

Carbonyl-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram mit Isocyanacetat. Reaktionen am koordinierten Isocyanacetat. Stabilisierung von Isocyanessigsäure und Isocyanacetylchlorid am Metall. Isocyanopeptide [1]

Carbonyl Complexes of Chromium, Molybdenum and Tungsten with Isocyano Acetate. Reactions of Coordinated Isocyanoacetate. Stabilization of Isocyanoacetic Acid and Isocyanoacetyl Chloride at the Metal Atom. Isocyanopeptides

Dagobert Achatz [1a], Markus A. Lang [1b], Alfons Völkl [1c], Wolf Peter Fehlhammer* und Wolfgang Beck*

München, Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juni 2005.

Professor Rolf Huisgen zum 85. Geburtstag gewidmet

Abstract. The reactions of $[(OC)_5MCNCH_2CO_2Et]$ ($M = Cr, W$) with $Na[N(SiMe_3)_2]$ or with KOH afford the isocyanoacetate complexes $[(OC)_5MCNCH_2CO_2]^-$ (**1,2**). Similarly, the complex $[(OC)_3Mo(CNCH_2CO_2^-Li^+)_3]$ (**4**) was obtained from $[(OC)_3Mo(CNCH_2CO_2Et)_3]$ (**3**) and $LiOH$. Protonation of **1** and **2** affords the sublimable isocyanoacetic acid complexes $[(OC)_5MCNCH_2CO_2H]$ (**5, 6**; $M = Cr, W$) in which the functional isocyanide is stabilized at the metal atom. Reactions of $[(OC)_5WCNCH_2CO_2^-K^+]$ and of $[(OC)_3Mo(CNCH_2CO_2^-Li^+)_3]$ with oxalyl dichloride give the isocyanoacetyl chloride compounds $[(OC)_5WCNCH_2COCl]$ (**9**) (sublimable) and $[(OC)_3Mo(CNCH_2COCl)_3]$ (**10**); the latter (**10**)

was not isolated. Complexes **9** and **10** were reacted in situ with β -alanine, glycine, phenylalanine and methionine esters as well as the peptide esters GlyGlyOEt, PhePheOMe, Phe- β -AlaOMe, and Gly-GlyGlyOMe to form the isocyanoacetyl amino acid esters (**11 - 14**) and the isocyanoacetyl peptide esters (**15 - 18**) which are stabilized at the molybdenum atom.

Keywords: Carbonyl complexes; Chromium; Molybdenum; Tungsten; Isocyanoacetate; Isocyanoacetic acid; Isocyanoacetyl chloride; Isocyanoacetyl amino acids; Isocyanopeptides

Die funktionellen Isocyanide $CNCH_2CO_2Et$, $CNCH_2Tos$ können durch Koordination am Metallatom, z.B. in $[(OC)_5WCNCH_2CO_2Et]$ oder $[(Cl)(Ph_3P)_2PtCNCH_2CO_2Et]^+$, eine besondere Reaktionsfähigkeit entfalten. Zum einen entstehen durch Deprotonierung der α - CH_2 -Gruppe Metallonitrilide, $[L_nM-C\equiv N-CHCO_2Et]$, an die als echte 1,3-Dipole im Sinne von Huisgen [2] zahlreiche Dipolarophile addiert werden können. Durch diese [2+3]- Cycloaditionen ist eine große Anzahl von C-metallierten Heterocyclen zugänglich [3, 4]. Zum anderen lassen sich an das C-Atom der Isocyanid-Funktion Nucleophile addieren, wobei sich Carbenkomplexe bilden [3, 5]. Eine dritte Reaktionsmöglichkeit eröffnet sich durch die Carboxylgruppe, wobei dem Metallatom eine Schutzfunktion für die Isocyanidgruppe zukommen kann.

Im folgenden werden Reaktionen am koordinierten Isocyanessigester vorgestellt, die sich für weitere Synthesen nutzen lassen. Kaliumisocyanacetat, $K[CNCH_2CO_2]$, konnte von Schöllkopf und Hoppe durch Verseifen des Ethylesters mit KOH gewonnen werden [6]. Uns gelang die Cycloadition von Isocyanacetat an Azid-Liganden zu C-Tetrazolato-Komplexen [7]. Isocyanacetat läßt sich zur Synthese von Isocyanacetyl-aminosäuren und -peptiden nutzen [8]. Die Struktur von Isocyanacetat wurde röntgenographisch bestimmt [9].

