

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, LXXXIX^[○]

Oxidative Addition von elektrophilen α -Aminosäurederivaten an Platin(II)- und Cobalt(I)-Komplexe: α -Übergangsmetallierte Aminosäuren[☆]

Bernd Kayser^a, Heinrich Nöth^{a[2]}, Martin Schmidt^[2], Wolfgang Steglich^b und Wolfgang Beck^{a*}

Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität^a,
Meiserstraße 1, D-80333 München, Germany

Institut für Organische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität^b,
Karlstraße 23, D-80333 München, Germany

Received June 12, 1996

Key Words: α -Amino acid, α - and β -C-metallated / Platinum(IV) complexes / Cobaloxime complexes

Metal Complexes of Biologically Important Ligands, LXXXIX^[○]. – Oxidative Addition of Electrophilic Derivatives of α -Amino Acids to Platinum(II) and Cobalt(I) Complexes: α -Transition-Metallated Amino Acids^{*}

The addition of methyl α -bromohippurate to $\text{PtMe}_2(\text{bipy})$ gives the α -metallated amino acid derivative (bipy)- $\text{Me}_2(\text{Br})\text{PtC}(\text{H})(\text{NHCOPh})(\text{CO}_2\text{Me})$ as a mixture of isomers **1a**, **b** of which the *trans* adduct **1a** was characterized by X-

ray diffraction. Methyl α -bromohippurate and *N*-Boc-*O*-tosylserine methyl ester are added to $[\text{Co}(\text{py})(\text{DH})]^-$ (DH = dimethylglyoxime, diphenylglyoxime) to give cobalt(III) complexes **2–5** with a cobalt-carbon bond.

Halogenierte α -Aminosäurederivate sind wertvolle Synthesebausteine zum Aufbau von modifizierten Aminosäuren und Peptiden^[3]. Es liegt nahe, diese Verbindungen zur Synthese von *C*-übergangsmetallierten α -Aminosäuren einzusetzen. Diese Verbindungen sind für die Markierung von Biomolekülen von Interesse^[4] und können als Zwischenstufen bei der metallkatalysierten Hydrierung von Dehydroalaninen auftreten^[5].

Unseres Wissens ist über solche metallorganische Verbindungen wenig bekannt. Halpern et al.^[6] konnten einen Hydridoalkylrhodium(III)-Komplex als Zwischenstufe bei der Hydrierung von Acetamidozimtsäureester mit $[\text{Rh}(\text{diphos})]^+$ bei tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch identifizieren. Vahrenkamp et al.^[7] berichteten über die Insertion von 2-Acetamidoacrylsäureester in die Metall-Wasserstoff-Bindung von dreikernigen chiralen Metallclustern, wobei die α -Kohlenstoff-Ruthenium-Bindung röntgenographisch nachgewiesen wurde.

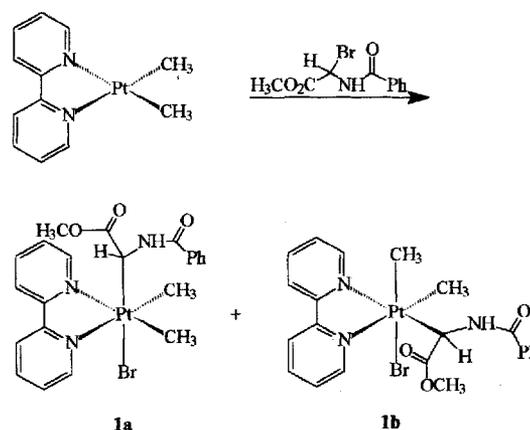
Einen einfachen Zugang zu α -*C*-übergangsmetallierten Aminosäuren bietet die oxidative Addition von elektrophilen Glycin-Äquivalenten an elektronenreiche, koordinativ ungesättigte Übergangsmetall-Komplexe.

Ergebnisse und Diskussion

1. Platin(IV)-Komplexe

Als Ausgangsverbindung für den Komplex **1** wurde $[\text{PtMe}_2(\text{bipy})]$ eingesetzt. Nach Puddephatt addiert diese Verbindung verschiedene organische Halogenide oxidativ^[8]. Die Umsetzung dieses Komplexes mit α -Bromhippursäure-

methylester liefert in guten Ausbeuten die α -metallierte Aminosäure-Verbindung **1**.



