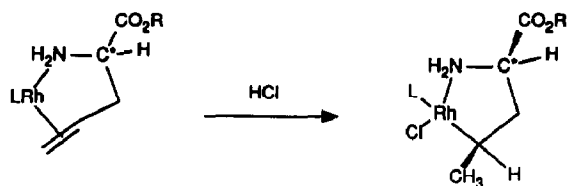
Fig. 1. ^1H -NOE-Spektrum von **6** (in CDCl_3).

Es wurde somit nur eines der beiden möglichen Diastereomeren von **6** (als Enantiomerenpaar $\alpha\text{C}(R)\gamma\text{C}(R)$ und $\alpha(S)\gamma\text{C}(S)$, das *l*-Diastereomer [8]) beobachtet. Die Bildung von einem Diastereoisomeren **6** deuten wir so, dass eines der beiden Diastereomeren von **2a** schneller mit HCl reagiert als das andere und die beiden Diastereomeren ineinander umwandelbar sind. Die beiden Diastereomeren von **2a** unterscheiden sich durch die Orientierung der senkrecht zur Koordinationsebene stehenden $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung. Wie bei planaren Olefin- d^8 -Komplexen (Rh^{I} , Pt^{II}) stets gefunden, liegt diese Anordnung der $\text{C}=\text{C}$ -Gruppe auch in den vergleichbaren Komplexen $\text{N}[(\text{trans-pentenyl})\text{-}n\text{-butylamin}](\text{carbonyl})\text{-rhodium(I)}$ [5] und $\text{Allylglycin}(\text{dichloro})\text{palladium(II)}$ [2] vor. Die CO -Insertion sowie der Ringschluss sollte unter Retention am chiralen, vom Rhodium-Atom zum CO -Liganden wandernden C -Atom des Alkylrestes ablaufen [9].

5-Oxoprolin kommt in der Natur im Gemüse und in Früchten vor [10]. Die HCl -Addition an **2** weist eine interessante Parallele zur H_2 -Addition an Rh^{I} -Komplexen von Acetamido-Zimtsäure [11] (asymmetrische Hydrierung von Dehydro-Aminosäuren) auf:

Die Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh, Ir}$) mit Allylglycinat führt wie mit den Anionen verschiedener α -Aminosäuren [4] zu den *N,O*-Chelat-Komplexen **7**. Sie entstehen als Gemisch der beiden Diastereomeren im Verhältnis 1:1,4 (**7a**) bzw. 1:2 (**7b**). Die Koordination über das Carboxylat-Sauerstoff-Atom ist an der Lage der $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ -Bande bei 1620 cm^{-1} im IR-Spektrum (Tab. 1) zu erkennen.





Struktur von **1b** und **5b** im Kristall

Die Atomkoordinaten sind in Tab. 2 und 3, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in Tab. 4 und 5 wiedergegeben. In **1b** besitzt das Ir-Atom ähnlich wie in

Tabelle 2

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **1b**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}^a
Ir(1)	2617(1)	4685(1)	3308(1)	27(1)
Cl(1)	2899(3)	4939(2)	5117(2)	40(1)
N(1)	4529(9)	3942(5)	3567(7)	33(3)
O(1)	6691(5)	2878(3)	4007(4)	58(2)
O(2)	5159(6)	1880(3)	3677(5)	82(2)
C(11)	4060(7)	3136(3)	3806(4)	39(2)
C(12)	2810(7)	2911(4)	3030(5)	46(2)
C(13)	1586(7)	3528(4)	2970(5)	41(2)
C(14)	941(6)	3838(4)	3825(5)	43(2)
C(15)	5361(7)	2553(3)	3804(5)	45(2)
C(16)	8030(8)	2367(4)	3949(7)	72(3)
C(1)	2302(7)	5017(4)	1709(4)	39(2)
C(2)	1025(7)	5286(3)	2268(4)	39(2)
C(3)	1601(6)	5821(3)	3020(4)	35(2)
C(4)	3243(6)	5884(3)	2911(4)	33(2)
C(5)	3641(7)	5410(3)	2092(4)	39(2)
C(6)	2204(11)	4515(4)	763(5)	73(3)
C(7)	-627(8)	5107(4)	2073(6)	64(3)
C(8)	678(7)	6260(4)	3767(5)	53(2)
C(9)	4276(7)	6423(4)	3520(5)	52(2)
C(10)	5209(8)	5330(4)	1682(6)	65(3)
B(1)	6920(2)	3220(1)	951(2)	68(3)
F(1)	5921(3)	3330(2)	1620(2)	147(3)
F(2)	6889(8)	2516(2)	662(6)	242(6)
F(3)	6643(8)	3660(4)	184(4)	309(8)
F(4)	8242(3)	3377(5)	1335(4)	323(9)

