

- WILEY-VCH, **1998**, S. 625–683; c) R. L. Halterman, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 965–994.
- [3] Ausnahmen sind möglich, wenn z.B. aufgrund von Konformationsänderungen mehrere aktive Katalysatorzentren vorliegen und diese die Polymerisation zu unterschiedlichen Polyolefinen katalysieren. Eine Überlagerung enger Verteilungen ergibt daraufhin in der Regel eine breite Molekulargewichtsverteilung mit einer oder mehreren „Schultern“. Siehe auch: a) R. Leino, H. J. G. Luttikhedde, P. Lehmus, C.-E. Wilén, R. Sjöholm, A. Lehtonen, J. V. Seppälä, J. H. Näsman, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 559, 65–72; b) D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guérin, R. E. v. H. Spence, W. Xu, D. G. Harrison, *Organometallics* **1998**, 18, 1116–1118; c) G. H. Llinas, R. O. Day, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Organometallics*, **1993**, 12, 1283–1288, zit. Lit.; d) A. Yano, S. Hasegawa, T. Kaneko, M. Sone, M. Sato, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 1542–1553; C. Janiak, K. C. H. Lange, U. Versteeg, D. Lentz, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1517–1529.
- [4] P. Jutzi, T. Redeker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 663–674.
- [5] C. Müller, D. Lilge, M. O. Kristen, P. Jutzi (Elenac GmbH), Patentanmeldung OZ 0775/00013 (1. Februar 1999).
- [6] a) J. E. Park, B.-J. Bae, Y. Kim, J. T. Park, I.-H. Suh, *Organometallics* **1999**, 18, 1059–1067; b) Y. Kim, J. H. Kim, J. E. Park, H. Song, J. T. Park, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545/546, 99–103.
- [7] Der intramolekular basenstabilisierte Komplex $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NMe}_2)\text{CMe}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3]\text{ZrCH}_3]^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ konnte isoliert werden und ist nicht katalytisch aktiv. Erst nach Zugabe von AlR_3 erhält man eine katalytisch aktive Spezies.
- [8] a) P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **1996**, 15, 4153–4161; b) P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1509–1515.
- [9] Zur Polymerisation von Ethylen mit 4/MAO siehe *Experimentelles*; $\text{Zr}:\text{Al} = 1:1000$, $n(\text{Zr}) = 3 \times 10^{-5}$ mol; Polymerisationstemperatur $T = 50^\circ\text{C}$, Aktivität: 59 $\text{kg}_{\text{PE}}(\text{mol}_{\text{Zr}}\text{h bar})^{-1}$.
- [10] R. H. Boyd, P. J. Phillips in *The Science of Polymer Molecules*, Cambridge University Press, **1993**, S. 18–59.
- [11] Herstellung von **1**: P. Jutzi, C. Müller, *Synthesis*, im Druck.

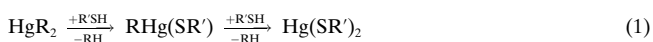
Intrazellulärer Abbau von Diorganoquecksilber-Verbindungen durch biologische Thiole – Einblicke aus Modellreaktionen**

Henry Strasdeit,* Angelika von Döllen, Wolfgang Saak und Michaela Wilhelm

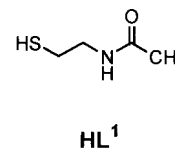
Dimethylquecksilber HgMe_2 , die einfachste Diorganoquecksilber-Verbindung, wird als „Supergift“ eingestuft, von dem wenige Tropfen, auf die Haut gelangt, für einen Erwachsenen tödlich sind.^[1,2] Bemerkenswert ist, dass nach der Exposition zunächst einige Monate vergehen, bis erste charakteristische Symptome schwere Schädigungen des Zentralnervensystems (ZNS) erkennen lassen. Schnell und mit

anderen Symptomen tritt dagegen die Giftwirkung des Diphenylquecksilbers HgPh_2 ein; sie ähnelt der anorganischer Hg^{II} -Salze.^[3] Auf molekularer Ebene lassen sich diese Befunde bisher nur ansatzweise erklären, doch dürften das Ausmaß und die Geschwindigkeit des Abbaus der HgR_2 -Verbindungen zu RHg^+ und schließlich zu Hg^{2+} eine zentrale Rolle spielen.^[4]