Im IR-Spektrum von **1** findet man die typischen Methyl-ester- und Amidschwingungsbanden für geschützte Aminosäuren. Auffällig ist dabei die starke Verschiebung der Carbonyl-Esterbande zu niedrigeren Wellenzahlen (ca. 1710 cm^{-1}), welche sich im Vergleich zu anderen alkylsubstituierten Aminosäurederivaten dieses Typs^[3c,3d] um bis zu 30 Wellenzahlen unterscheidet. Diese Verschiebung kann als Hinweis auf eine erfolgreiche α -Metallierung gewertet werden. Der Platinkomplex **1** entsteht, wie aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hervorgeht (vgl. Exp. Teil) als Gemisch von Isomeren. Wie bei der oxidativen Addition von anderen organischen Alkylbromiden an $[\text{PtMe}_2(\text{bpy})]$ sollten durch *cis*- bzw. *trans*-Addition^[8] die *cis/trans*-Isomeren **1a**, **b** entstehen. Im Isomer **1b** ist zusätzlich das Platin-Atom ein stereo-

[○] Part LXXXVIII: Ref.^[1].

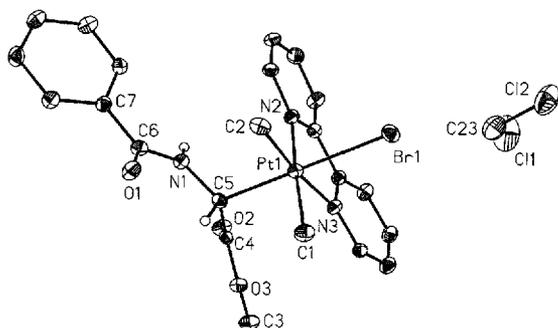
genes Zentrum, so daß für **1b** zwei Diastereomere auftreten sollten. In **1a** und **1b** sind die beiden Methylgruppen diastereotop^[8b], so daß für **1** insgesamt sechs Methyl-¹H-NMR-Signale zu erwarten sind, die auch tatsächlich gefunden werden^[9]. Die erfolgreiche Knüpfung der α -Kohlenstoff-Platin-Bindung in **1** ist im ¹H-NMR-Spektrum anhand der ²J(¹⁹⁵Pt-¹H)-Kopplung und im ¹³C-NMR-Spektrum an der ¹J(¹⁹⁵Pt-¹³C)-Kopplung zu erkennen.

Durch Integration der Methylsignale (Zuordnung nach Lit.^[8]) läßt sich das Verhältnis der *cis/trans*-Isomeren von **1a** und **1b** ermitteln. Dabei macht man eine interessante Beobachtung: Bei kurzer Reaktionszeit (2 h, -78 °C) beträgt das Verhältnis *cis/trans* 1:2; nach 12 h etwa 1:5. Dieser Befund spricht dafür, daß die *trans*-Verbindung **1a** thermodynamisch begünstigt ist.

Röntgenstrukturanalyse von **1a**

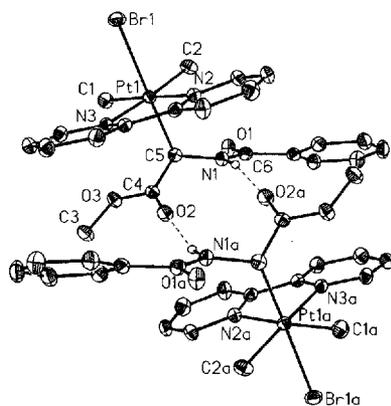
Für die Strukturanalyse geeignete Kristalle von **1a** wurden durch Übersichten einer Dichlormethan-Lösung mit Pentan erhalten. Der Komplex kristallisiert als **1a** · CH₂Cl₂. Wie Abb. 1 zu entnehmen ist, handelt es sich um eine einkernige Verbindung mit einer Übergangsmetall- α -Kohlenstoff-Bindung in einer α -Aminosäure. Unseres Wissens ist dies die erste röntgenographisch bestimmte Struktur dieses Verbindungstyps.