^a Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

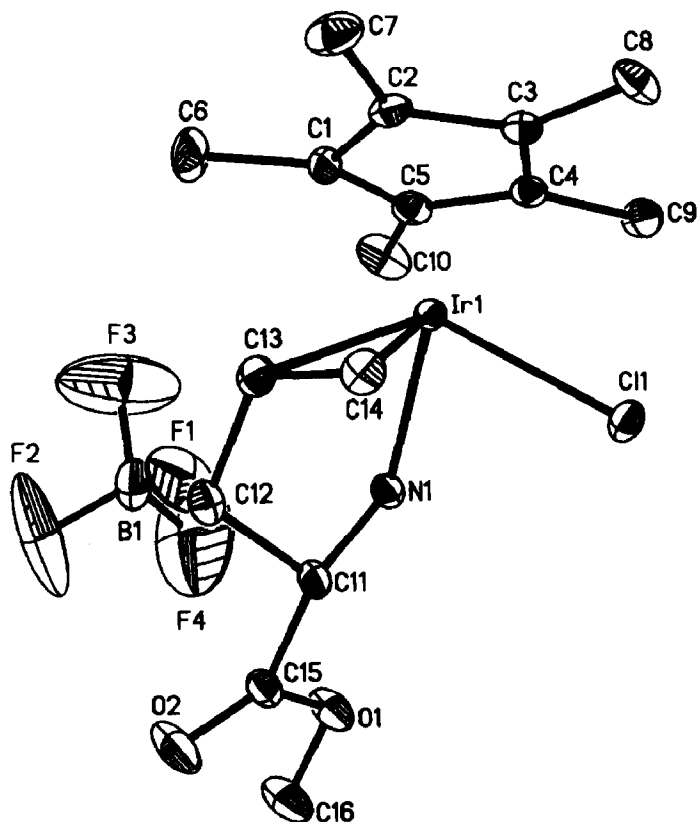


Fig. 2. Struktur von 1b im Kristall.

Tabelle 3

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 5b

	x	y	z	U_{eq}
Rh	4974(1)	698(1)	5949(1)	61(1)
Cl(1)	3541(2)	-552(2)	5130(1)	69(1)
Cl(2)	6433(3)	2070(3)	6644(2)	91(1)
P	5931(3)	-1019(3)	6532(2)	75(1)
N	4309(7)	2421(6)	5375(4)	73(3)
C(1)	3292(10)	3198(9)	5612(6)	82(5)
C(2)	2329(22)	2618(23)	5886(12)	89(9)
C(2A)	3270(16)	3183(17)	6393(9)	62(6)
C(3)	2757(12)	1840(11)	6681(7)	96(5)
C(4)	3672(9)	715(10)	6607(6)	72(4)
O(4)	3544(7)	-238(7)	6965(5)	110(4)
C(5)	3018(14)	4418(11)	5225(7)	99(6)
O(1)	2244(9)	5193(8)	5420(5)	131(4)
O(2)	2754(16)	4393(18)	4532(11)	119(7)
O(2A)	4061(15)	4947(16)	5009(9)	111(7)
C(6)	1985(15)	6472(11)	5167(8)	151(8)
C(7)	965(12)	7027(13)	5393(8)	164(9)
C(8)	1406(12)	1317(16)	6580(8)	177(9)
C(9)	3065(15)	2338(14)	7418(9)	207(11)
O(10)	7184(7)	-1512(7)	6223(4)	90(3)
C(10)	8404(10)	-872(12)	6388(7)	128(6)
O(11)	5090(6)	-2287(6)	6414(4)	96(3)
C(11)	5539(11)	-3529(9)	6742(6)	111(6)
O(12)	6521(8)	-946(8)	7352(4)	115(4)
C(12)	6104(11)	-352(12)	7950(6)	110(6)