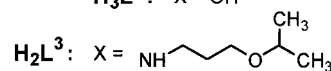
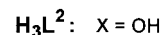
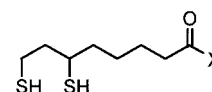
Wir haben uns aus der Sicht des Komplexchemikers mit der Frage beschäftigt, welcher Art diese Abbaureaktionen im menschlichen Organismus sein können. Der polare Charakter der Hg-C-Bindungen ($\text{Hg}^{\delta+}\text{-C}^{\delta-}$), der unter anderem durch quantenmechanische Rechnungen an HgMe_2 und HgPh_2 bestätigt wurde,^[5] sowie die protischen Bedingungen in den meisten biologischen Kompartimenten legen Reaktionen mit Brønsted-Säuren nahe. Wegen ihrer Acidität, ihrer intrazellulären Häufigkeit und insbesondere wegen der hohen thermodynamischen Stabilität der Hg-S-Bindung („Thiophilie“ von Hg^{II}) werden biologische Thiole als wichtigste Reaktionspartner vermutet [Gl. (1)].



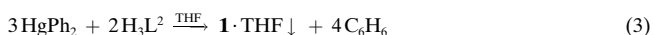
Tatsächlich konnten wir aus Umsetzungen von HgPh_2 mit dem Thiol *N*-Acetylcysteamin HL^1 , einem Modell für die biologischen Monothiole Glutathion und Coenzym A, nacheinander beide Dearylierungsstufen als PhHgL^1 bzw. HgL_2^1 isolieren ($\text{HgPh}_2:\text{HL}^1 = 1:2$, Raumtemperatur, Tetrahydrofuran (THF); siehe *Experimentelles*). Darüber hinaus ließ sich in $[\text{D}_7]\text{N,N}$ -Dimethylformamid NMR-spektroskopisch die Symmetrisierung von PhHgL^1 nachweisen [Gl. (2)].



HgL_2^1 muss somit nicht notwendigerweise durch den direkten Angriff von HL^1 an PhHgL^1 entstehen. Alternativ könnte HL^1 ausschließlich mit HgPh_2 reagieren, zunächst mit dem ursprünglich vorhandenen und später mit dem durch Symmetrisierung nachgelieferten. Diese Ergebnisse zeigen, dass HgPh_2 durch ein geeignetes Thiol schon unter milden Bedingungen vollständig dearyliert werden kann.^[6]



Eine analoge Umsetzung von HgPh_2 mit dem Coenzym Dihydroliponsäure H_3L^2 führte ebenfalls zu beiden Dearylierungsstufen. Unerwartet traten sie hier jedoch als Komponenten desselben Komplexes auf. Dieser Komplex, $[\text{Hg}(\text{PhHg})_2(\text{HL}^2)_2]$ **1**, wurde in guter Ausbeute als schwerlösliches THF-Addukt isoliert [Gl. (3), siehe *Experimentelles*].



1·THF entsteht weitgehend unabhängig vom stöchiometrischen Verhältnis, in dem die Edukte eingesetzt werden.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Strasdeit, Dr. A. von Döllen, Dipl.-Chem. W. Saak, Dipl.-Chem. M. Wilhelm
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, 26129 Oldenburg (Deutschland)
Fax: (+49) 441-798-3329
E-mail: henry.strasdeit@uni-oldenburg.de

[**] Coordination Chemistry of Lipoic Acid and Related Compounds, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 2. Mitteilung: Lit. [11].

Auch mit dem Amid H_2L^3 , das wir als sterisch äquivalentes Modell für die Dihydrolipoyl-Lysyl-Seitenkette („swinging arm“) in Enzymen synthetisierten, bildet HgPh_2 einen Komplex analoger Zusammensetzung. Dadurch ist ausgeschlossen, dass die Carbonsäurefunktion der Dihydroliponsäure für die Entstehung von **1** bestimmend ist. Die Kristallstrukturanalyse^[7] ergab, dass **1** ein dreikerniger, zentrosymmetrischer Komplex ist (Abbildung 1). Jedes der beiden peripheren