Abb. 1. Molekülstruktur von **1a** im Kristall



Die Molekülstruktur von **1a** und die drei Platin-Kohlenstoff-Bindungslängen sind mit verwandten Platin(IV)-Komplexen dieses Typs ([PtBrMe₂(CH₂CO₂Me)(bpy)]^[8c],

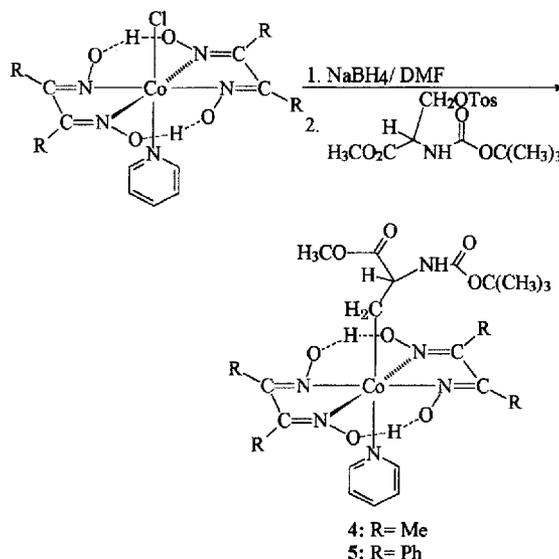
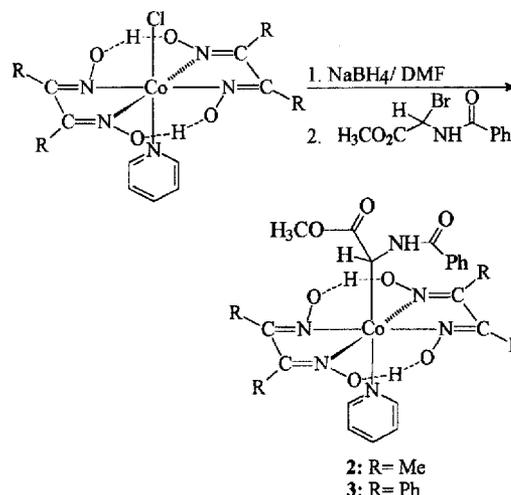
Abb. 2. Dimerisierung von **1a** im Kristall über H-Brücken



[Pt{CH₂C(O)NH-tempo}BrMe₂(bpy)]^[8e] vergleichbar. Im Kristall sind je zwei Pt(IV)-Komplexe über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden. Die beiden Moleküle stehen über ein kristallographisches Inversionszentrum zueinander in Beziehung. Dabei bilden die Amin-Protonen des einen Glycinliganden H-Brücken zur Carbonyl-Esterfunktion eines benachbarten Moleküls. Die N–O-Abstände liegen mit 311 pm am oberen Ende des für N–H–O-Brücken typischen Bereichs^[10]. Die H-Brückenbindungen sind schwach; dies ist u.a. daran zu erkennen, daß die C=O Bindung der Esterfunktion mit 1.201(8) Å kurz ist. Bei dieser Dimerisierung im Kristall sind insbesondere die Enantiomeren *R* und *S* über H-Brücken miteinander verbunden (Abb. 2).

2. Cobalt(III)-Komplexe

Als Ausgangsverbindungen wurden die wohlbekannten Cobaloxime ClCo(DH)₂L (L = Pyridin, DH = dimethylglyoxim und diphenylglyoxim) verwendet. Cobaloxime sind Modelle für Vitamin B₁₂^[11], an deren reduzierte, hoch nucleophile^[11b] Form zahlreiche Alkylhalogenide addiert wer-



den können^[12]. Durch Reduktion von $\text{ClCo}(\text{DH})_2\text{py}$ mit NaBH_4 in Dimethylformamid und Umsetzung mit α -Bromhippursäure-methylester sowie *N*-Boc-*O*-tosylserin-methylester wurden die α - bzw. β -Kohlenstoff-metallierten Verbindungen **2–5** erhalten.

Der hier beschriebene Syntheseweg (unter Zusatz von Base) wurde auch mit dem von Vol'pin^[13] beschriebenen Rhodoxim $\text{ClRh}(\text{DH})_2\text{py}$ durchgeführt. Dabei konnte ein zu **2** homologer Rhodium(III)-Komplex NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, der ähnliche (¹⁰³Rh-¹H)- und (¹⁰³Rh-¹³C)-Kopplungen wie der von Halpern beschriebene Rh(III)-Komplex zeigt^[14]. Die Aufarbeitung erwies sich jedoch als problematisch: eine quantitative Abtrennung der Nebenprodukte gelang nicht.

