

# Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, CXXII: Carbonyl–Rhenium- und Palladium–Enolat-Komplexe aus Schiff-Basen von Glycin- und Peptidestern. C–C-Kupplung und [2 + 3]-Cycloadditionen<sup>☆</sup>

Andreas Böhm, Wolfgang Beck \*

Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, Butenandtstrasse 5-13, D-81377 München, Germany

Eingegangen am 14 Mai 1999; eingegangen in revidierter Form am 7 Juni 1999

Herrn Professor Wolfgang Lüttke zum 80 Geburtstag in herzlicher Verbundenheit gewidmet.

## Abstract

Deprotonation of carbonyl rhenium and palladium compounds of *N*-(diphenylmethylene) Schiff bases from glycine and peptide esters provides the corresponding enolate complexes in good yields which have proven to be useful precursors for the synthesis of organometallic  $\alpha$ -amino acid and peptide derivatives. With  $\pi$ -coordinated hydrocarbons as electrophiles ( $[(C_2H_4)Re(CO)_5]^+BF_4^-$ ,  $[(C_6H_7)Fe(CO)_3]^+BF_4^-$ ) the bimetallic complexes **13–18** are obtained under C–C coupling. [2 + 3] cycloaddition reactions of the palladium enolates with *N*-phenyl- and *N*-methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dione yield the peptide derivatives **19–21**.

## Zusammenfassung

Die Deprontionierung von Carbonylrhenium- und von Palladium-Komplexen mit *N*-(Diphenylmethyl)-Schiff-Basen aus Glycin- und Peptidestern als Liganden liefert Enolat-Komplexe. Diese können als Nucleophile an  $\pi$ -koordinierte Kohlenwasserstoffe (in  $[(C_2H_4)Re(CO)_5]^+BF_4^-$ ,  $[(C_6H_7)Fe(CO)_3]^+BF_4^-$ ) unter Bildung der bimetallicen Komplexe **13–18** addiert werden. [2 + 3]-Cycloaddition der Palladium-Enolate mit *N*-Phenyl- und *N*-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion ergibt die Peptid-Derivate **19–21**. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

**Keywords:** Schiff bases from glycine and peptide esters; Enolate complexes; C–C coupling reactions; [2 + 3] Cycloaddition

## 1. Einleitung

Metallenolate sind vielseitige Bausteine in der modernen synthetischen organischen [2] und metallorganischen [3] Chemie. Im Bereich der Aminosäurechemie sind  $\alpha$ -Aminosäureenolate wichtige Zwischenstufen und werden auch für diastereoselektive und asymmetrische

Synthesen genutzt [4]. Schon klassische Beispiele sind die stereoselektiven Synthesen von  $\alpha$ -Aminosäuren von Schöllkopf [5] und Seebach [6]. Eine neuere Entwicklung auf diesem Gebiet basiert auf der Verwendung von chiralen Bor-Derivaten [7]. Enolate von aromatischen Schiffbasen aus  $\alpha$ -Aminosäureestern (O'Donnell-Reagenz) eignen sich als wertvolle nukleophile Aminosäuresynthone [8]. Kazmaier untersuchte die stereoselektive Aldolreaktion von Aldehyden an  $\alpha$ -Aminosäureester–Enolate [9]. Über eine Claisen Umlagerung von allylischen  $\alpha$ -Aminosäureester–Enolaten sind  $\gamma,\delta$ -ungesättigte Aminosäuren zugänglich [10]. Van

<sup>☆</sup> CXXI Mitteilung siehe Ref. [1].

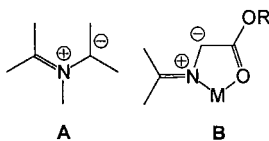
\* Corresponding author. Tel.: +49-89-2180-7464; fax: +49-89-2180-7866.

E-mail address: wbe@anorg.chemie.uni-muenchen.de (W. Beck)

Koten et al. berichteten über das große Synthesepotential der Lithium-, Aluminium- und Zink-Enolate in der  $\beta$ -Lactam-Chemie [11]. Die Chemie der zu den  $\alpha$ -Aminosäureester-Enolaten verwandten Phosphino-Enolate wurden vor allem von Braunstein entwickelt [12]. Ein verwandter Nickelkomplex ist ein Katalysator im Shell Higher Olefin Process (SHOP) [13].

Enolate von Peptiden sind nach Arbeiten von Seebach et al. für die Derivatisierung von Peptiden wichtig [2a]. Insbesondere sarkosin- und prolinhaltige Peptide können auf diese Weise gezielt modifiziert werden, wobei häufig hohe Stereoselektivitäten beobachtet werden [2,14,15]. Ein besonders interessantes Beispiel ist die Derivatisierung des Cyclo-Undecapeptids Cyclosporin A [16], das als Immun-suppressivum in der Organtransplantation eingesetzt wird [17].

Das Konzept der 1,3-dipolaren Cycloaddition wurde von Huisgen erkannt und in den 60er Jahren entwickelt [18]. [3 + 2] Cycloadditionen sind von fundamentaler Bedeutung für die Synthese von Fünfring-Heterocyclen, wobei von Huisgen erstmals auch Azomethinylide **A** als 1,3-Dipole eingesetzt wurden [18]. In den letzten Jahren wurden auch asymmetrische 1,3-dipolare Cycloadditionen intensiv untersucht [19]. Metalla-azomethinylide **B** aus Schiffbasen von  $\alpha$ -Aminosäureestern und ihre 1,3-dipolaren Cycloadditionen wurden vor allem von Grigg et al. untersucht [20]. Grigg führte für Verbindungen dieses Typs den Begriff Metallo-1,3-Dipol [21,22] ein. In diesem Zusammenhang ist die von Casella [23] gefundene und später von Grigg [24] studierte [2 + 3]-Cycloaddition von aktivierten Alkenen an  $\text{Cu}^{2+}$ -Schiffbase-Komplexe von  $\alpha$ -Aminosäuren aufzuführen.



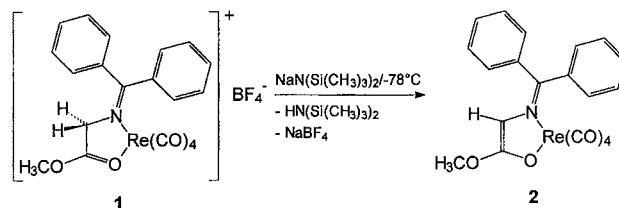
Orthopalladierte Komplexe von aromatischen Schiffbasen von  $\alpha$ -Aminosäureestern lassen sich deprotonieren und die intermediär entstandenen Pallada-azomethinylide konnten durch Cycloaddition mit *N*-Phenylmaleinimid abgefangen werden [25]. Diese Metallo-1,3-Dipole konnten in unserem Arbeitskreis in Substanz isoliert werden und sie zeigen gegenüber verschiedenen Dipolarophilen ambivalentes Verhalten [26].

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Rhenium- und Palladiumenolate durch Deprotonierungsreaktionen

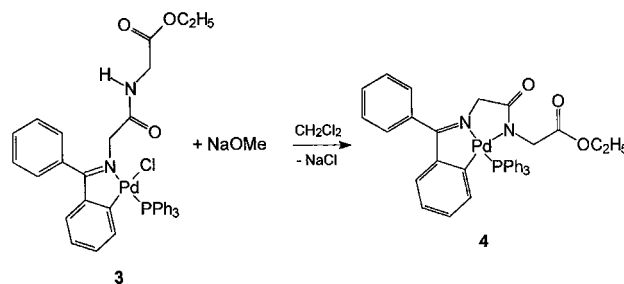
Enolate von  $\alpha$ -Aminosäuren und Peptiden werden gewöhnlich durch Deprotonierung geeigneter Derivate

erhalten [2]. Der von uns kürzlich beschriebene Carbonyl-Rheniumkomplex **1** [27] mit einem *N,O*-koordinierten  $\alpha$ -Aminosäureesterderivat als Ligand, reagiert mit der nicht-nukleophilen Base  $\text{NaN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$  zu dem intensiv orangefarbenen Rhenium(I)-Enolatkomplex **2** [28,29]. Bei Verwendung von nukleophilen Basen (z.B.  $\text{NaOMe}$ ) wird nur eine unvollständige Bildung bzw. rasche Zersetzung des Komplexes beobachtet.