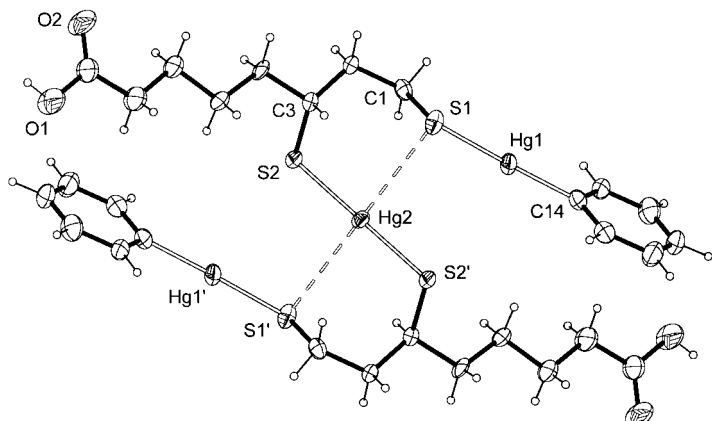


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Hg1-S1 2.356(2), Hg1-C14 2.068(7), Hg2-S1 3.259(2), Hg2-S2 2.328(2), S1-C1 1.825(7), S2-C3 1.850(6); S1-Hg1-C14 172.7(2), S1-Hg2-S1' 180.0, S1-Hg2-S2 89.80(5), S1-Hg2-S2' 90.20(5), S2-Hg2-S2' 180.0, Hg1-S1-Hg2 89.88(6), Hg1-S1-C1 103.3(2), Hg2-S1-C1 80.4(2), Hg2-S2-C3 103.1(2).

Quecksilberatome Hg1 und Hg1' ist an eine Phenylgruppe und an ein Thiolatschwefelatom gebunden; die S-Hg-C-Anordnung weicht dabei geringfügig von der Linearität ab. Das zentrale Quecksilberatom Hg2 ist hingegen ausschließlich S-koordiniert. Die primäre Koordination ist hier exakt linear (S2-Hg2-S2'). Hinzu kommen zwei sekundäre Bindungen zu S1 und S1' mit Längen von jeweils 3.259(2) Å,^[8] so dass insgesamt eine planare [2+2]-Koordination vorliegt.

Anders als HgPh_2 reagiert HgMe_2 mit Thiolen außerordentlich langsam. Werden in $[\text{D}_8]\text{Dioxan}$ bei 37 °C (physiologische Temperatur) HgMe_2 und eine äquimolare Menge des Dithiols H_2L^3 zusammengegeben, so ist nach zwei Wochen erstmals $[\text{MeHg}(\text{HL}^3)]$ $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbar, und nach sieben Wochen sind erst 2 % des HgMe_2 zu MeHg^+ umgesetzt. Eine Abspaltung der zweiten Methylgruppe konnten wir mit keinem Thiol beobachten!

Die geringe Wasserlöslichkeit von HgMe_2 und HgPh_2 machte es nötig, organische Lösungsmittel einzusetzen; außerdem waren die verwendeten Konzentrationen vergleichsweise hoch. Obwohl unsere Ergebnisse daher nur eingeschränkt auf biologische Systeme übertragbar sind, stützen sie doch die Hypothese, dass der intrazelluläre Abbau von Diorganoquecksilber-Verbindungen im menschlichen Körper primär durch Thiole erfolgen könnte. Sowohl die erste Phase der langen Latenzzeit bei HgMe_2 -Vergiftungen (Abbau zu $\text{MeHg}(\text{SR}')$) als auch die Ähnlichkeit der Giftwirkung von HgPh_2 mit der anorganischen Hg^{II} -Salze (schneller Abbau zu $\text{Hg}(\text{SR}')_2$) werden damit verständlich. Auf eine Beteiligung biologischer Thiole an der Demethylierung von

MeHg^+ , z.B. im ZNS,^[4] geben unsere Ergebnisse keinen Hinweis. Aufgrund dieser Befunde allein sollte aber nicht ausgeschlossen werden, dass MeHg^+ unter physiologischen Bedingungen ebenfalls langsam von Thiolen gespalten werden kann, insbesondere wenn man Einflüsse zusätzlicher Donoren berücksichtigt.^[9]

Experimentelles

Vorsicht! Organoquecksilber-, insbesondere Methylquecksilber-Verbindungen sind außerordentlich giftig. Jeder direkte Kontakt mit ihnen muss durch geeignete Schutzmaßnahmen wie das Tragen von Spezialhandschuhen^[1,2] strengstens vermieden werden.