Die Komplexe **2** und **3** zeigen ihre Zugehörigkeit zur gleichen Verbindungsklasse wie **1** durch die charakteristische Verschiebung der Carbonyl-Esterbande zu niedrigeren Wellenzahlen im IR-Spektrum an. Zusätzlich wurden die Molekülgrößen von **2–5** durch FAB-Massenspektren abgesichert, wobei neben den Molekül-Ionen auch die durch Abspaltung der Aminosäurereste entstehenden Fragmente charakterisiert werden konnten (vgl. Exp. Teil). Im ¹H-NMR-Spektrum von **2** und **3** wird erwartungsgemäß für die α -CH-Gruppe ein Dublett gefunden. Charakteristisch für die erfolgreiche Einführung eines stereogenen Zentrums am Cobalt-Atom ist der diastereotopie Effekt auf die Methyl- und Imin-Kohlenstoff-Atome des Dimethylglyoximliganden^[12d]. Tatsächlich werden im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von **2** und **3** jeweils zwei Signale für diese C-Atome beobachtet.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet, gereinigt und unter Argon aufbewahrt. Die Ausgangsverbindungen $[\text{PtMe}_2(\text{bipy})]^{[6a]}$, $[\text{ClCo}(\text{DH})_2\text{py}]^{[14]}$ (DH = Dimethylglyoxim, Diphenylglyoxim), α -Bromhippursäure-methylester^[6c] und *N*-Boc-*O*-tosylserin-methylester^[6d] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. – NMR: Jeol EX-400, Jeol GSX-270. – IR: Perkin-Elmer 841 und Nicolet 520 FT. – Masse: Finnigan MAT 90 (Matrix: *m*-Nitrobenzylalkohol).

$\text{Pt}[\text{CH}(\text{NHCOPh})](\text{CO}_2\text{Me})\text{BrMe}_2(\text{bipy})$ (**1**): 76 mg (0.20 mmol) $[\text{PtMe}_2(\text{bipy})]$ und 54 mg (0.20 mmol) α -Bromhippursäure-methylester werden auf -78°C gekühlt und mit 5 ml Dichlormethan versetzt. Man läßt die gelbe Reaktionslösung in 12 h auftauen und entfernt das Lösemittel i.Vak. Der Rückstand wird zweimal mit je 5 ml Benzol extrahiert, wobei der Extrakt anschließend i.Vak. bis zur Trockne eingengt wird. Der Rückstand wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und das Produkt bei -78°C mit Pentan gefällt. Gelbes Pulver. Ausb. 110 mg (84%), Schmp. 148°C . – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3334\text{ cm}^{-1}$ (NH), 1718 s (CO₂), 1652 s (NCO), 1601 s (CN). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.58$ (s, ²J = 70.2 Hz, 3H, CH₃), 1.62 (s, ²J = 70.7 Hz, 3H, CH₃), 1.06 (s, ²J = 72.4 Hz, 3H, CH₃), 1.51 (s, ²J = 68.2 Hz, 3H, CH₃), 0.82 (s, ²J = 50.7 Hz, 3H, CH₃), 1.21 (s, ²J = 45.2 Hz, 3H, CH₃), 3.22 (s, 3H, CH₃), 3.72 (s, 3H, CH₃), 3.75 (s, 3H, CH₃), 5.28 (d, ³J = 10.1, ²J = 111.0 Hz, 1H, CH), 5.47 (d, ³J = 7.6, ²J = 110.3 Hz, 1H, CH), 5.64 (d, ³J = 5.8, ²J = 114.4 Hz, 1H, CH), 6.43 (d, ³J = 10.1 Hz, 1H, NH), 6.43 (m, 2H, NH), 7.29–7.71 (m, 5H, Ph und bipy), 7.96–8.29 (m, 6H, Ph und bipy), 8.81–8.96 (m, 2H, bipy). – ¹³C-NMR (67.8 MHz, CDCl₃): $\delta = -3.14$ (CH₃, ¹J = 650.1 Hz), -2.71

(CH₃, ¹J = 650.8 Hz), 1.06 (CH₃, ¹J = 663.4 Hz), 1.26 (CH₃, ¹J = 658.4 Hz), 30.79 (CH, ¹J = 733.8 Hz), 29.44 (CH), 50.22 (CH₃), 50.64 (CH₃), 123.65–155.83 (Ph und bipy), 164.64, 173.28 (NCO), 174.65, 174.67 (CO₂). – C₂₂H₂₄BrN₃O₃Pt (653.45): ber. C 40.44, H 3.70, N 6.43; gef. C 40.63, H 3.57, N 6.32.