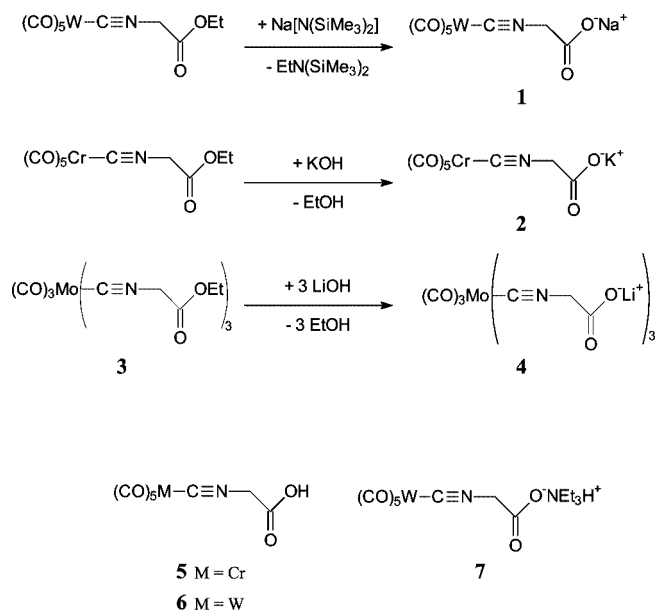
Carbonylkomplexe von Chrom und Wolfram mit Isocyanacetat und Isocyanessigsäure

Der Pentacarbonylwolfram-Komplex **1** mit Isocyanacetat als Ligand wurde durch Umsetzung von $[(OC)_5WCNCH_2CO_2Et]$ [3, 4] mit $Na[N(SiMe_3)_2]$ bei $-20^\circ C$ in Toluol erhalten.

Mit dieser Reaktion ist die Umsetzung von Trimethylsilylacetat $CH_3CO_2SiMe_3$ mit $Na[N(SiMe_3)_2]$ vergleichbar, die ebenfalls Acetat liefert [10]. Bei tiefen Temperaturen ist offensichtlich der Angriff des Bis(silyl)amids an der Carboxylat-Gruppe gegenüber dem am CO-Liganden bevor-

* Prof. Dr. W. Beck

Prof. Dr. Dr.h.c. W. P. Fehlhammer
Department Chemie und Biochemie der Universität München
Butenandtstr. 9-13
D-81377 München
Tel. (089) 2180-77464
e-mail: wbe@cup.uni-muenchen.de



zugt. Im allgemeinen greift das Amid an einem CO-Liganden an, wobei ein CN^- -Ligand entsteht [11, 12]. So setzt sich auch der Isocyanidcarbonyl-Komplex $[\text{W}(\text{CO})_5\text{CNC}_6\text{H}_{11}]$ mit $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ zum Cyano-Komplex $\text{Na}^+[\text{W}(\text{CO})_4(\text{CN})(\text{CNC}_6\text{H}_{11})]^-$ um [13].

Eine alternative Synthesemethode für Isocyanacetatopentacarbonyl-Komplexe ist die Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et}]$ mit KOH in trockenem Ethanol, wobei Komplex **2** isoliert werden konnte. Wie der freie Isocyanessigester [6] läßt sich somit auch der koordinierte zum Isocyanacetat verseifen; ein Angriff von Hydroxid am Isocyanidkohlenstoffatom unter Bildung eines Carbamoyl-Komplexes [14] oder ein Angriff am CO-Liganden (Hiebersche Basenreaktion) [15] erfolgt nicht.

Eine Verseifung des Isocyanessigsäureethylesters gelang auch am Tricarbonyltri(isocyanid)molybdän-Komplex $[(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_3]$ mit LiOH in THF, wobei Komplex **4** als beigebrauner Feststoff anfiel. Die Ausgangsverbindung $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_3]$ wurde aus $[\text{Mo}(\text{C}-\text{O})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ (einem viel verwendeten Ausgangskomplex) [16] und $\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ hergestellt. Eine ganze Reihe von auch aus $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ synthetisierten Tricarbonyltri(isocyanid)-Komplexen ist bekannt [14, 17, 18].

In den IR-Spektren der Pentacarbonyl-Komplexe **1** und **2** sind die νCO -Banden ($2\text{A}_1 + \text{E}$) gegenüber den Neutralverbindungen $\text{M}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ erwartungsgemäß nach kleineren Wellenzahlen verschoben (Tab. 1).

Die IR-Absorption bei $1610\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ von **1**, **2** und **4** ist für die Carboxylatgruppe charakteristisch. In den ^1H -NMR-Spektren sind die Signale der Methylenprotonen von **1**, **2** und **4** gegenüber denen der Neutralverbindungen $[\text{M}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et}]$ hochfeldverschoben. Der gleiche Effekt läßt sich auch beim Vergleich $\text{K}^+\text{CNCH}_2\text{CO}_2^-/\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ feststellen.