Tabelle 4

Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von **5b**

<i>Abstände</i>			
Rh–Cl(1)	236.3(2)	Rh–Cl(2)	233.0(3)
Rh–P	223.3(3)	Rh–N	213.3(7)
Rh–C(4)	197.1(11)	Rh–Cl(1')	273.5(3)
Cl(1)–Rh'	273.5(3)	P–O(10)	159.3(8)
P–O(11)	156.7(7)	P–O(12)	157.6(8)
N–C(1)	145.3(13)	C(1)–C(2)	133.6(26)
C(1)–C(2A)	147.2(20)	C(1)–C(5)	145.5(15)
C(2)–C(2A)	139.2(27)	C(2)–C(3)	169.5(25)
C(2A)–C(3)	160.2(21)	C(3)–C(4)	151.9(15)
C(3)–C(8)	149.8(18)	C(3)–C(9)	146.8(20)
C(4)–O(4)	120.6(13)	C(5)–O(1)	122.9(16)
C(5)–O(2)	129.3(24)	C(5)–O(2A)	133.5(22)
O(1)–C(6)	140.8(14)	O(2)–O(2A)	162.4(23)
C(6)–C(7)	133.3(20)	O(10)–C(10)	142.8(13)
O(11)–C(11)	146.3(12)	O(12)–C(12)	140.5(15)
<i>Winkel</i>			
Cl(1)–Rh–Cl(2)	173.5(1)	Cl(1)–Rh–P	94.9(1)
Cl(2)–Rh–P	89.6(1)	Cl(1)–Rh–N	89.6(2)
Cl(2)–Rh–N	85.5(2)	P–Rh–N	172.5(2)
Cl(1)–Rh–C(4)	89.0(3)	Cl(2)–Rh–C(4)	95.7(3)
P–Rh–C(4)	90.0(3)	N–Rh–C(4)	96.1(4)
Cl(1)–Rh–Cl(1')	82.1(1)	Cl(2)–Rh–Cl(1')	93.0(1)
P–Rh–Cl(1')	93.3(1)	N–Rh–Cl(1')	81.3(2)
C(4)–Rh–Cl(1')	170.8(3)	Rh–Cl(1)–Rh'	97.9(1)
Rh–P–O(10)	113.9(3)	Rh–P–O(11)	112.6(3)
O(10)–P–O(11)	99.2(4)	Rh–P–O(12)	121.7(3)
O(10)–P–O(12)	98.4(4)	O(11)–P–O(12)	107.9(4)
Rh–N–C(1)	119.9(6)	N–C(1)–C(2)	120.1(13)
N–C(1)–C(2A)	114.9(10)	C(2)–C(1)–C(2A)	59.2(12)
N–C(1)–C(5)	114.7(10)	C(2)–C(1)–C(5)	118.2(13)
C(2A)–C(1)–C(5)	118.5(11)	C(1)–C(2)–C(2A)	65.3(13)
C(1)–C(2)–C(3)	115.7(15)	C(2A)–C(2)–C(3)	61.6(12)
C(1)–C(2A)–C(2)	55.6(12)	C(1)–C(2A)–C(3)	113.6(12)
C(2)–C(2A)–C(3)	68.6(13)	C(2)–C(3)–C(2A)	49.8(10)
C(2)–C(3)–C(4)	111.4(12)	C(2A)–C(3)–C(4)	112.1(11)
C(2)–C(3)–C(8)	86.4(11)	C(2A)–C(3)–C(8)	128.5(11)
C(4)–C(3)–C(8)	108.2(10)	C(2)–C(3)–C(9)	131.4(12)
C(2A)–C(3)–C(9)	89.0(10)	C(4)–C(3)–C(9)	107.3(10)
C(8)–C(3)–C(9)	108.3(12)	Rh–C(4)–C(3)	124.6(8)
Rh–C(4)–O(4)	119.2(8)	C(3)–C(4)–O(4)	116.2(10)
C(1)–C(5)–O(1)	119.8(12)	C(1)–C(5)–O(2)	119.0(13)
O(1)–C(5)–O(2)	105.1(13)	C(1)–C(5)–O(2A)	113.1(12)
O(1)–C(5)–O(2A)	115.6(12)	O(2)–C(5)–O(2A)	76.3(13)
C(5)–O(1)–C(6)	127.3(12)	C(5)–O(2)–O(2A)	53.0(11)
C(5)–O(2A)–O(2)	50.7(11)	O(1)–C(6)–C(7)	114.5(13)
P–O(10)–C(10)	122.2(7)	P–O(11)–C(11)	121.7(6)
P–O(12)–C(12)	132.9(7)		

Cp*Ir(Cl)(Prolinat) [4] pseudotetraedrische Umgebung (Fig. 2). Die Abstände zwischen dem Ir-Atom und den Cp*-C-Atomen (217.3(5) bis 223.2(6) pm) sowie der Ir–Cl-Abstand in **1b** (240.7 pm), Cp*Ir(Cl)(Prolinat) (240.6(3) pm) und in