Allgemeine Synthesevorschrift für 2 und 3: 201 mg (0.50 mmol) $[\text{ClCo}(\text{DMGH})_2\text{py}]$ bzw. 325 mg (0.50 mmol) $[\text{ClCo}(\text{DPhGH})_2\text{py}]$ werden in 10 ml Dimethylformamid gelöst, und die Lösung wird auf -12°C (Salz/Eisbad) gekühlt. Es werden 19 mg (0.50 mmol) NaBH_4 (gelöst in 3 ml Dimethylformamid) zugegeben, worauf sich die ursprünglich gelb-braune Lösung dunkelgrün färbt. Nach 10 min fügt man 272 mg (1.00 mmol) α -Bromhippursäure-methylester hinzu und läßt die Lösung bei Raumtemp. 30 min im Dunkeln rühren. Nach Zugabe von 125 ml Wasser wird die gelbbraune Lösung zweimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (2 × 20 ml), 1 M NaOH (2 × 20 ml) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (2 × 20 ml) gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Filtrat wird i.Vak. bis zur Trockne eingengt, der Rückstand in wenig Diethylether suspendiert und das Produkt bei -78°C mit Pentan gefällt. Der erhaltene orangebraune Niederschlag wird mit eiskaltem Tetrachlormethan (10 ml) extrahiert und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Durch wiederholtes Umlösen aus Diethylether/Pentan erhält man die orangefarbenen Komplexe **2** und **3**.

$\text{Co}[\text{CH}(\text{NHCOPh})](\text{CO}_2\text{Me})\text{py}(\text{DMGH})_2$ (**2**): Orangefarbenes Pulver. Ausb. 90 mg (32%), Schmp. ab 156°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3435\text{ cm}^{-1}$ (NH, OH), 1700 s (CO₂), 1654 s (NCO), 1562 m (CN), 1236 s (NO), 1091 m (NO). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.10$ (s, 6H, CH₃), 2.30 (s, 6H, CH₃), 3.49 (s, 3H, CH₃), 5.17 (d, ³J = 10.8 Hz, 1H, CH), 6.58 (d, ³J = 10.8 Hz, 1H, NH), 7.23–7.25 (m, 2H, *m*-py), 7.41–7.45 (m, 3H, *m,p*-Ph), 7.66–7.68 (m, 1H, *p*-py), 7.82–7.84 (m, 2H, *o*-Ph), 8.42–8.44 (m, 2H, *o*-py), 17.64 (s, 2H, OH). – ¹³C-NMR (67.8 MHz, CDCl₃): $\delta = 12.18$ (CH₃), 12.43 (CH₃), 40.64 (CH), 50.94 (CH₃), 125.32 (*m*-py), 126.98, 128.40, 130.82, 135.41 (4 C, Ph), 137.79 (*p*-py), 150.07 (*o*-py), 151.31 (CN), 153.27 (CN), 165.07 (NCO), 173.84 (CO₂). – FAB-MS (*m*-NBA), *m/z*: 561 [(M + H)⁺], 482 $[\text{Co}[\text{CH}(\text{NHCOPh})](\text{CO}_2\text{Me})(\text{DMGH})_2]$. – C₂₃H₂₆CoN₆O₇ · 1/3 CH₂Cl₂ (588.7): ber. C 47.53, H 5.07, N 14.27; gef. C 48.18, H 4.62, N 14.11.