Zur Synthese von H_2L^3 wurde zunächst aus Liponsäure und N,N' -Carbonyldiimidazol das Imidazolid hergestellt,^[10] das dann mit 3-Isopropoxypropylamin zum Amid umgesetzt wurde. Die anschließende Reduktion zum Dithiol erfolgte analog zur Synthese von H_3L^2 aus Liponsäure.^[11] Alle Umsetzungen von Hg-Verbindungen mit Thiolen wurden unter N_2 -Schutzgas durchgeführt.

Reaktion von HgPh_2 mit N -Acetylcysteamin: Eine Lösung von HgPh_2 (355 mg, 1.00 mmol) und HL^1 (238 mg, 2.00 mmol) in THF (30 mL) wurde 48 h stehen gelassen und anschließend auf 10 mL eingengt. Nach wenigen Tagen wurden weiße, fedrige Kristallnadeln von PhHgL^1 (120 mg, 0.30 mmol) abfiltriert. Das Filtrat wurde vollständig eingengt, um entstandenes Benzol zu entfernen. Der Rückstand wurde erneut in THF aufgenommen. Nachdem die Lösung auf 5 mL eingengt worden war, wurde nach wenigen Tagen weißes, mikrokristallines HgL_2^1 (80 mg, 0.18 mmol) isoliert. 1. Fällung (= PhHgL^1): IR (KBr): $\tilde{\nu} = 727$ (s), 698 (m), 341 cm^{-1} (m), die charakteristische Bande von HgL_2^1 (siehe unten) fehlte; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_5]N,N$ -Dimethylformamid): $\delta = 23.03$ (CH_3), 27.76 (CH_2S), 45.28 (CH_2N), 128.4 (p -C), 129.0 (m -C), 137.6 (o -C), 164.3 ($ipso$ -C), 170.3 (C=O); nach wenigen Stunden waren als Folge der Symmetrisierung [Gl. (2)] zusätzliche Signale von HgPh_2 zu beobachten: $\delta = 127.9$ (p -C), 128.6 (m -C), 138.7 (o -C), 171.8 ($ipso$ -C). 2. Fällung (= HgL_2^1): IR (KBr): $\tilde{\nu} = 357$ cm^{-1} (m, Hg-S^[12]), die charakteristischen Banden von PhHgL^1 (siehe oben) fehlten. Die Bande bei 357 cm^{-1} kann nach 366 cm^{-1} verschoben sein. Der Elementaranalyse zufolge lag auch in diesen Fällen HgL_2^1 vor, offenbar in Form einer zweiten, bisher unbekannten Modifikation: ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{HgN}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C 21.99, H 3.69, Hg 45.91, N 6.41, S 14.68; gef.: C 22.09, H 3.53, Hg 47.60, N 6.67, S 14.55.

Synthese von **1**·THF: Eine Lösung von HgPh_2 (1.06 g, 3.0 mmol) in THF (40 mL) wurde unter Rühren mit einer Lösung von H_3L^2 (0.42 g, 2.0 mmol) in THF (10 mL) versetzt. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend abgezogen. Das Produkt fiel dabei als farbloses, feinkristallines Pulver an, das isoliert, mit THF gewaschen und kurz im Vakuum getrocknet wurde. Aus dem Filtrat ließ sich durch starkes Einengen eine zweite Fraktion erhalten. Ausbeute: 0.94 g (76 %). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2926$ (m), 1709 (vs), 1427 (m), 1252 (m), 1235 (m), 729 (s), 698 (m), 448 cm^{-1} (m). Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{Hg}_2\text{O}_2\text{S}_4$: C 30.98, H 3.74, Hg 48.50, S 10.34; gef.: C 31.10, H 3.83, Hg 48.52, S 10.39.