Die Bildung von **2** kann IR-spektroskopisch verfolgt werden, da sich die CO-Banden im Vergleich zu **1** [27] um etwa  $20 \text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen verschieben. Dies steht im Einklang mit einer Erhöhung der Elektronendichte am Metallzentrum von **2** und einer somit stärkeren  $\pi$ -Rückbindung in die  $\pi^*$ -Orbitale der CO-Liganden. Durch die Bildung des Enolats verschwindet die Bande des koordinierten Esters von **1** ( $1645 \text{ cm}^{-1}$  [27]). Charakteristisch für den Enolatkomplex **2** ist die  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanz des olefinischen Wasserstoffatoms bei  $\delta$  6.4. Durch die Konjugation mit der C=C-Doppelbindung des Chelatringes erscheint das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal des Imin-Kohlenstoffatoms deutlich abgeschirmt bei  $\delta$  154 [26].

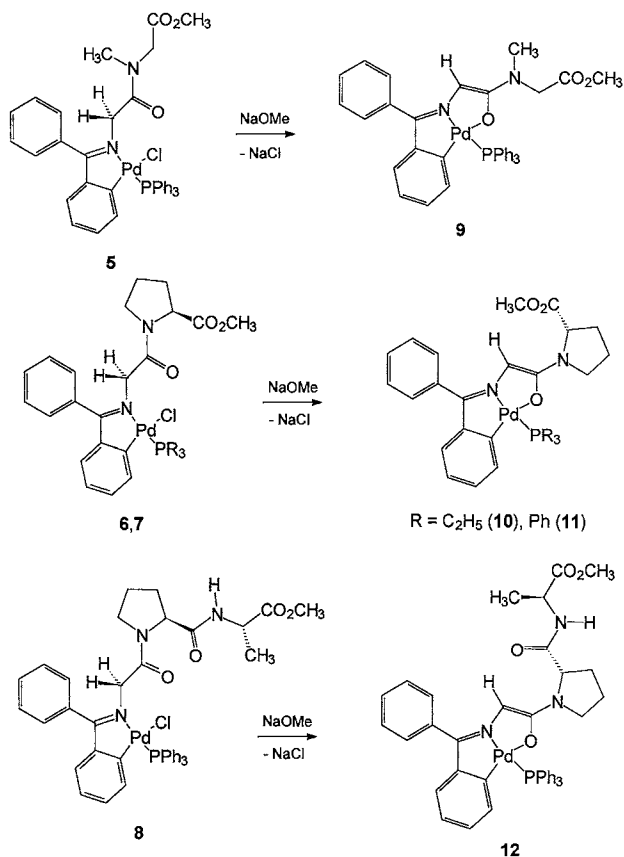
Kürzlich berichteten wir über die Synthese von orthopalladierten aromatischen Schiffbasen von Peptidestern [30,31]. Dabei konnten wir zeigen, daß der Dipeptidkomplex **3** mit Natriummethanolat unter Deprotonierung der aciden Amid-Gruppe und Koordination des Amid-Stickstoffatoms an das Palladiumatom zu dem *C,N,N*-Chelat **4** reagiert [30].



Blockiert man obige Reaktion, indem man die sarkosin- und prolinhaltigen Derivate **5–8** [30,31] einsetzt, so erhält man unter Deprotonierung der  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ -Gruppe des *N*-terminalen Glycinfragments und Koordination des enolischen Amid-Sauerstoffatoms an das Palladiumatom die intensiv rot gefärbten Peptid-Enolatkomplexe **9–12**.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß bei der Synthese von **12** aus **8** mit einem Äquivalent Base keine

Deprotonierung der Amidgruppe des Alaninfragments beobachtet wird. Offenbar ist durch die Koordination des Enolats an das Palladiumatom die Basizität des Enolatkohlenstoffatoms stark herabgesetzt.



Im Gegensatz zu den Eduktkomplexen **5–8** [30,31] können bei den Enolatkomplexen **9–12** keine *cis/trans*-Isomeren (bezogen auf die Peptidbindung [32]) nachgewiesen werden. Dies beruht auf dem Verlust der Peptidbindung und einer nunmehr freien Rotation um die C–N-Bindung zum Sarkosin- bzw. Prolinfragment (Abb. 1). Demnach zeigen die NMR-Spektren der Komplexe **9–12**, die auch als *N,O*-Ketenacetale [33] aufgefaßt werden können, im Gegensatz zu den Verbindungen **5–8** (doppelter Signalsatz [30,31]) einen einfachen Signalsatz.

Charakteristisch für die Komplexe **9–12** ist jeweils die <sup>1</sup>H-NMR-Resonanz des olefinischen Wasserstoffatoms bei etwa δ 5.8–5.5. Durch die Koordination des Sauerstoffatoms an das Palladiumatom wird das <sup>13</sup>C-

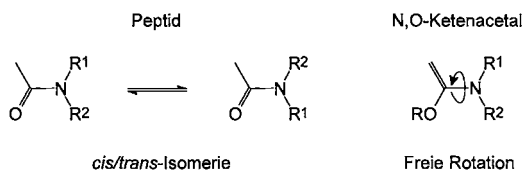
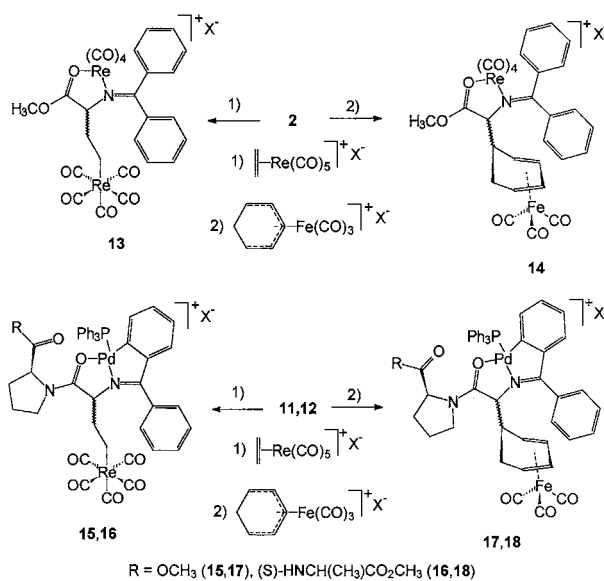


Abb. 1. *Cis/trans*-Isomerie der Peptidbindung und freie Rotation um die C–N-Bindung bei *N,O*-Ketenacetalen.

NMR-Signal des Carbonyl-Kohlenstoffatoms aufgrund einer jetzt möglichen <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>31</sup>P)-Kopplung als Dublett beobachtet. Bei den Dipeptidkomplexen **9–11** verschwindet die charakteristische Bande der Amidgruppe der Eduktkomplexe **5–7** (1660 cm<sup>-1</sup> [30,31]). Die Absorption bei 1640 cm<sup>-1</sup> ist typisch für *N,O*-Ketenacetale, deren C=C-Schwingungen im Bereich von 1640–1680cm<sup>-1</sup> auftreten können [33].

## 2.2. C–C-Kupplungsreaktionen

Kationische Komplexe mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen als Liganden sind vielseitige Synthesebausteine in der organischen und metallorganischen Chemie und verhalten sich häufig wie organische Organylhalogenide als Alkylierungsmittel [34]. Carbonylkomplexe eignen sich als Biomarker - auch zur Markierung von α-Aminosäuren und Peptiden [35]. Die Reaktion von **2** mit [(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Re(CO)<sub>5</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> [36] bzw. [(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> [37] liefert unter C–C-Kupplung die Bimetallkomplexe **13** und **14**. Aufgrund dessen Empfindlichkeit wird **2** jeweils in situ aus **1** dargestellt und sofort mit dem jeweiligen Elektrophil umgesetzt. In analoger Weise erhält man aus **11** und **12** die Komplexe **15–18** (X = BF<sub>4</sub>, vgl. auch [38]).