Tabelle 5

Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **1b**

<i>Abstände</i>			
Ir(1)–Cl(1)	240.7(3)	Ir(1)–N(1)	212.4(8)
Ir(1)–C(13)	222.6(6)	Ir(1)–C(14)	219.3(6)
Ir(1)–C(1)	217.3(5)	Ir(1)–C(2)	217.2(6)
Ir(1)–C(3)	217.6(5)	Ir(1)–C(4)	220.3(5)
Ir(1)–C(5)	223.2(6)	N(1)–C(11)	148.5(10)
O(1)–C(15)	130.9(7)	O(1)–C(16)	146.9(8)
O(2)–C(15)	118.4(7)	C(11)–C(12)	151.4(8)
C(11)–C(15)	151.7(8)	C(12)–C(13)	150.8(8)
C(13)–H(13)	86.3(65)	C(13)–C(14)	137.6(9)
C(1)–C(2)	143.3(8)	C(1)–C(5)	142.8(8)
C(1)–C(6)	150.8(9)	C(2)–C(3)	142.7(8)
C(2)–C(7)	149.0(9)	C(3)–C(4)	145.2(7)
C(3)–C(8)	149.4(8)	C(4)–C(5)	139.9(8)
C(4)–C(9)	150.3(8)	C(5)–C(10)	149.7(10)
B(1)–F(1)	127.3(3)	B(1)–F(2)	127.0(4)
B(1)–F(3)	127.2(6)	B(1)–F(4)	127.3(4)
<i>Winkel</i>			
Cl(1)–Ir(1)–N(1)	84.3(2)	F(1)–B(1)–F(3)	109.6(4)
N(1)–Ir(1)–C(13)	78.6(3)	F(1)–B(1)–F(4)	109.5(3)
N(1)–Ir(1)–C(14)	94.6(3)	F(3)–B(1)–F(4)	109.1(5)
Cl(1)–Ir(1)–C(1)	154.3(2)		
C(13)–Ir(1)–C(1)	90.5(2)	Cl(1)–Ir(1)–C(13)	112.6(2)
Cl(1)–Ir(1)–C(2)	124.6(2)	Cl(1)–Ir(1)–C(14)	82.2(2)
C(13)–Ir(1)–C(2)	93.2(2)	C(13)–Ir(1)–C(14)	36.3(2)
C(1)–Ir(1)–C(2)	38.5(2)	C(15)–O(1)–C(16)	116.0(5)
N(1)–Ir(1)–C(3)	152.1(3)	N(1)–C(11)–C(15)	113.9(5)
Ir(1)–N(1)–C(11)	112.1(5)	C(11)–C(12)–C(13)	110.4(5)
N(1)–C(11)–C(12)	107.3(5)	Ir(1)–C(13)–C(14)	70.5(4)
C(12)–C(11)–C(15)	110.7(5)	O(1)–C(15)–C(11)	112.2(5)
Ir(1)–C(13)–C(12)	109.8(4)	F(1)–B(1)–F(2)	109.8(4)
C(12)–C(13)–C(14)	122.8(5)	F(2)–B(1)–F(3)	109.5(5)
Ir(1)–C(14)–C(13)	73.2(4)	F(2)–B(1)–F(4)	109.3(5)
O(1)–C(15)–O(2)	125.0(6)	Ir(1)–C(4)–C(9)	127.2(4)
O(2)–C(15)–C(11)	122.7(6)	C(5)–C(4)–C(9)	127.1(5)
Ir(1)–C(3)–C(4)	71.6(3)	Ir(1)–C(5)–C(4)	70.5(3)
Ir(1)–C(3)–C(8)	124.7(4)	Ir(1)–C(5)–C(10)	126.8(4)
C(4)–C(3)–C(8)	125.9(5)	C(4)–C(5)–C(10)	125.7(5)
Ir(1)–C(4)–C(5)	72.7(3)		

Ir(Cl)(Butadien)₂ [11] (241.6(3) pm) sind praktisch gleich gross. Die Bindungen Ir–C(13) (222.66 pm) und Ir–C(14) (219.3(6) pm) sind ähnlich lang. Der Ir–N-Abstand in **1b** (212.4(6) pm) entspricht der Erwartung und wurde auch in Cp*Ir(Cl)(Prolinat) (213.1(7) pm) gefunden. Die C=C-Bindungen (137.6(4) pm) sowie der Winkel N(1)–Ir–C(13) (78.6(3)°) und N(1)–Ir–C(14) (94.6(3)°) sind vergleichbar mit den entsprechenden Werten in Cl₂Pd[allylglycin] [2]. Der C–C-Vektor entlang C(13) und C(14) steht nahezu senkrecht zur Achse vom Iridium-Atom zum Mittelpunkt des Cp*-Rings. Im vermessenen Kristall liegt nur ein Diastereoisomer vor.

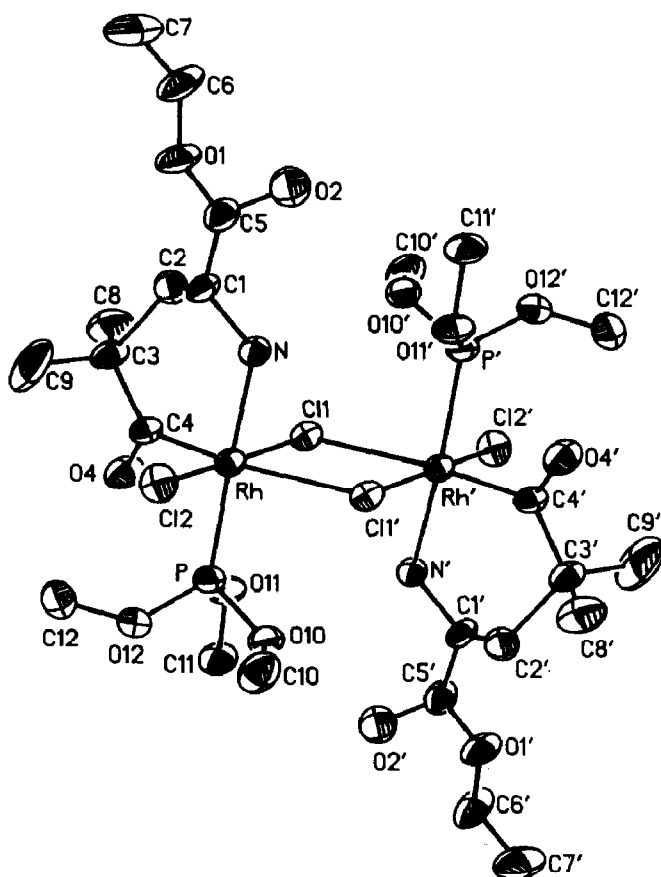


Fig. 3. Struktur von **5b** im Kristall.