$\text{Co}[\text{CH}(\text{NHCOPh})](\text{CO}_2\text{Me})\text{py}(\text{DPhGH})_2$ (**3**): Orange-braunes Pulver. Ausb. 133 mg (33%), Schmp. ab 137°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3426\text{ cm}^{-1}$ (NH, OH), 1705 s (CO₂), 1658 s (NCO), 1510 s (CN), 1206 w (NO), 1134 m (NO). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.34$ (d, ³J = 5.6 Hz, 1H, CH), 3.35 (s, 3H, CH₃), 5.92 (d, ³J = 5.6 Hz, 1H, NH), 6.96–7.45 (m, *m*-py, Ph), 7.75–7.93 (m, 3H, *o*-Ph, *p*-py), 8.72–8.77 (m, 2H, *o*-py), 18.06 (s, 2H, OH). – ¹³C-NMR (67.8 MHz, CDCl₃): $\delta = 35.14$ (CH), 51.17 (CH₃), 125.79 (*m*-py), 127.30–131.15 (Ph), 138.48 (*p*-py), 150.20 (*o*-py), 153.52 (CN), 153.91 (CN), 165.66 (NCO), 173.70 (CO₂). – FAB-MS (*m*-NBA), *m/z*: 809 [(M + H)⁺], 730 $[\text{Co}[\text{CH}(\text{NHCOPh})](\text{CO}_2\text{Me})(\text{DPhGH})_2]$. – C₄₃H₃₇CoN₆O₇ · 1/3 CH₂Cl₂ (834.2): ber. C 62.18, H 4.54, N 10.04; gef. C 62.40, H 5.00, N 10.14.

Allgemeine Synthesevorschrift für 4 und 5: 201 mg (0.50 mmol) $\text{ClCo}(\text{DMGH})_2\text{py}$ bzw. 325 mg (0.50 mmol) $\text{ClCo}(\text{DPhGH})_2\text{py}$ werden in 10 ml Dimethylformamid gelöst. Die Lösung wird auf -12°C (Salz/Eisbad) gekühlt. Es werden 19 mg (0.50 mmol) NaBH_4 (gelöst in 3 ml Dimethylformamid) zugegeben, worauf sich die ursprünglich gelbbraune Lösung dunkelgrün färbt. Nach 10 min fügt man 373 mg (1.00 mmol) *N*-Boc-*O*-tosylserin-methylester hinzu und läßt die Lösung bei Raumtemp. 12 h im Dunkeln rühren. Nach Zugabe von 125 ml Wasser wird die gelbbraune Lösung zweimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organi-

schen Phasen werden mit Wasser (2 × 20 ml), 1 M NaOH (2 × 20 ml) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (2 × 20 ml) gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Filtrat wird i. Vak. bis zur Trockne eingedunstet, der Rückstand in wenig Diethylether suspendiert und das Produkt bei -78 °C mit Pentan gefällt. Der erhaltene orangebraune Niederschlag wird über eine 20 cm lange Kieselgelsäule (4: CH₂Cl₂/Essigester/Methanol 2:2:1; 5: Diethylether) gereinigt. Man eluiert jeweils eine orangefarbene Fraktion, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und fällt das Produkt bei -78 °C durch Übersichten einer Diethylether-Lösung mit Pentan.

Co{CH₂CH[NHC(O)OC(CH₃)₃]}(CO₂Me)*py*(DMGH)₂ (4): Orangefarbenes Pulver. Ausb. 94 mg (33%), Schmp. ab 155 °C (Zers.). - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3433 cm⁻¹ (NH, OH), 1741 s (CO₂), 1721 s (NCO), 1564 m (CN), 1239 s (NO), 1092 m (NO). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.44 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.15 (s, 12H, CH₃), 2.03 (dd, ²J = 10.2 Hz, 1H, CH₂), 2.28 (dd, ²J = 10.2 Hz, 1H, CH₂), 3.04 (m, 1H, CH), 3.61 (s, 3H, CH₃), 4.99 (d, ³J = 6.4 Hz, 1H, NH), 7.20–7.35 (m, 2H, *m*-py), 7.69–7.76 (m, 1H, *p*-py), 8.52–8.57 (m, 2H, *o*-py), 18.12 (s, 2H, OH). - ¹³C-NMR (67.8 MHz, CDCl₃): δ = 12.02 (CH₃), 12.06 (CH₃), 24.77 (CH₂), 28.34 [C(CH₃)₃], 51.99 (CH), 55.37 (CH₃), 79.02 [C(CH₃)₃], 125.40 (*m*-py), 137.88 (*p*-py), 150.25 (*o*-py), 151.18 (CN), 152.68 (CN), 155.71 (NCO), 172.86 (CO₂). - FAB-MS (*m*-NBA), *m/z*: 571 [(M + H)⁺], 492 *Co*{CH₂CH[NHC(O)OC(CH₃)₃]}(CO₂Me)(DMGH)₂. - C₂₂H₃₅CoN₆O₈ · 1/3 CH₂Cl₂ (595.9): ber. C 44.79, H 6.00, N 14.03; gef. C 44.73, H 6.07, N 14.69.