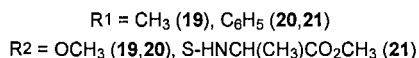
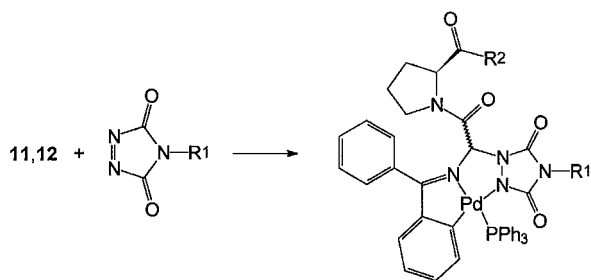
Die IR-Spektren von **13–18** weisen die für Alkyl-Rheniumpentacarbonylkomplexe (**13,15,16**) [36] bzw. Cyclohexadienyl-Eisentricarbonylkomplexe (**14,17,18**) [39] charakteristischen CO-Banden auf. Bei **13** und **14** wird die Bande des koordinierten Esters bei etwa 1645 cm<sup>-1</sup> beobachtet [40] und liegt damit im gleichen Bereich wie die entsprechende Absorption des vergleichbaren Komplexes **1** [27].

Aufgrund der Bildung von zwei (**14,15,16**) bzw. vier (**17,18**) Diastereoisomeren und zusätzlich *cis/trans*-Isomeren (bezogen auf die Peptidbindung zum Prolylfragment [32]) (**15–18**) sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der

Verbindungen **15**–**18** wenig aussagekräftig. Charakteristisch für die Komplexe **13** und **14** ist jeweils die Resonanz des  $\alpha$ -CH-Protons am substituierten  $\alpha$ -Kohlenstoffatom. Das typische Aufspaltungsmuster (Doppeldublett (**13**) bzw. Dublett (**14**)) belegt die Addition des kationischen Komplexfragments an das Enolatkohlenstoffatom. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **15**, **17** und **18** zeigen jeweils einen intensiven Signalsatz neben vielen schwachen Resonanzen. Die Addition der Elektrophile an die chiralen Enolatkomplexe **11** und **12** (chirales Prolin- bzw. Alaninfragment) verläuft demzufolge stereoselektiv. Charakteristisch für die Verbindungen **13** und **15** ist jeweils die Resonanz der rhenierten  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei  $\delta$  – 13 [36], typisch für die Komplexe **14**, **17** und **18** sind jeweils die sechs Signale des  $\pi$ -koordinierten Cyclohexadienylfragmentes im Bereich von  $\delta$  87–28 [41].

### 2.3. [2 + 3] Cycloadditionen

Die Umsetzung von **11** und **12** mit *N*-Phenyl- bzw. *N*-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion liefert in guten Ausbeuten die Komplexe **19**–**21**. Die Cyclisierung erfolgt dabei ausschließlich über das Palladium- und das Enolat-C-Atom, wie auch für Enolate aus Schiff Basen mit  $\alpha$ -Aminosäureestern gefunden wurde [26].



Die IR-Spektren von **19**–**21** zeigen bei 1720 und 1665  $\text{cm}^{-1}$  zwei intensive Absorptionen des Fünfring-Imids [26]. Für die Peptid-Amidgruppen wird keine separate Bande beobachtet, da diese jeweils in den Bereich der Bande des Triazolindions bei 1665  $\text{cm}^{-1}$  fällt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen aufgrund der Bildung von zwei Diastereoisomeren und *cis/trans*-Isomeren (bezogen auf die Peptidbindung [32]) jeweils einen vierfachen Signalsatz. Durch Integration geeigneter Signale konnten jeweils die Verhältnisse der *cis/trans*-Isomeren (*cis/trans* = 12/88 (**19**), 11/89 (**20**), 18/82 (**21**)) und der Diastereomeren (50/50 (**19**–**21**)) bestimmt werden. Im Gegensatz zur Addition von Elektrophilen (siehe oben) wird hier also keine asymmetrische Induktion durch das chirale Peptidfragment beobachtet. Charakteristisch für die Komplexe **19**–**21** ist jeweils die Resonanz des  $\alpha$ -CH-Protons am N,N-disubstituierten  $\alpha$ -Kohlenstoffatom

bei  $\delta$  6.2–5.9. Bei **19** und **20** wird dieses Signal aufgrund einer  $^4J(^1\text{H}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung über das Palladiumatom als Dublett beobachtet. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **19**–**21** geben eindeutig Aufschluß über die Richtung der Cycloaddition und zeigen, daß die Cyclisierung ausschließlich über das Palladiumatom verläuft. Belegt wird dies durch das Auftreten der C=N-Resonanz im Bereich von  $\delta$  184, die bei **19** und **20** aufgrund einer  $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung als Dublett erscheint. Erfolgt die Addition am Kohlenstoffatom der Imin-Gruppe, so verschwindet dagegen dieses Signal [26].

### 3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in Schlenkrohren und unter Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet, gereinigt und unter Argon aufbewahrt. Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt (**1** [27], **5**–**8** [30,31],  $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Re}(\text{CO})_5]^+\text{BF}_4^-$  [42],  $(\text{C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+\text{BF}_4^-$  [43]). IR: Nicolet 520 FT, Perkin–Elmer 841. NMR: Jeol GSX 270, Jeol EX 400 mit TMS oder Lösungsmittel als Standard. MS: Finnigan MAT 90, Matrixmaterial: *m*-NBA.

**2:** Zu einer Lösung von **1** (128 mg, 0.2 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  ( $\text{CO}_2$ -Isopropanol-Bad) 333  $\mu\text{l}$  einer 0.6 M Lösung von Natrium-*bis*(trimethylsilyl)amid in Toluol. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur engt man die intensiv gelbe Lösung bis auf 2 ml ein und versetzt mit ca. 30 ml Pentan. Der entstandene Niederschlag wird abzentrifugiert, die resultierende Lösung bis zur Trockne eingengt und das Produkt mehrere Tage im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Orangefarbenes Pulver; Ausb. 80 %. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2110 w, 2005 vs, 1987 s, 1941 s (CO).  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7.66–7.17 (m, 10H, Ph), 6.41 (s, 1H, HC=C), 3.64 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  189.7, 186.8, 186.1 (CO), 175.9 (HC=CO<sub>2</sub>Re), 154.2 (C=N), 144.3, 138.7, 129.5, 129.2, 129.0, 128.8, 128.4 (Ph), 97.0 (HC=C), 52.9 ( $\text{OCH}_3$ ). Anal. Gef.: C, 43.99; H, 2.59; N, 2.63.  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{NO}_6\text{Re}$  (550.57). Ber.: C, 43.63; H, 2.57; N, 2.54 %.

#### 3.1. Allgemeine Versuchsvorschrift für **9**–**12**

Zu einer Lösung von 0.5 mmol des jeweiligen C,N-Chelates in 10 bis 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden unter Rühren 525  $\mu\text{l}$  einer 1 M Lösung von NaOMe in Methanol zugetropft. Nach 2–3 h wird die orangefarbene bis rote Reaktionsmischung bis zur Trockne eingengt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wird mit Diethylether– $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, über eine A4-Fritte filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum ent-

fernt. Das Produkt wird bei 40–50°C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**9:** Rotes Pulver: Ausb. 75%. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1750 m ( $\text{CO}_2\text{R}$ ), 1642 m, 1578 m, 1568 s ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ), 1436 vs ( $\text{PPh}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7.78–7.37 (20H, PPh, Ph), 6.58 (dt, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.33 (dd, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.16–6.09 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 5.60 (d, 1H,  $\text{HC}=\text{C}$ ,  $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$  6.7 Hz), 3.77 (s, 2H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 3.64 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.70 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  172.7 (d,  $\text{NCO}$ ,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  3.3 Hz), 171.1 ( $\text{CO}_2\text{R}$ ), 158.5 (Pd–C), 152.5 (d,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  7.3 Hz), 143.8–123.1 (PPh, Ph), 90.3 ( $\text{HC}=\text{C}$ ), 51.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 49.6 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 36.8 ( $\text{NCH}_3$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (109.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  37.2. Anal. Gef.: C, 64.36; H, 4.95; N, 4.01.  $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_3\text{PPd}$  (691.13). Ber.: C, 64.30; H, 4.82; N, 4.05 %.