Der Komplex **5b** (Fig. 3) enthält ein Symmetriezentrum; die beiden chloroverbrückten Rhodium-Atome besitzen pseudooktaedrische Umgebung. Die zu C(4) *trans*-ständige Rh–Cl(1′)-Bindung ist durch den *trans*-Einfluss der Acylgruppe länger als die Rh–Cl(1)-Bindung *trans* zu Cl(2). Der 6-gliedrige Chelat-Ring steht nahezu senkrecht (92.1°) zur Ebene des Rh₂Cl₂-Rings.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten in ausgeheizten Schlenkrohren. Die Lösungsmittel wurden nur dann absolutiert, wenn dies ausdrücklich erwähnt wird. Die Produkte wurden in Ölpumpenvakuum getrocknet. Allylglycin wurde über den Handel bezogen.

Nach bekannten Literaturverfahren wurden dargestellt: Cp*ClM(μ-Cl)₂MClCp* (M = Rh, Ir) [12], [Rh₂(CO)₄Cl₂] [12b,13], H₂NCH(CO₂R₁)CH₂CR₂=CR₃R₄ · HCl [14]. NMR-Spektren: JEOL GMX 270.

Allgemeine Methode zur Darstellung von **1a**, **1b** und **2**

129 mg (1 mmol) Allylglycinmethylesterhydrochlorid und 0,5 mmol [Cp*MCl₂]₂ (M = Rh, Ir) werden in 7 ml Methylenchlorid vorgelegt. Dann wird eine Lösung von 82 mg (1 mmol) NaAc in 3 ml Methanol zugetropft. Anschliessend gibt man noch 1

mmol AgBF_4 in 4 ml Methylenchlorid zu. Nach 1 h Rühren, zentrifugiert man ausgefallenes NaCl und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Den Rückstand nimmt man in 4 ml Methylenchlorid auf und überschichtet mit viel Hexan. Langsam fällt das Produkt kristallin aus.

$\text{ClCp}^*\text{RhH}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{BF}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1a**). Orangefarbene Kristalle, Ausbeute 87%, Schmp. 170–173° C. ^{13}C -NMR (Aceton- d_6): δ 171.98 (C=O), 103.45, 103.34 ($\text{H}_2\text{C}=\text{}$, rel.Int. 4.8/5.3), 97.14, 97.28 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$, rel.Int. 5.0/6.6), 54.0 ($^\circ\text{C}$), 53.08 (OCH_3), 34.0 (CH_2), 8.96, 8.55 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$, rel.Int. 25/11) (Gef.: C, 37.39; H, 5.13; N, 2.31. $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{BClF}_4\text{NO}_3$ ber.: C, 37.86; H, 5.56; N, 2.75%. Molmasse 507.55).

$\text{ClCp}^*\text{IrNH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{BF}_4^-$ (**1b**). Gelbe Kristalle, Ausbeute 83%, Schmp. 196° C. ^{13}C -NMR (Aceton- d_6): δ 172.16, 171.64 (C=O, rel.Int. 1.6/1.9) 99.75, 99.28 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$, rel.Int. 19/11), 84.54, 88.52 (=CH, rel.Int. 4.5/2.1), 72.93, 73.32 ($\text{H}_2\text{C}=\text{}$, rel.Int. 1.7/2.6), 62.18, 62.16, 62.28, 63.47 ($^\circ\text{CH}$, rel.Int. 3.11/2.09/1.77/1.69), 53.17, 53.06 (OCH_3 , rel.Int. 3.5/4.6), 32.24, 32.29, 37.89, 37.92 (CH_2 , rel.Int. 2.1/2.5/1.7), 8.33, 8.22 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$, rel.Int. 12.5/30.5) (Gef.: C, 33.20; H, 4.52; N, 2.39. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{BClF}_4\text{IrNO}_2$ ber.: C, 33.20; H, 4.53; N, 2.42%. Molmasse 578.87).

Allgemeine Methode zur Darstellung der Komplexe **2a** und **2b**

193.4 mg (0,5 mmol) Dichlorotetracarbonyldirrhodium werden in 7 ml absoluten Methylenchlorid vorgelegt. Hierzu werden gleichzeitig eine Lösung aus 129 mg (1 mmol) Allylglycineresterhydrochlorid in 5 ml Methylenchlorid und 82 mg (1 mmol) Na-Acetat in absoluten Methanol gegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird von entstandenem Natriumchlorid abzentrifugiert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Die ölige Substanz kristallisiert nach längerem Rühren in Pentan.