Co{CH₂CH[NHC(O)OC(CH₃)₃]}(CO₂Me)*py*(DPHG)₂ (5): Orangefarbenes Pulver. Ausb. 151 mg (37%), Schmp. ab 125 °C (Zers.). - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3430 cm⁻¹ (NH, OH), 1744 s (CO₂), 1715 s (NCO), 1490 s (CN), 1276 w (NO), 1135 m (NO). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.52 (m, 1H, CH), 3.67 (s, 3H, CH₃), 3.69 (dd, ²J = 5.7, ³J = 2.1 Hz, 1H, CH₂), 3.72 (dd, ²J = 5.7, ³J = 2.0 Hz, 1H, CH₂), 5.14 (d, ³J = 6.5 Hz, 1H, NH), 7.07–7.27 (m, 20H, Ph), 7.43–7.46 (m, 2H, *m*-py), 7.84–7.87 (m, 1H, *p*-py), 8.84–8.86 (m, 2H, *o*-py), 18.56 (s, 2H, OH). - ¹³C-NMR (67.8 MHz, CDCl₃): δ = 28.24 [C(CH₃)₃], 34.99 (CH₂), 52.20 (CH), 56.10 (CH₃), 79.35 [C(CH₃)₃], 125.80 (*m*-py), 127.89–129.80 (16 C, Ph), 138.42 (*p*-py), 150.04 (*o*-py), 152.04 (CN), 152.18 (CN), 155.89 (NCO), 172.71 (CO₂). - FAB-MS (*m*-NBA), *m/z*: 818 [(M + H)⁺], 739 *Co*{CH₂CH[NHC(O)OC(CH₃)₃]}(CO₂Me)(DPHG)₂. - C₄₂H₄₂CoN₆O₈ (817.8): ber. C 61.68, H 5.18, N 10.28; gef. C 61.23, H 5.66, N 10.20.