**10:** Rotes Pulver: Ausb. 70%. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1744 s ( $\text{CO}_2\text{R}$ ), 1641 m, 1596 w, 1566 vs ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.36–7.32 (m, 2H, Ph), 7.20–7.02 (m, 3H, Ph), 6.87–6.67 (m, 4H, Ph), 5.73 (d, 1H,  $\text{HC}=\text{C}$ ,  $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$  7.3 Hz), 4.44 ( $\psi$ t, 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 3.43 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.96 (br, 1H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.69 (br, 1H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.55–1.44 (m, 9H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.21–1.14 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.02 (td, 9H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$  16.6,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$  7.7 Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  173.7 ( $\text{CO}_2\text{R}$ ), 172.1 (d,  $\text{NCO}$ ,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  4.1 Hz), 159.4 (Pd–C), 152.6 (d,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  7.8 Hz), 142.0 (d, Ph), 135.4 (d, Ph), 135.2 (d, Ph), 129.6 (Ph), 128.8 (Ph), 124.5 (Ph), 124.0 (d, Ph), 123.5 (Ph), 91.2 ( $\text{HC}=\text{C}$ ), 59.1 ( $\alpha\text{-CH}$ ), 51.0 ( $\text{OCH}_3$ ), 46.8 ( $\text{NCH}_2$ ), 29.4, 24.5 ( $\text{CH}_2$ ), 15.7 (d,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  26.2 Hz), 8.6 ( $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (109.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  27.4. Anal. Gef.: C, 55.90; H, 6.36; N, 4.65.  $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_3\text{PPd}$  (573.01). Ber.: C, 56.60; H, 6.17; N, 4.89 %.

**11:** Rotes Pulver: Ausb. 80%. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1749 m ( $\text{CO}_2\text{R}$ ), 1643 m, 1596 w, 1566 s ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ), 1435 vs ( $\text{PPh}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7.72–7.37 (20H, PPh, Ph), 6.57 (dt, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.32 (dd, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.12–6.04 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 5.48 (d, 1H,  $\text{HC}=\text{C}$ ,  $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$  6.8 Hz), 4.21 (br, 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 3.56 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.24 (br, 1H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.13 (br, 1H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.06–1.76 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  174.1 ( $\text{CO}_2\text{R}$ ), 171.4 (d,  $\text{NCO}$ ,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  5.0 Hz), 158.7 (Pd–C), 152.3 (d,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  6.7 Hz), 142.6–123.0 (PPh, Ph), 91.2 (d,  $\text{HC}=\text{C}$ ,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  1.6 Hz), 58.6 ( $\alpha\text{-CH}$ ), 51.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 47.1 ( $\text{NCH}_2$ ), 30.0, 24.2 ( $\text{CH}_2$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (109.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  37.2. Anal. Gef.: C, 65.36; H, 4.97; N, 3.77.  $\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_3\text{PPd}$  (717.17). Ber.: C, 65.32; H, 4.93; N, 3.90 %.

**12:** Rotes Pulver: Ausb. 80%. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1744 s ( $\text{CO}_2\text{R}$ ), 1666 vs, br, 1568 s, 1554 m (Amid I,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ), 1436 vs ( $\text{PPh}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.85–6.97 (21H, PPh, Ph, NH), 6.66–6.60 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.51 (dd, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.28 (ddd, 1H,  $o\text{-H-C}_6\text{H}_4$ ), 5.80 (d, 1H,  $\text{HC}=\text{C}$ ,  $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$  7.2 Hz), 4.4–4.3 (m, 2H,  $2\alpha\text{-CH}$ ), 3.1 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.7 ( $\psi$ t, 1H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.5 (m,

1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.4 (dd, 1H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J_1$  10.8,  $J_2$  6.6 Hz), 1.62 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.23 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.09 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J$  7.1 Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  (67.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  172.6, 172.0 ( $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{NCO}$ ), 171.9 (d,  $\text{NCO}$ ,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  3.7 Hz), 159.1 (Pd–C), 152.9 (d,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  7.0 Hz), 144.2–123.8 (PPh, Ph), 91.8 ( $\text{HC}=\text{C}$ ), 59.6 ( $\alpha\text{-CH}$ ), 51.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 48.5 ( $\alpha\text{-CH}$ ), 47.3 ( $\text{NCH}_2$ ), 27.3, 24.7 ( $\text{CH}_2$ ), 17.6 ( $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (109.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  38.0. Anal. Gef.: C, 63.38; H, 4.70; N, 5.22.  $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{O}_4\text{PPd}$  (788.25). Ber.: C, 64.00; H, 5.13; N, 5.33 %.

### 3.2. Allgemeine Versuchsvorschrift für 13 und 14

Zu einer Lösung von **1** (128 mg, 0.2 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  ( $\text{CO}_2$ -Isopropanol-Bad) 333  $\mu\text{l}$  einer 0.6 M Lösung von Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in Toluol. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur engt man die intensiv gelbe Lösung bis auf 2 ml ein und versetzt mit ca. 30 ml Pentan. Der entstandene Niederschlag wird abzentrifugiert und verworfen. Die resultierende Lösung wird bis zur Trockne eingengt und der Rückstand in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Zu dieser Lösung gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  0.16 mmol des jeweiligen kationischen Komplexes und läßt langsam auf Raumtemperatur kommen. Nach 1–2 h wird die resultierende Lösung auf ca. 1 ml eingengt und das Produkt mit Pentan gefällt. Es wird einmal mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**13:** Hellgelbes Pulver: Ausb. 65%. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2127 m, 2033 vs, 2014 vs, 1995 vs, 1968 s (CO), 1645 m ( $\text{CO}_2\text{R}$ ). IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1646 s ( $\text{CO}_2\text{R}$ ), 1594 m, br ( $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ), 1062 s ( $\text{BF}_4$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7.57–7.40 (m, 10H, Ph), 5.20 (dd, 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ,  $^3J_1$  7.4,  $^3J_2$  4.8 Hz), 4.18 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.39–2.20 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Re}$ ), 0.88–0.81 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Re}$ ), 0.54–0.46 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Re}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  189.8, 188.4, 186.7, 186.5, 184.2, 183.9, 182.9, 180.2 (CO,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{CO}_2\text{R}$ ), 143.2, 136.7, 131.4, 131.1, 129.9, 129.7, 126.4, 126.0 (Ph), 74.3 ( $\alpha\text{-CH}$ ), 57.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 44.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Re}$ ), –14.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Re}$ ). FAB-MS ( $m\text{-NBA}$ ):  $m/z$  904 [ $\text{M}^+$ ]. Anal. Gef.: C, 32.40; H, 1.94; N, 1.45.  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{NO}_{11}\text{Re}_2$  (991.70). Ber.: C, 32.70; H, 1.83; N 1.41 %.

**14:** Hellbeigefarbenes Pulver: Ausb. 70%. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2127 m, 2056 vs, 2034 vs, 1983 vs, br (CO), 1645 s ( $\text{CO}_2\text{R}$ ). IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1643 vs ( $\text{CO}_2\text{R}$ ), 1603 w, 1591 w ( $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ), 1064 s ( $\text{BF}_4$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7.67–7.26 (m, 10H, Ph), 5.49 (d, ca. 0.7H,  $\alpha\text{-CH}$ ,  $^3J$  5.1 Hz), 5.38–5.10 (m, 2.3H,  $\alpha\text{-CH}$ ,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.22, 4.17 (je s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.14–1.23 (5H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  210.6 (Fe–CO), 191.6, 187.7, 187.3, 186.0, 183.6, 182.1 (CO,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{CO}_2\text{R}$ ), 143.3, 136.2, 132.0, 131.7, 130.0, 129.9, 127.6, 127.2 (Ph), 87.1, 83.8 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 72.8 ( $\alpha\text{-CH}$ ), 58.5, 57.6, 55.5 ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{OCH}_3$ ), 44.7 (CH), 28.6 ( $\text{CH}_2$ ).

FAB-MS (*m*-NBA):  $m/z$  770 [ $M^+$ ]. Anal. Gef.: C, 40.14; H, 2.37; N, 1.70.  $C_{29}H_{21}BF_4FeNO_9Re$  (856.40). Ber.: C, 40.67; H, 2.48; N, 1.63 %.