Eingegangen am 6. September 1999 [Z13972]

- [1] D. W. Nierenberg, R. E. Nordgren, M. B. Chang, R. W. Siegler, M. B. Blayney, F. Hochberg, T. Y. Toribara, E. Cernichiari, T. Clarkson, *New Eng. J. Med.* **1998**, 338, 1672–1676.
- [2] H. Strasdeit, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1998**, 46, 846–848, zit. Lit.
- [3] L. W. Chang in *Toxicology of Metals* (Hrsg.: L. W. Chang), CRC, Boca Raton, FL, **1996**, S. 512.
- [4] P. B. Hammond, E. C. Foulkes in *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 20 (Hrsg.: H. Sigel), Marcel Dekker, New York, **1986**, S. 173–177.
- [5] I. Antes, G. Frenking, *Organometallics* **1995**, 14, 4263–4268.
- [6] In früheren Arbeiten wurde berichtet, dass die Abspaltung der zweiten Phenylgruppe durch Monothiole drastischer Bedingungen bedarf (z.B.: $\text{PhHg}(\text{SPh}) + \text{Thiophenol}$ im Überschuss, Toluol, Rückfluss) und selbst dann häufig nur langsam verläuft (z.B.: $\text{PhHg}(\text{OAc}) + \text{Cystein}$ im Überschuss, Wasser, pH 7, 50 °C: ca. 3 % Umsatz nach 120 h): a) R. J. Cross, C. M. Jenkins, *Environ. Pollut.*

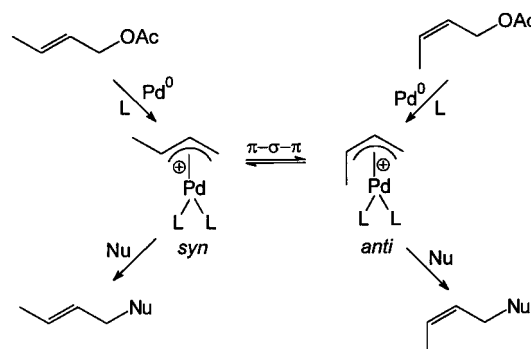
- 1975, 8, 179–184; b) K. Isobe, M. Takeda, H. Tanabe, I. Kawashiro, *J. Food Hyg. Soc. Jpn.* **1971**, 12, 156–159.
- [7] Kristallstrukturdaten von **1**·THF (Einkristalle durch Unterschichten der Reaktionslösung mit CCl_4): $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{Hg}_3\text{O}_5\text{S}_4$, $M_r = 1240.7$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 5.573(1)$, $b = 8.175(1)$, $c = 20.781(2)$ Å; $\alpha = 99.78(1)^\circ$, $\beta = 94.93(1)^\circ$, $\gamma = 94.70(1)^\circ$; $V = 925.1(2)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.227$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 126.8$ cm⁻¹, Kristallgröße: $0.32 \times 0.28 \times 0.06$ mm, $T = 213$ K, $\lambda(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.71073$ Å, Flächenzähler-Diffraktometer STOE IPDS, 206 Belichtungen, $\Delta\phi = 1.5^\circ$, Messbereich $5.1 \leq 2\theta \leq 52.0^\circ$; 11 179 gemessene Reflexe, 3334 unabhängige, 2743 mit $I > 2\sigma(I)$; numerische Absorptionskorrektur, min./max. Transmission: 0.1065/0.5167, Verfeinerung gegen F^2 , 195 Parameter, $R1 = 0.036$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR2 = 0.086$ (alle Messwerte), max./min. Restelektronendichte: $3.27/-1.21$ e Å⁻³; H-Atome auf idealisierten Positionen; THF-Molekül mit idealisierter Geometrie um ein Inversionszentrum fehlgeordnet. Verwendete Programme: SHELX-97-Programmpaket,^[13] DIAMOND,^[14] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-134036“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] Die Summe der van-der-Waals-Radien von Hg^{II} und S beträgt 3.53 Å: J. G. Wright, M. J. Natan, F. M. MacDonnell, D. M. Ralston, T. V. O'Halloran, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, 38, 323–412.
- [9] Es ist bekannt, dass Hg-C-Bindungen durch geeignete Donorliganden aktiviert werden, z.B. in Triphosphankomplexen: P. Barbaro, F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, A. Vacca, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6163–6170. Eine Donoraktivierung wird auch bei der Hg-C-Bindungsspaltung durch das bakterielle Enzym Organonquecksilber-Lyase vermutet: M. J. Moore, M. D. Distefano, L. D. Zydowsky, R. T. Cummings, C. T. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 301–308.
- [10] H. A. Staab, H. Bauer, K. M. Schneider, *Azolides in Organic Synthesis and Biochemistry*, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 14–16, 129–140.
- [11] A. von Döllen, H. Strasdeit, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 61–66.
- [12] G. Zuppiroli, C. Perchard, M. H. Baron, C. de Loze, *J. Mol. Struct.* **1981**, 72, 131–141.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [14] DIAMOND—Visual Crystal Structure Information System, Version 2.1, CRYSTAL IMPACT, Bonn, **1999**.