Röntgenstrukturanalyse von 1a: Siemens P4/CCD-Detektor, Mo-K α -Strahlung, C₂₂H₂₄BrN₃O₃Pt · CH₂Cl₂, *M* = 738.37, farblose Kuben, Einkristallgröße: 0.25 × 0.25 × 0.25 mm³, Kristall in Perfluoropolyether, *a* = 9.8091(2), *b* = 13.582(1), *c* = 18.8837(1) Å, β = 94.420(1)°, *V* = 2508.25(5) Å³, monoklin, *P*2₁/c, *Z* = 4; *d*(ber.) = 1.955/cm³, μ = 7.430 mm⁻¹, *F*(000) 1424. - **Datensammlung:** Sammlung der Daten mit 1200 Rahmen, Aufnahmezeit 10 s/Rahmen; *T* = 233 K, 2 θ = 3.7–57.9°; 12756 gemessene Reflexe, 5009 unabhängige Reflexe (*R*_{int} = 0.0476), 4461 beobachtete Reflexe [*F* > 4 σ (*F*)]; max./min. Transmission: 0.131/0.062. - **Strukturlösung und Verfeinerung:** Direkte Methoden, Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome in berechnete Lagen und mit Reitermodell in Verfeinerung einbezogen. Daten: Parameter = 14.8:1 [4 σ (*F*)], *R* = 0.0358; *wR*₂ = 0.1036 [*F* > 4 σ (*F*)], GOOF 1.168, Wichtung: *w*⁻¹ = $\sigma^2 F_o^2 + (0.0589 P)^2 + 10.2087 P$ mit *P* = (*F*_o² + 2 *F*_c²)/3, diff peak/hole = 1.933/–1.587 e/Å³. SHELXL- und SHELX93-Programm. Weitere Details zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405840, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- * Herrn Professor Dr. Hans Georg von Schnering zum 65. Geburtstag gewidmet.
- [1] R. Krämer, M. Maurus, K. Polborn, K. Sünkel, C. Robl, W. Beck, *Chem. Eur. J.*, submitted.
- [2] Röntgenstrukturanalyse.
- [3] [3a] D. Ben-Ishai, J. Altman, J. Bernstein, N. Peled, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 467. - [3b] R. Kober, W. Steglich, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 599–609. - [3c] R. Kober, K. Papadopoulos, W. Miltz, D. Enders, W. Steglich, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1693–1701. - [3d] T. Bretschneider, W. Miltz, P. Münster, W. Steglich, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5403–5414. - [3e] V. A. Burgess, C. J. Easton, M. P. Hay, P. J. Steel, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 701–710. - [3f] S. Jaroch, T. Schwarz, W. Steglich, P. Zistler, *Angew. Chem.* **1993**, *12*, 1803–1805. - [3g] M. L. P. Monsigny, D. Delay, M. Vaculik, *Carbohydrate Research* **1977**, 589–593. - [3h] R. F. W. Jackson, N. Wishart, A. Wood, K. James, M. J. Wythes, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3397–3404. - [3i] M. J. Dunn, R. F. W. Jackson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 319–320; R. M. Williams, *Synthesis of Optically Active α -Amino Acids*, Pergamon Press, Oxford, **1989**, S. 95ff.; R. M. Williams, J. A. Hendrix, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3723–3728; M. E. Lloris, M. Moreno-Manas, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7119–7122; P. D. Bailey, A. N. Boa, J. Clayson, *Contemporary Org. Synthesis* **1995**, *2*, 173–187, und dort zitierte Literatur.
- [4] [4a] G. Jaouen, A. Vessieres, I. S. Butler, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 361–369, und dort zitierte Literatur. - [4b] A. J. Gleichmann, J. M. Wolff, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1549–1554.
- [5] [5a] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 10–11. - [5b] T. Yamagishi, M. Yatagai, H. Hatakeyama, M. Hida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1897–1901. - [5c] U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3326–3343. - [5d] J. Halpern, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 99–106. - [5e] A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, L477–L479.
- [6] A. S. C. Chan, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 838–840.
- [7] [7a] D. Mani, H.-T. Schacht, A. Powell, H. Vahrenkamp, *Organometallics* **1987**, *6*, 1360–1361. - [7b] D. Mani, H.-T. Schacht, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2245–2251.
- [8] [8a] P. K. Monaghan, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1984**, *3*, 444–449. - [8b] P. K. Monaghan, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1986**, *5*, 439–442. - [8c] S. Achar, J. D. Scott, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1993**, *12*, 4592–4598. - [8d] K.-T. Aye, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 307–310. - [8e] L. M. Rendina, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1995**, *14*, 2188–2193. - [8f] S. Achar, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1996**, *15*, 43–50; S. Achar, R. J. Puddephatt, J. C. Scott, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2363–2368.
- [9] Zwei zusätzliche, sehr schwache Methyl-¹H-NMR-Signale sind möglicherweise Produkte der oxidativen Addition von CH₂Cl₂ an PtMe₂(bpy) zuzuordnen.
- [10] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1988**, S. 63ff.
- [11] [11a] G. N. Schrauzer, R. J. Windgassen, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3738–3743. - [11b] G. N. Schrauzer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 465–474. - [11c] L. Randaccio, N. B. Pahor, E. Zangrando, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 225–250. - [11d] R. L. Sweany in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Eds: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson) Vol. 8, p. 42, Pergamon, **1995**.
- [12] [12a] H. Eckert, D. Lenoir, J. Ugi, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, C23–C27. - [12b] K. L. Brown, A. W. Awtrey, R. LeGates, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 823–828. - [12c] J. Bulkowski, A. Cutler, D. Dolphin, R. B. Silverman, *Inorg. Synth.* **1980**, *20*, 127–134. - [12d] Y. Ohgo, S. Takeuchi, Y. Natori, J. Yoshimura, Y. Ohashi, Y. Sasada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3095–3099.
- [13] M. E. Vol'pin, A. M. Yurkevich, L. G. Volkova, E. G. Chausser, I. P. Rudakova, I. Ya. Levitin, E. M. Tachkova, T. M. Ushakova, *J. General. Chem. USSR* **1975**, *45*, 150–154.
- [14] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.02 (dd, ³J_{CH-NH} = 10.2, ²J_{Rh-H} = 3.9 Hz, (CH)). - ¹³C-NMR (67.8 MHz, CDCl₃): δ = 37.61 (d, ¹J_{Rh-C} = 24.7 Hz, CH) (Lit. [6] ¹J_{Rh-C} = 21 Hz).
- [15] G. N. Schrauzer, G. W. Parshall, E. R. Wonchoba, *Inorg. Synth.* **1968**, *11*, 61–70.

[96120]