### 3.3. Allgemeine Versuchsvorschrift für 15–18

Zu einer Lösung von **11** bzw. **12** (0.15 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (5–10 ml) werden bei  $-78^\circ C$  ( $CO_2$ -Isopropanol-Bad) 0.15 mmol  $[(C_2H_4)Re(CO)_5]^+ BF_4^-$  bzw.  $[(C_6H_7)Fe(CO)_3]^+ BF_4^-$  gegeben und 1–4 h gerührt. Dann wird auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 1–3 h gerührt. Nach Filtration wird die Lösung auf ca. 1 ml eingengt, das Produkt mit Pentan gefällt, einmal mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**15:** Hellgelbes Pulver: Ausb. 84%; Smp.  $> 150^\circ C$  (Zers.). IR ( $CH_2Cl_2$ ,  $cm^{-1}$ ): 2130 w, 2012 vs, 1987 s (CO). IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1746 s ( $CO_2R$ ), 1609 s, 1594 s, 1570 vs (NCO, C=N, C=C), 1436 s ( $PPh_3$ ), 1057 vs, br ( $BF_4$ ).  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  7.71–7.37 (m, 20H, PPh, Ph), 6.94–6.68 (m, 3H,  $C_6H_4$ ), 6.39–6.35 (m, 1H,  $C_6H_4$ ), 4.87 (m, 1H,  $\alpha$ -CH), 4.41 (dd, 1H,  $\alpha$ -CH,  $J_1$  9.1,  $J_2$  3.6 Hz), 3.62 (m, 1H,  $NCH_2$ ), 3.55 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 3.47 (m, 1H,  $NCH_2$ ), 2.33–1.87 (m, 6H,  $\beta$ - $CH_2$ ,  $CH_2$ ), 1.32–0.85 (2H,  $ReCH_2$ ).  $^{13}C$ -NMR (67.9 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  184.8 ( $CO_{eq}$ ), 183.0 (C=N), 180.6 ( $CO_{ax}$ ), 178.5 (NCO), 170.4 ( $CO_2R$ ), 152.6 (Pd-C), 138.2–125.0 (PPh, Ph), 69.6 ( $\alpha$ -CH), 59.7 ( $\alpha$ -CH), 52.5 ( $OCH_3$ ), 49.0 ( $NCH_2$ ), 42.8 ( $\beta$ - $CH_2$ ), 28.6, 24.6 ( $CH_2$ ), –12.2 ( $ReCH_2$ ).  $^{31}P$ -NMR (109.3 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  37.3. Anal. Gef.: C, 47.66; H, 3.36; N, 2.37.  $C_{46}H_{39}BF_4N_2O_8PPdRe$  (1158.30). Ber.: C, 47.70; H, 3.40; N, 2.42 %.

**16:** Hellgelbes Pulver: Ausb. 88%. IR ( $CH_2Cl_2$ ,  $cm^{-1}$ ): 2130 w, 2012 vs, 1985 s (CO). IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ): 3366 w (NH), 1747 m ( $CO_2R$ ), 1688 m (Amid I), 1614 m, 1573 vs, 1533 w (NCO, C=N, C=C), 1437 s ( $PPh_3$ ), 1060 s, br ( $BF_4$ ).  $^1H$ -NMR (270 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  7.74–7.32 (m, 80H, PPh, Ph), 7.19, 7.07 (je d, 2H, NH), 6.95–6.65 (m, 13H,  $C_6H_4$ , NH), 6.42–6.33 (m, 4H,  $C_6H_4$ ), 6.26 (d, 1H, NH), 5.07–4.10 (m, 12H,  $\alpha$ -CH), 3.69, 3.64, 3.61, 3.39 (je s, 12H,  $OCH_3$ ), 3.70–3.18 (m, 8H,  $NCH_2$ ), 2.45–1.72 (m, 24H,  $\beta$ - $CH_2$ ,  $CH_2$ ), 1.33–0.77 (8H,  $ReCH_2$ ), 1.42, 1.24, 1.19, 1.08 (je d, 12H,  $CH_3$ ).  $^{31}P$ -NMR (109.3 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  37.7, 37.1, 36.9, 36.8. FAB-MS (*m*-NBA):  $m/z$  1143 [ $M^+$ ]. Anal. Gef.: C, 48.67; H, 3.78; N, 3.53.  $C_{49}H_{44}BF_4N_3O_9PPdRe$  (1229.39). Ber.: C, 47.87; H, 3.61; N, 3.42 %.

**17:** Hellgelbes Pulver: Ausb. 82%; Smp. 153–156°C (Zers.). IR ( $CH_2Cl_2$ ,  $cm^{-1}$ ): 2052 vs, 1980 vs, br (CO), 1748 m ( $CO_2R$ ). IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1745 s ( $CO_2R$ ), 1593 vs, 1580 vs, 1571 vs (NCO, C=N, C=C), 1436 s ( $PPh_3$ ), 1057 vs, br ( $BF_4$ ).  $^1H$ -NMR (270 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  7.65–7.44 (m, 20H, PPh, Ph), 6.93 (br, 2H,  $C_6H_4$ ), 6.73 (br, 1H,  $C_6H_4$ ), 6.39 (br, 1H,  $C_6H_4$ ), 5.19 (br, 2H),

4.87–4.77 (br, 1H,  $\alpha$ -CH), 4.40–4.25 (br, 1H,  $\alpha$ -CH), 3.85–2.65 (m, br, 8H), 2.29–1.30 (m, br, 6H).  $^{13}C$ -NMR (67.9 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  211.3 (CO), 183.0 (C=N), 176.7 (NCO), 170.2 ( $CO_2R$ ), 151.8 (Pd-C), 138.2–125.1 (PPh, Ph), 86.5, 85.9 (C=C–C=C), 68.1 ( $\alpha$ -CH), 60.2, 59.1, 58.1 ( $\alpha$ -CH, C=C–C), 52.5 ( $OCH_3$ , u. LM), 49.7 ( $NCH_2$ ), 44.1 ( $\beta$ -CH), 28.8, 27.2, 24.6 ( $\gamma$ - $CH_2$ ,  $CH_2$ ).  $^{31}P$ -NMR (109.3 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  37.3, 37.1, 37.0. Anal. Gef.: C, 55.56; H, 4.17; N, 2.67.  $C_{48}H_{42}BF_4FeN_2O_6PPd$  (1023.0). Ber.: C, 56.36; H, 4.15; N, 2.74 %.

**18:** Das Produkt kann aus  $CH_3CN$ /Ether umkristallisiert werden. Farbloses Pulver; Ausb. 88%; Smp. 161–162°C. IR ( $CH_2Cl_2$ ,  $cm^{-1}$ ): 2052 vs, 1980 vs, br (CO), 1743 m ( $CO_2R$ ), 1688 m (Amid I). IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ): 3360 (NH), 1745 m ( $CO_2R$ ), 1688 m (Amid I), 1600 m, 1572 s, br, 1537 w (NCO, C=N, C=C), 1439 s ( $PPh_3$ ), 1059 s, br ( $BF_4$ ).  $^1H$ -NMR (270 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  7.72–7.47 (m, 20H, PPh, Ph), 7.00–6.72 (m, 3H,  $C_6H_4$ ), 6.42 (dd, 1H,  $C_6H_4$ ), 6.22 (d, 1H, NH,  $^3J$  7.0 Hz), 5.22 (m, 2H), 4.84 ( $\psi$ t, 1H,  $\alpha$ -CH), 4.48 (dd, 1H,  $\alpha$ -CH), 4.17 ( $\psi$ q, 1H,  $\alpha$ -CH), 3.66–3.48 (m, 5H,  $OCH_3$ ,  $NCH_2$ ), 3.04 (m, 1H), 2.95 (m, 1H), 2.65 (m, 1H), 2.24–1.87 (m, 5H), 1.33 (m, 1H), 1.21 (d, 3H,  $CH_3$ ,  $^3J$  7.2 Hz).  $^{13}C$ -NMR (67.9 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  211.1 (CO), 182.7 (C=N), 176.7 (NCO), 172.7 ( $CO_2R$ ), 168.8 (NCO), 151.7 (Pd-C), 138.0–125.2 (PPh, Ph), 86.2, 85.9 (C=C–C=C), 68.0 ( $\alpha$ -CH), 61.4, 59.0, 57.9 ( $\alpha$ -CH, C=C–C), 52.2 ( $OCH_3$ ), 49.8, 48.4 ( $NCH_2$ ,  $\alpha$ -CH), 44.1 ( $\beta$ -CH), 28.4, 27.6, 24.4 ( $\gamma$ - $CH_2$ ,  $CH_2$ ), 17.2 ( $CH_3$ ).  $^{31}P$ -NMR (109.3 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  36.9, 36.5. FAB-MS (*m*-NBA):  $m/z$  1006 [ $M^+$ ]. Anal. Gef.: C, 55.85; H, 4.54; N, 3.80.  $C_{51}H_{47}BF_4FeN_3O_7PPd$  (1094.08). Ber.: C, 55.99; H, 4.34; N, 3.84 %.