$\text{Cl}(\text{CO})\text{RhNH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (**2a**). Gelbe Kristalle, Ausbeute 80%, Schmp. 143° C. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 4.55 (m, $\text{HC}=\text{}$), 3.74 (s, OCH_3), 3.6 (m, $=\text{CH}_2$), 3.74 (s, OCH_3), 4.45 (dd, CH_2), 3.45 (m, $^\circ\text{CH}$). ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ 184.40, 183.11 (C=O, rel.Int. 1.1/1.0), 172.22 (C=O Ester), 74.53, 74.35 (=CH, rel.Int. 1.7/1.7), 53.41, 53.10 ($^\circ\text{CH}$, rel. Int. 6.9:4.9) 50.65, 50.45 (=CH $_2$, rel.Int. 2.0:1.6), 49.48 (OCH_3), 37.60 (CH_2) (Gef.: C, 27.62; H, 3.78; N, 4.56. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ClNO}_2\text{Rh}$ ber.: C, 28.45; H, 3.75; N, 4.74%. Molmasse 295,52)

$\text{Cl}(\text{CO})\text{RhNH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CCH}_3=\text{CH}_2$ (**2b**). Orange Kristalle, Ausbeute 74%, Schmp. 113° C. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 4.22 (q, OCH_2CH_3), 3.65 (m, $^\circ\text{CH}$), 3.3 (m, $=\text{CH}_2$), 2.41 (m, CH_2), 1.84 (s, CCH_3), 1.28 (t, OCH_2CH_3). ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ 185.57, 184.52 (C=O, rel.Int. 1/1), 171.69 (Ester C=O), 92.41, 92.22 (C=CH, rel.Int. 22/20), 62.26 (OCH_3), 51.34, 51.17 ($^\circ\text{CH}$, rel.Int. 19/58), 42.99 (CH_2). (Gef.: C, 33.19; H, 4.77; N, 4.40. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClNO}_3\text{Rh}$ ber.: C, 33.41; H, 4.67; N, 4.33%. Molmasse 323.57).

$[(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})[(\text{MeO})_3\text{P}]\text{Rh}-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})\text{NH}_2]_2$ (**5b**)

180 mg (0.56 mmol) von Verbindung **1b** werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf -78°C abgekühlt. Man tropft 1,6 ml einer 1.05 molaren Lösung von HCl in Ether zu und lässt weiterhin 1 h bei -78°C rühren. Nach Zugabe eines 10-fachen Überschusses von $\text{P}(\text{OMe})_3$ 0.67 ml (5.6 mmol) lässt man innerhalb von ca. 12 h auf Raumtemperatur auftauen. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand mit

kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum weitgehend von $P(OMe)_3$ befreit. Man erhält ein leuchtend gelbes Pulver, das, falls es noch $P(OMe)_3$ enthält, oft klebrig und harzig ist. In diesem Fall erhält man ein trockenes Pulver durch Lösen in wenig Ether, Abkühlen auf -78°C und Zentrifugieren des gelben Niederschlags in der Kälte. Umkristallisiert wird durch Lösen in wenig Ether und Übersichten mit viel Pentan. Schmp. 166°C . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 4.29 (q, CH_2CH_3), 3.86 (d, $^3J(\text{HP})$ 10.74 Hz, $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{P})$, 2.30 (m, ^aCH), 1.76 (d, br, CHCH_2), 1.34 (t, OCH_2CH_3), 1.21, 1.27 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 172.94 (CO_2Et), 61.75 ($c\text{-CH}_2\text{CH}_3$), 54.41 (d, $^2J(\text{CP})$ 5.2 Hz), 52.05 (^aCH), 51.78 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 43.08 (CHCH_2), 26.37, 28.68 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 14.23 (CH_2CH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): 92.52 pm (d, $^1J(\text{RhP})$ 197 Hz) (Gef.: C, 28.56; H, 5.23; N, 2.82. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{NO}_6\text{PRh}$ ber.: C, 29.77; H, 5.21; N, 2.89%. Molmasse 482.12).