Palladium-katalysierte Allylierungen ohne Isomerisierung – Wunsch oder Wirklichkeit?*

Uli Kazmaier* und Franz L. Zumpe

Die Palladium-katalysierte allylische Alkylierung hat sich zu einer Standardreaktion in der organischen Synthese entwickelt.^[1] Die Reaktion verläuft über π -Allylpalladiumkomplexe, deren Konfiguration die der Produkte bestimmt.^[2] So führt die oxidative Addition von Palladium(0) an (*E*)-Allylacetate und -carbonate zu den *syn*-Allylkomplexen

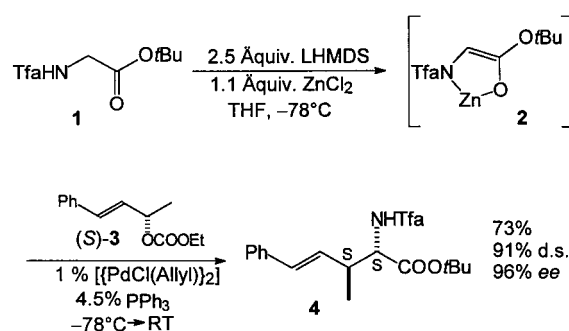
(Schema 1), die mit Nucleophilen (Nu) zu (*E*)-Substitutionsprodukten reagieren. Die analogen (*Z*)-Substrate ergeben die entsprechenden *anti*-Komplexe, die sich mit Nucleophilen zu (*Z*)-konfigurierten Produkten umsetzen sollten, wäre da nicht die π - σ - π -Isomerisierung.^[3] Diese bewirkt eine rasche Umwandlung der π -Allylkomplexe, wobei in der Regel das



Schema 1. Isomerisierung von π -Allylpalladiumkomplexen.

Gleichgewicht auf der Seite der *syn*-Komplexe liegt. Ausnahmen hiervon findet man lediglich, wenn sterische Wechselwirkungen entweder zwischen Substituenten im Allylsubstrat^[4] oder zwischen dem Allylfragment und Liganden am Palladium^[5] zu einer Destabilisierung des *syn*-Komplexes führen. Daraus resultiert eine Anreicherung des *anti*-Komplexes und folglich ein erhöhter Anteil an (*Z*)-Substitutionsprodukt. Die selektive Reaktion von (*Z*)-Allylsubstraten unter Erhaltung der Olefinegeometrie ist jedoch ein bisher ungelöstes Problem.^[6] Eine essenzielle Voraussetzung hierfür ist die Unterdrückung der π - σ - π -Isomerisierung, die uns mit sehr reaktiven Nucleophilen erstmals gelang.

Bei unseren Untersuchungen zur Synthese ungesättigter Aminosäuren^[7] haben sich chelatverbrückte Aminosäureesterenolate vom Typ **2** als effiziente Nucleophile in der Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung erwiesen (Schema 2).^[8] Da in dieser Reaktion im Allgemeinen nur



Schema 2. Allylierung chelatierter Aminosäureesterenolate mit dem (*E*)-Allylcarbonat **3**. Tfa = Trifluoracetyl; LHMDS = Lithiumbis(trimethylsilyl)amid.

stabilisierte Enolate wie Malonate eingesetzt werden und nur wenige Beispiele bekannt sind, in denen Keton^[9] oder Esterenolate^[10] verwendet wurden, erweitern die chelatverbrückten Enolate das Spektrum der potentiellen Nucleophile erheblich. Zudem führen die Umsetzungen dieser Enolate (**2**)

[*] Priv.-Doz. Dr. U. Kazmaier, Dr. F. L. Zumpe
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-54-4205
E-mail: ck1@popix.urz.uni-heidelberg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) sowie dem Fonds der chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. G. Helmchen für zahlreiche Diskussionen und der Degussa-Hüls AG für Chemikalien.