### 3.4. Allgemeine Versuchsvorschrift für 19–21

Zu einer Lösung von **11** bzw. **12** (0.15 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (5–10 ml) werden bei  $-78^\circ C$  ( $CO_2$ -Isopropanol-Bad) 0.15 mmol *N*-Phenyl- bzw. *N*-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion gegeben und 2 h gerührt. Dann wird die gelbe bis orangefarbene Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 2–3 h gerührt. Nach Filtration wird auf ca. 1 ml eingengt, das Produkt mit Pentan gefällt, einmal mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**19:** Gelbes Pulver: Ausb. 76%; Smp. 170–172°C. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1745 m ( $CO_2R$ ), 1717 s (NC=ON), 1661 vs, br (Amid I, NC=ON), 1598 w, 1573 w, 1552 w (C=N, C=C), 1436 s ( $PPh_3$ ).  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  7.92–7.14 (40H, PPh, Ph), 6.88–6.70 (m, 6H,  $C_6H_4$ ), 6.42–6.39 (m, 2H,  $C_6H_4$ ), 6.06 (d, 1H,  $NCHN$ ,  $^4J(^{31}P, ^1H)$  4.1 Hz), 5.94 (d, 1H,  $NCHN$ ,  $^4J(^{31}P, ^1H)$  4.6 Hz), 4.50 (dd, 1H,  $\alpha$ -CH), 4.31 (dd, 1H,  $\alpha$ -CH), 3.88 (m, 2H,  $NCH_2$ ), 3.78 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 3.64 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 3.05–2.84 (2H,  $NCH_2$ ), 2.79 (s, 3H,

NCH<sub>3</sub>), 2.75 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.23–1.67 (m, 8H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 183.9 (d, C=N, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) 3.1 Hz), 183.6 (d, C=N, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) 3.5 Hz), 172.6 (CO<sub>2</sub>R), 172.0 (CO<sub>2</sub>R), 165.2 (NCO), 164.4 (NCO), 160.8 (d, Pd–C, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) 4.2 Hz), 160.4 (d, Pd–C, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) 5.3 Hz), 159.0, 154.1, 154.0, 153.5 (C<sub>2</sub>-*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, NCON), 137.8–123.8 (PPh, Ph), 70.2 (NCHN), 69.6 (NCHN), 60.8 (α-CH), 59.7 (α-CH), 51.7 (OCH<sub>3</sub>), 51.6 (OCH<sub>3</sub>), 47.2 (NCH<sub>2</sub>), 46.9 (NCH<sub>2</sub>), 28.7, 28.6, 25.3, 24.7, 22.7 (CH<sub>2</sub>, NCH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (109.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 36.2, 36.0, 35.7, 35.5. Anal. Gef.: C, 59.69; H, 4.88; N, 8.06. C<sub>42</sub>H<sub>38</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>PPd·1/4 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (851.46). Ber.: C, 59.60; H, 4.57; N, 8.22 %.

**20:** Gelbes Pulver: Ausb. 82%; Smp. 176–178°C. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1743 m (CO<sub>2</sub>R), 1723 s (NC=ON), 1667 vs, br (Amid I, NC=ON), 1616 w, 1598 w, 1573 w, 1552 w (C=N, C=C), 1435 s (PPh<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7.96–7.18 (50H, PPh, Ph), 6.92–6.74 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.43–6.40 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.18 (d, 1H, NCHN, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) 4.0 Hz), 6.06 (d, 1H, NCHN, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) 4.8 Hz), 4.55 (dd, 1H, α-CH), 4.35 (dd, 1H, α-CH), 3.98 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.81 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.66 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.98 (m, 1H, NCH<sub>2</sub>), 2.86 (m, 1H, NCH<sub>2</sub>), 2.26–1.68 (m, 8H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 183.9 (d, C=N, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) 3.7 Hz), 183.6 (d, C=N, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) 3.0 Hz), 172.4 (CO<sub>2</sub>R), 171.8 (CO<sub>2</sub>R), 164.7 (NCO), 164.4 (NCO), 158.5 (d, Pd–C, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) 5.0 Hz), 158.0 (d, Pd–C, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) 6.0 Hz), 155.9, 155.7, 153.2, 152.7, 151.5, 150.9 (C<sub>2</sub>-*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, NCON), 137.2–124.2 (PPh, Ph), 68.8 (NCHN), 68.3 (NCHN), 60.0 (α-CH), 59.6 (α-CH), 52.2 (OCH<sub>3</sub>), 52.2 (OCH<sub>3</sub>), 46.8 (NCH<sub>2</sub>), 46.8 (NCH<sub>2</sub>), 29.2, 28.9, 25.2, 25.0 (CH<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (109.3 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 35.0, 34.9. Anal. Gef.: C, 62.58; H, 4.38; N, 7.52. C<sub>47</sub>H<sub>40</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>PPd (892.31). Ber.: C, 63.26; H, 4.53; N, 7.84 %.

**21:** Gelbes bis orangefarbenes Pulver: Ausb. 82%; Smp. 163–166°C. IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3303 w (NH), 1743 m (CO<sub>2</sub>R), 1722 s (NC=ON), 1662 vs, br (Amid I, NC=ON), 1615 w, 1574 w, 1552 w (C=N, C=C), 1435 s (PPh<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8.04–7.15 (m, 52H, PPh, Ph, NH), 6.94–6.76 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.70 (dd, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J*<sub>1</sub> 7.4, *J*<sub>2</sub> 1.7 Hz), 6.50 (dd, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J*<sub>1</sub> 7.6, *J*<sub>2</sub> 4.2 Hz), 6.44 (dd, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J*<sub>1</sub> 7.3, *J*<sub>2</sub> 3.4 Hz), 6.17 (m, 2H, NCHN), 4.63–4.53 (m, 2H, α-CH), 4.41–4.30 (m, 2H, α-CH), 4.08–4.01 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.74, 3.66 (je s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.94 (m, 1H, NCH<sub>2</sub>), 2.38 (m, 1H, NCH<sub>2</sub>), 2.17–1.58 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.45 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J 7.3 Hz), 1.16 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J 7.2 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 184.6, 183.7 (C=N), 173.3 (CO<sub>2</sub>R), 172.8 (CO<sub>2</sub>R), 170.9, 170.7 (NCO), 165.2, 164.7 (NCO), 158.9 (d, Pd–C, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) 4.2 Hz), 158.2 (d, Pd–C, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) 6.4 Hz), 155.9, 154.3, 153.4, 152.8, 151.9, 151.1 (C<sub>2</sub>-*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, NCON), 137.2–124.4 (PPh, Ph), 69.9 (NCHN), 68.8 (NCHN), 60.8 (α-CH), 60.7 (α-CH), 52.3 (OCH<sub>3</sub>), 52.1 (OCH<sub>3</sub>), 48.5, 48.2, 47.2, 46.8

(α-CH, NCH<sub>2</sub>), 28.7, 25.0, 24.1 (CH<sub>2</sub>), 17.7, 16.9 (CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (109.3 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 36.7, 36.3. FAB-MS (*m*-NBA): *m/z* 963 [M<sup>+</sup>]. Anal. Gef.: C, 61.11; H, 4.75; N, 8.50. C<sub>50</sub>H<sub>45</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>PPd·1/4 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (984.62). Ber.: C, 61.30; H, 4.67; N, 8.53 %.

## Anerkennung

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn, und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, gilt unser Dank für großzügige Förderung. Herrn Professor Rolf Huisgen, München, danken wir herzlich für wertvolle Hinweise.