4-cis-methyl-5-oxo-2-pyrrolidincarbonsäure-methylester (6)

295.5 mg (1 mmol) des Komplexes **2a** wird in 7 ml absolutem Methylenchlorid gelöst. Dazu werden langsam bei -78°C drei Äquivalente einer einmolaren etherischen HCl Lösung getropft und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden 10 mmol Trimethylphosphit zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nun gibt man 10 ml Methanol und weitere 5 mmol Trimethylphosphit zu und rührt bei 50°C drei Tage lang. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen und das Lactam im Ölpumpenvakuum aus der Reaktionsmischung sublimiert. Die Temperatur wird dabei langsam bis auf 250°C erhöht. Das erhaltene Rohprodukt wird nun noch 3 Tage zur Entfernung von Trimethylphosphit am Ölpumpenvakuum getrocknet. Farblose Kristalle, Ausbeute ca. 55%, Schmp. 53°C . IR(Nujol/Hostafon): 3320 s(N-H), 1740 ss (C=O, Ester), 1710 (s, C=O Amid). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.42 (s, NH), 4.20 (m, ^aCH), 3.77 (s, OCH_3), 2.51 (m, CH_2), 2.09 (m, CHCH_3), 1.21 (d, CH_3). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 180.91 (CO_2CH_3), 172.74 (C=O), 53.43 (OCH_3), 52.30 (^aCH), 34.38 (CH_2), 33.36 (CHCH_3) 15.50 (CH_3) (Gef.: C, 52.23; H, 7.15; N, 8.76. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_3$ ber.: C, 53.49; H, 7.05; N, 8.91%. Molmasse 157.17).

Allgemeine Methode zur Darstellung von 7a und 7b

129 mg (1 mmol) Allylglycin und 119 mg (1 mmol) Kaliumtertbutanolat werden in 3 ml Methanol gelöst. 0.5 mmol [$\text{Cp}^*\text{CIM}(\mu\text{-Cl})_2\text{MClCp}^*$] (M = Rh, Ir) werden in 7 ml Methylenchlorid gelöst und rasch unter Rühren mit obiger Lösung vereinigt. Nach 0.5 h wird vom ausgefallenen KCl abzentrifugiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand in wenig Methylenchlorid aufgenommen und mit Hexan überschichtet. Langsam fällt das Produkt kristallin aus.

N,O-(D,L-allylglycinato)chloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III) · H₂O (7a). Orangefarbene Kristalle, Ausbeute 73%, Schmp. $180\text{--}183^\circ\text{C}$ $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 5.6–5.8 (m, HC=), 5.1–5.3 (m, =CH₂), 3.5 (m, br, H^a), 2.6 (m, H^b). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 179.85, 179.43 (C=O, rel.Int. 2.8/2.2) 134.25, 133.77 (CH=, rel.Int. 5.3/3.3), 119.88, 119.85 (H₂C=, rel.Int. 5.9/3.3), 92.92, 92.79 (C₅(CH₃)₅, rel.Int. 14/10), 53.43, 54.8 (^aCH , rel.Int. 3.0/3.5) 38.23, 38.89 (CH₂, rel.Int. 4.3/2.6), 9.03, 9.12 (C₅(CH₃)₅, rel.Int. 23/34) (Gef.: C, 44.81; H, 6.01; N, 3.16. $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{ClNO}_3\text{Rh}$ ber.: C, 44.41; H, 6.21; N, 3.4%. Molmasse 405.7).

N,O-(D,L-allylglycinato)chloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) (7b). Gelbe Kristalle, Ausbeute 81%, Schmp. 193–195 °C. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 6.68, 4.46 (br, m, NH_2), 5.69 (br, m, $\text{HC}=\text{C}$), 5.1–5.3 (m, $=\text{CH}_2$), 3.53 (m, H^α), 2.60 (br, m, H^β), 1.67 *s*- CH_3). $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 182.04 ($\text{C}=\text{O}$), 120.23, 120.01 ($\text{CH}=\text{C}$, rel.Int. 4.8/3.4), 133.671, 133.408 ($=\text{CH}_2$, rel.Int. 4.0/5.0), 84.09, 83.92 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$, rel.Int. 33/13), 55.85, 53.875 ($^\alpha\text{C}$, rel.Int. 4.75/2.4), 38.53, 37.48 (CH_2 , rel.Int. 5.3/3.1), 9.18, 9.05 ($(\text{CH}_3)_5\text{C}_5$, rel.Int. 63:34) (Gef. C, 38.03; H, 5.03; N, 2.39. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ClIrNO}_2$ ber.: C, 37.77; H, 4.86; N, 2.94%. Molmasse 477.03).

Kristallstrukturbestimmung von 1b (bei 21 °C) [15]*

Kristalldaten. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{BClF}_4\text{NO}_2\text{Ir}$, $M = 578.87 \text{ g mol}^{-1}$, Raumgruppe $P2_1/n$, Kristallgrösse $0.17 \times 0.23 \times 0.4 \text{ mm}^3$, a 874.6(1), b 1722.5(3), c 1305.9(2) pm, α 90.00(1), β 92.05(2), γ 90.00(1)°, V 1.9663 nm³, $Z = 4$, ρ_{ber} 1.96 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 6.91 mm⁻¹.

Datensammlung und Auswertung. CAD-4-Diffraktometer, Messtemperatur 21 °C, ω -Scan, 2θ -Bereich 4–50°, Scangeschwindigkeit max. 60 s/Reflex, 3703 Reflexe gemessen, zu 3164 unabhängigen gemittelt, davon 2832 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), empirische Absorptionskorrektur mit ψ -Scans (min. relative Transmission 0.986).