## Literatur

- [1] B. Schreiner, R. Urban, A. Zografidis, K. Sünkel, K. Polborn, W. Beck, Z. Naturforsch. (im Druck).
- [2] (a) D. Seebach, Angew. Chem. 100 (1988) 1685; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27 (1988) 1624. (b) B. Trost, C.H. Heathcock (Ed.), Comprehensive Organic Synthesis, vol. 2, Pergamon, Oxford 1991.
- [3] (a) J. Vicente, J.-A. Abad, R. Berge, P.G. Jones, D. Bautista, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1995) 3093. (b) E. Henig, M. Schulz, H. Werner, Chem. Commun. (Cambridge) (1997) 2349. (c) S.G. Davies, Pure & Appl. Chem. 60 (1988) 13. (d) E. Lippmann, J. Milke, K. Sünkel, W. Beck, J. Organomet. Chem. 479 (1994) 221. (e) P. Veya, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, Organometallics 12 (1993) 4892. (f) F. Balegroune, D. Grandjean, D. Lakkis, D. Matt, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1992) 1084. (g) J.F. Hartwig, R.A. Andersen, R.G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 5670.
- [4] (a) T. Wirth, Angew. Chem. 109 (1997) 235. (b) Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 36 (1997) 225. (c) A. Studer, Synthesis (1996) 793. (d) A.G. Myers, J.L. Gleason, T. Yoon, D.W. Kung, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 656.
- [5] U. Schöllkopf, Pure & Appl. Chem. 55 (1983) 1799.
- [6] A. Studer, D. Seebach, Liebigs Ann. (1995) 217.
- [7] E. Vedejs, S.C. Fields, M.R. Schrimpf, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 11612.
- [8] M.J. O'Donnell, W.D. Bennett, Tetrahedron 44 (1988) 5389 und dort zitierte Literatur.
- [9] (a) R. Grandel, U. Kazmaier, B. Nuber, Liebigs Ann. (1996) 1143. (b) U. Kazmaier, R. Grandel, Synlett (1995) 945.
- [10] U. Kazmaier, Liebigs Ann./Recueil (1997) 285.
- [11] (a) F.H. van der Steen, J. Boersma, A.L. Spek, G. van Koten, Organometallics 10 (1991) 2467. (b) F.H. van der Steen, H. Kleijn, A.L. Spek, G. van Koten, J. Org. Chem. 56 (1991) 5868. (c) F. van der Steen, H. Kleijn, J.T.B.H. Jastrzebski, G. van Koten, J. Org. Chem. 56 (1991) 5147. (d) H.L. van Maanen, J.T.B.H. Jastrzebski, J. Verweij, A.P.G. Kieboom, A.L. Spek, G. van Koten, Tetrahedron: Asymmetry. 4 (1993) 1441. (e) F.H. van der Steen, G.P.M. van Mier, A.L. Spek, J. Kroon, G. van Koten, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 5742. (f) F.H. van der Steen, H. Kleijn, G.J.P. Britovsek, J.T.B.H. Jastrzebski, G. van Koten, J. Org. Chem. 57 (1992) 3906. (g) F.H. van der Steen, G. van Koten, Tetrahedron 47 (1991) 7503.
- [12] (a) P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusausoy, J. Fischer, A. Mitschler, L. Ricard, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 5115. (b) J. Andrieu, P. Braunstein, F. Naud, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1996) 2903. (c) P. Braunstein, Y. Chauvin, J. Nähring, A. De

- Cian, J. Fischer, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli, *Organometallics* 15 (1996) 5551. (d) P. Veya, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, A. Dedien, F. Ingold, P. Braunstein, *Organometallics* 12 (1993) 4359. (e) S.E. Bouaoud, P. Braunstein, D. Grandjean, D. Matt, D. Nobel, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2279. (f) P. Braunstein, D. Nobel, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1927. (g) P. Braunstein, T.M.G. Carneiro, D. Matt, *Organometallics* 8 (1989) 1737. (h) A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* 108 (1994) 27. (i) F. Balegroune, D. Grandjean, D. Lakkis, D. Matt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 1084. (j) G. Henig, M. Schulz, H. Werner, *Chem. Commun. (Cambridge)* (1997) 2349.
- [13] (a) W. Keim, *Angew. Chem.* 102 (1990) 251. (b) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 235. (c) K. Hirose, W. Keim, *J. Mol. Cat.* 73 (1992) 271. (d) W. Keim, *New. J. Chem.* 18 (1994) 93. (e) J. Pietsch, P. Braunstein, Y. Chauvin, *New. J. Chem.* (1998) 467.
- [14] D. Seebach, O. Bezencon, B. Jaun, T. Pietzonka, J.L. Matthews, F.N.M. Kühnle, W.B. Schweizer, *Helv. Chim. Acta.* 79 (1996) 588.
- [15] (a) H.G. Bossler, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta.* 77 (1994) 1124. (b) S.A. Miller, S.L. Griffiths, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta.* 76 (1993) 563.
- [16] D. Seebach, A.K. Beck, H.G. Bossler, C. Gerber, S.Y. Ko, C.W. Murtiashaw, R. Naef, S. Shoda, A. Thaler, *Helv. Chim. Acta* 76 (1993) 1564.
- [17] (a) S.L. Schreiber, *Science* 251 (1991) 283. (b) A. Rügger, M. Kuhn, H. Lichti, H.-R. Loosli, R. Huguenin, C. Quiquerez, A. von Wartburg, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 1075.
- [18] (a) R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75 (1963) 604, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 565, 633. (b) R. Huisgen, in: A. Padwa (Ed.), *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, New York (1984), vol. 1, p. 1. (c) R. Huisgen, *The Adventure Playground of Mechanisms and Novel Reactions*, ACS, Washington, DC (1994). (d) R. Huisgen, R. Grashey, E. Steingruber, *Tetrahedron Lett.* (1963) 1441. (e) R. Huisgen, H. Gotthardt, H.O. Bayer, *Angew. Chem.* 76 (1964) 185; (f) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 135; (g) *Tetrahedron Lett.* 481 (1964). (h) H. Gotthardt, R. Huisgen, H.O. Bayer, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 4340. (i) G. Bianchi, C. De Micheli, R. Gandolfi, *Angew. Chem.* 91 (1979) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 721. (j) J.W. Lown, in A. Padwa (Ed.), *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, New York (1984), Vol. 1, 653.
- [19] (a) K.V. Gothelf, K.A. Jørgensen, *Chem. Rev.* 98 (1998) 863. (b) H. Waldmann, *Synlett* (1995) 133.
- [20] (a) R. Grigg, *Tetrahedron: Asymmetry* 6 (1995) 2475. (b) D.M. Cooper, R. Grigg, S. Hargreaves, P. Kennewell, J. Redpath, *Tetrahedron* 51 (1995) 7791. (c) D.A. Barr, M.J. Dorrity, R. Grigg, S. Hargreaves, J.F. Malone, J. Montgomery, J. Redpath, P. Stevenson, M. Thornton-Pett, *Tetrahedron* 51 (1995) 273. (d) T. Coulter, R. Grigg, J.F. Malone, V. Sridharan, *Tetrahedron Lett.* 32 (1991) 5417. (h) D.A. Barr, M.J. Dorrity, R. Grigg, J.F. Malone, J. Montgomery, S. Rajviroongit, P. Stevenson, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 6569. (i) R. Grigg, V. Sridharan, S. Suganthan, A.W. Bridge, *Tetrahedron* 51 (1995) 295. (j) R. Grigg, Z. Rankovic, M. Thornton-Pett, A. Somasunderam, *Tetrahedron* 49 (1993) 8679. (k) D.A. Barr, G. Donegan, R. Grigg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1989) 1550. (l) D.A. Barr, R. Grigg, H.Q.N. Gunaratne, J. Kemp, P. McMeekin, V. Sridharan, *Tetrahedron* 44 (1988) 557. (m) Übersichtsartikel: R. Grigg, V. Sridharan, *Adv. Cycloadd.* 3 (1993) 161. (n) R. Grigg, *Chem. Soc. Rev.* 16 (1987) 89. (o) S. Kanemasa, H. Yamamoto, E. Wada, T. Sakurai, K. Urushido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 2857.
- [21] (a) R. Grigg, H.Q.N. Gunaratne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1982) 384. (b) Review über N-metallierte Azomethinylide: S. Kanemasa, O. Tsuge, *Adv. Cycloadd.* 3 (1993) 99.
- [22] Review über metallvermittelte Cycloadditionen: H.-W. Frühauf, *Chem. Rev.* 97 (1997) 523.
- [23] (a) L. Casella, M. Gullotti, A. Pasini, G. Ciani, M. Manassero, M. Sansoni, A. Sironi, *Inorg. Chim. Acta* 20 (1976) L31. (b) L. Casella, M. Gullotti, A. Pasini, R. Psaro, *Synthesis* (1979) 150. (c) L. Casella, M. Gullotti, E. Melani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1982) 1827.
- [24] R. Grigg, V. Sridharan, S. Thianpatanagul, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1986) 1669, zit. Lit.
- [25] R. Grigg, J. Devlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 631.
- [26] B. Schreiner, R. Urban, A. Zografidis, K. Sünkel, K. Polborn, W. Beck, *Z. Naturforsch. (im Druck)*.
- [27] A. Böhm, K. Sünkel, K. Polborn, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 552 (1998) 237.
- [28] Die  $\alpha$ -CH-Acidität von koordinierten Schiffbasen von  $\alpha$ -Aminosäureestern wurde schon von Pfeiffer erkannt, (a) P. Pfeiffer, W. Offermann, H. Wermer, *J. Prakt. Chem.* 159 (1941) 313; vgl. hierzu auch: Y. Yamaguchi, S. Yamamatsu, T. Furusawa, S. Yano, M. Saburi, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2010. (b) D.E. Metzler, J.D. Longenecker, E.E. Snell, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 639. (c) M. Sato, K. Okawa, S. Akabori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 30 (1957) 937. (d) Y.N. Belokon, *Pure Appl. Chem.* 64 (1992) 1917.
- [29] Metalllenolatkomplexe des Rheniums wurden auch von Bergman beschrieben, (a) J.G. Stack, J.J. Doney, R.G. Bergman, C.H. Heathcock, *Organometallics* 9 (1990) 453. (b) J.J. Doney, R.G. Bergman, C.H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3724. (c) J.G. Stack, R.D. Simpson, F.J. Hollander, R.G. Bergman, C.H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2716.
- [30] A. Böhm, B. Schreiner, N. Steiner, R. Urban, K. Sünkel, K. Polborn, W. Beck, *Z. Naturforsch.* 53b (1998) 191.
- [31] A. Böhm, K. Polborn, W. Beck, *Z. Naturforsch.* 54b (1999) 300.
- [32] (a) G. Fischer, *Angew. Chem.* 106 (1994) 1479. (b) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 1415. (c) D. Kern, M. Schutkowski, T. Drakenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 8403. (d) G.P. Harhay, B.S. Hudson, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3511. (e) S.V. Santhana Mariappan, D.L. Rabenstein, *J. Org. Chem.* 57 (1992) 6675. (f) M. Keller, C. Sager, P. Dumy, M. Schutkowski, G.S. Fischer, M. Mutter, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 2714. (g) L.D. Pettit, I. Steel, G. Formicka-Kozłowska, T. Tatarowski, M. Bataille, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1985) 535. (h) D. Voet, J.G. Voet, *Biochemie, VCH, Weinheim*, 1992, p. 141.
- [33] E. Schaumann, S. Sieveking, W. Walter, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3589.
- [34] (a) W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* 105 (1993) 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 923. (b) L.A.P. Kane-Maguire, E.D. Honig, D.A. Sweigart, *Chem. Rev.* 84 (1984) 525.
- [35] (a) G. Jaouen, A. Vessieres, I.S. Butler, *Acc. Chem. Res.* 26 (1993) 361. (b) J.A. Carver, B. Fates, L.A.P. Kane-Maguire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993) 928. (c) L.A.P. Kane-Maguire, R. Kanitz, P. Jones, P.A. Williams, *J. Organomet. Chem.* 464 (1994) 203. (d) C.E. Anson, C.S. Creaser, O. Egd, M.A. Fey, G.R. Stephenson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 39. (e) W.S. Sheldrick, A. Gleichmann, *J. Organomet. Chem.* 470 (1994) 183. (f) A.J. Gleichmann, J.M. Wolff, W.S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995) 1549. (g) A. Gorfti, M. Salmain, G. Jaouen, M.J. McGlinchey, A. Bennouna, A. Mousseur, *Organometallics* 15 (1996) 142. (h) D. Osella, M. Ravera, M. Vincenti, M. Salmain, G. Jaouen, *Organometallics* 15 (1996) 3037. (i) S. Blanalt, M. Salmain, B. Malézieux, G. Jaouen, *Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 6561. (j) J.M. Wolff, W.S. Sheldrick, *Chem. Ber.* 130 (1997) 981. (k) J.M. Wolff, W.S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* 531 (1997) 141. (l) B. Kayser, K. Polborn, W. Steglich, W. Beck, *Chem. Ber./Recueil* 130 (1997) 171. (m) B. Kayser, H. Nöth, M. Schmidt, W. Steglich, W. Beck, *Chem. Ber.* 129 (1996) 1617.



- [36] (a) B. Olgemöller, W. Beck, Chem. Ber. 114 (1981) 867. (b) K. Raab, U. Nagel, W. Beck, Z. Naturforsch. 38b (1983) 1466. (c) J. Breimair, B. Niemer, K. Raab, W. Beck, Chem. Ber. 124 (1991) 1059. (d) H. Werner, R. Werner, Chem. Ber. 118 (1985) 4543. (e) J. Breimair, T. Weidmann, B. Wagner, W. Beck, Chem. Ber. 124 (1991) 2431. (f) K. Raab, W. Beck, Chem. Ber. 117 (1984) 3169. (g) M. Wieser, K. Karaghiosoff, W. Beck, Chem. Ber. 126 (1993) 1081. (h) J. Breimair, T. Weidmann, B. Wagner, W. Beck, Chem. Ber. 124 (1991) 2431. (i) S. Hüffer, Dissertation, Universität München (1994).
- [37] (a) A.J. Pearson, in: Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon, Oxford, 1982, vol. 8, p. 939. (b) A.J. Pearson, Acc. Chem. Res. 13 (1980). (c) A.J. Pearson, Pure & Appl. Chem. 55 (1983) 1767. (d) H.-J. Knölker, Synlett (1992) 371. (e) W.A. Donaldson, Aldrichim. Acta 30 (1997) 17. (f) B.F.G. Johnson, J. Lewis, D.G. Parker, P.R. Raithby, G.M. Sheldrick, J. Organomet. Chem. 150 (1978) 115. (g) J.J. Guy, B.E. Reichert, Acta Cryst. B32 (1976) 2504. (h) S.G. Davies, M.L.H. Green, D.M.P. Mingos, Tetrahedron 34 (1978) 3047. (i) S.G. Davies, Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis, Pergamon, Oxford, 1982 (Chapter 4.1), p. 117.
- [38] Orthopalladierte Enolate aus aromatischen Schiffbasen von  $\alpha$ -Aminosäureestern reagieren mit Alkylhalogeniden zu den entsprechenden alkylsubstituierten Derivaten, R. Urban, Dissertation, Universität München (1995).
- [39] (a) A.J. Birch, P.E. Cross, J. Lewis, D.A. White, S.B. Wild, J. Chem. Soc. A (1968) 332. (b) L.A.P. Kane-Maguire, R. Kanitz, P. Jones, P.A. Williams, J. Organomet. Chem. 464 (1994) 203.
- [40] Charakteristisch für die Koordination der Carbonylgruppe des Esters ist die Verschiebung der CO-Bande nach kleineren Wellenzahlen im Vergleich zum freien Ester. Vgl. z.B. (a) M.P. Springer, C. Curran, Inorg. Chem. 2 (1963) 1270, (b) M.D. Alexander, D.H. Bush, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 1130, (c) R.W. Hay, L.J. Porter, Aust. J. Chem. 20 (1967) 675, (d) R. Bergs, R. Krämer, M. Maurus, B. Schreiner, R. Urban, Ch. Missling, K. Polborn, K. Sünkel, W. Beck, Z. Naturforsch. 51b (1996) 187.
- [41] (a) B. Niemer, J. Breimair, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck, Chem. Ber. 124 (1991) 2227. (b) B. Niemer, J. Breimair, T. Völkel, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck, Chem. Ber. 124 (1991) 2237. (c) T. Ederer, Dissertation, Universität München (1995).
- [42] W. Beck, K. Raab, Inorg. Synth. 26 (1989) 110.
- [43] A.J. Birch, P.E. Cross, J. Lewis, D.A. White, S.B. Wild, J. Chem. Soc. A (1968) 332.