Strukturanalyse und Verfeinerung. Lösung mit SHELXTL PLUS [16], Patterson, Differenzfourier, 250 Parameter verfeinert, $R = 0.0261$, $R_w = 0.0238$ ($w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0000 \times F^2)$), maximale Restelektronendichte $1.48 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$, starke Fehlordnung und hohe Restelektronendichte bei BF_4^- .

Kristallstrukturbestimmung von 5b (bei 25 °C) [15]*

Kristalldaten. $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Rh}_2$, $M = 897.32 \text{ g mol}^{-1}$, Raumgruppe $P2_1/n$, Kristallgrösse $0.1 \times 0.1 \times 0.5 \text{ mm}^3$, a 1046(1), b 1026(1), c 1880(3) pm, β 98.5(1)°, V 1.996(4) nm³, $Z = 2$, ρ_{ber} 1.49 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 1.21 mm⁻¹.

Datensammlung und Auswertung. Nicolet-R3-Diffraktometer, Messtemperatur 25 °C, ω -Scan, 2θ -Bereich 4–50°, Scangeschwindigkeit 4–30°/min (Minimum bei $I < 400$, Maximum bei $I > 3000$ counts/sec), Peakbreite 1.5, Background/Scan 0.5, 7500 Reflexe gemessen, zu 3526 unabhängigen gemittelt, davon 2090 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), empirische Absorptionskorrektur anhand von 337 Messungen im ψ -Scan (min. relative Transmission 0.083).

Strukturanalyse und Verfeinerung. Lösung mit SHELXTL PLUS [16], Direkte Methoden, Differenzfourier, Wasserstoffe geometrisch positioniert, 207 Parameter verfeinert, $R = 0.0646$, $R_w = 0.0575$ ($w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0002 \times F^2)$), maximale Restelektronendichte $0.76 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$. Wegen einer Kristallographischen Fehlordnung zwischen zwei Positionen für die Atome C(2) und O(2) wurden die Besetzungsfaktoren auf 0.5 fixiert und die beiden Atomlagen frei verfeinert. Im Molekülplot wurde jeweils nur eine Atomlage für C(2) und O(2) dargestellt.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für grosszügige Förderung. Der Degussa AG, Wolfgang, danken wir für wertvolle Chemikalien,

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Frau Dr. Janina Altman für Diskussionen, Herrn Michael Hartmann und Herrn Oh Sachoon für experimentelle Mitarbeit.

Literatur

- 1 E.-M. Ehrenstorfer-Schäfers, N. Steiner, J. Altman und W. Beck, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- 2 N. Steiner, U. Nagel und W. Beck, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1759.
- 3 D. Dowerah und M.M. Singh, *Transition Met. Chem.*, 1 (1976) 294; *J. Chem. Res. (S)* 1979, 38. Z. Nagy-Magos, P. Krintovics und L. Marko, *Transition Met. Chem.*, 5 (1980) 186.
- 4 R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn und W. Beck, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 767.
- 5 M.E. Krafft, L.J. Wilson und K.D. Onan, *Organometallics*, 7 (1988) 2528.
- 6 (a) M.E. Krafft, L.J. Wilson und K.D. Onan, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 6421; (b) M.E. Krafft, *ibid.*, 30 (1989) 539.
- 7 (a) J. Falbe, *Carbon Monoxide in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin, 1970; J. Falbe und F. Korte, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1928; (b) M. Mori, Y. Washioka, T. Urayama, K. Yoshiura, K. Chiba und Y. Ban, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48 (1983) 4058; (c) J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton und R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1987; St.G. Davies, *Organotransition Metal Chemistry: Application to Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford, 1982; (d) P.K. Wong, M. Madhavarao, D.F. Marten und M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2823; S.R. Berryhill, T. Price und M. Rosenblum, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 158.
- 8 D. Seebach und V. Prelog, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 654.
- 9 F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley, New York, 1988.
- 10 *The Merck Index*, Merck & Co, Rahway, N.J. U.S.A., 1983.
- 11 J. Halpern in J. Morrison (Ed.), *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5, Academic Press, Orlando, 1985; J.M. Brown und P.J. Maddox, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 1276 und 1279.
- 12 (a) J.W. Kang, K. Moseley und P.M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5970; B.L. Booth, R.N. Haszeldine und M. Hill, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1299; (b) W.P. Fehlhammer, W. Herrmann und K. Öfele in G. Brauer (Ed.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, F. Enke, Stuttgart, 1981, Bd. 3, S. 1961 und 1963.
- 13 W. Hieber und H. Lagally, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 251 (1943) 96.
- 14 M.J. O'Donnell, K. Wojciechowski, L. Ghosez, M. Navarro, F. Sainte, J.-P. Antoine, *Synthesis*, 313 (1984).
- 15 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54547, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 16 SHELXTL PLUS, Nicolet Instrument Cooperation, Structure Solution Package, Release 3.4.