Die Carboxylatgruppe in **1** und **2** läßt sich in wäßriger Lösung mit Salzsäure (**1**) oder mit Trifluoressigsäure in

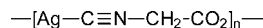
THF protonieren, wobei die Isocyanessigsäure-Komplexe als weiße, kristalline Neutralverbindungen **5** und **6** gefaßt werden konnten. Komplex **5** läßt sich sublimieren und konnte auch massenspektrometrisch charakterisiert werden. Im Massenspektrum von **5** werden neben dem Molekülkation ($m/z = 277$) die sukzessive Abspaltung der fünf CO-Liganden und die Fragmentierung des Isocyanessigsäure-Liganden beobachtet (vgl. Experimenteller Teil).

In den IR-Spektren von **5** und **6** liegen die νCO -Banden wieder im für neutrale Pentacarbonyl-Komplexe typischen Bereich. Die COOH -Gruppe ist an der für Carbonsäuren typischen Absorption bei 1720 cm^{-1} zu erkennen. In den ^1H -NMR-Spektren bestätigen die beiden Signale der OH- und CH_2 -Protonen im Intensitätsverhältnis 1:2 die Koordination der Isocyanessigsäure.

Die Komplexe **5** und **6** sind neue Beispiele für die Stabilisierung von in "freiem Zustand" nicht stabilen Verbindungen durch Koordination am Metallatom (ein weiteres einfaches Beispiel sind Isoblausäure-Komplexe $\text{M}-\text{CNH}$) [12]. Durch die Koordination des Isocyanid-C-Atoms wird der sonst erfolgende intramolekulare Ringschluß von Isocyanessigsäure zum Δ^2 -Oxazolin-5-on [19] unterbunden.

Versuche, die ionischen Komplexe **2** und **4** durch Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$ bzw. $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ mit Alkali-Isocyanacetat darzustellen, waren nicht erfolgreich. Die Umsetzung von **6** mit Triethylamin in Benzol ergab die ionische, schön kristallisierende Verbindung $(\text{HNEt}_3)[\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{CO}_2^-]$ (**7**) in praktisch quantitativer Ausbeute. Die spektroskopischen Daten (IR und ^1H -NMR, vgl. Experimenteller Teil) von **7** entsprechen der Erwartung.

Orientierende Versuche wurden durchgeführt, um die Ligandeneigenschaften von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{CO}_2^-]$ (**2**) und von Isocyanacetat zu testen. Komplex **2** ergab mit CrCl_2 in wäßriger Lösung einen weinroten, mit $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ einen hellgrünen Niederschlag; dabei handelt es sich möglicherweise um die zweikernigen, tetraacetatoverbrückten Verbindungen [13]. Kalium-isocyanacetat liefert mit Silbernitrat in Gegenwart von AsPh_4Cl in einer Dichlormethan/Methanol/Wasser-Mischung eine farblose lichtempfindliche Verbindung der Zusammensetzung $[\text{AgCNCH}_2\text{CO}_2]_n$ (**8**), für die wir eine polymere Struktur mit $\text{M}_2\text{-}\eta^3(\text{C},\text{O},\text{O})$ -Isocyanacetat-Brücken vermuten.

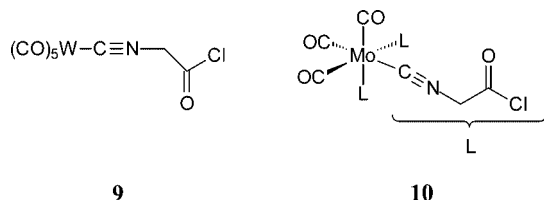


8

Isocyanacetylaminosäure- und Isocyanacetylpeptidester als Liganden

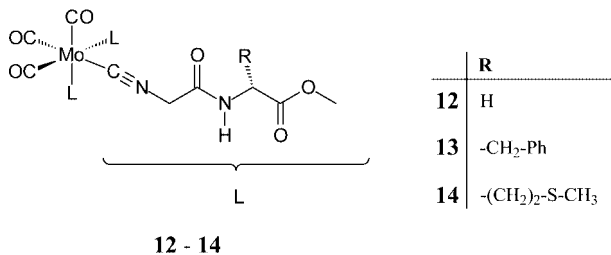
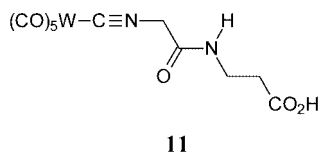
N-(Isocyanacetyl)aminosäureester wurden racemisierungsfrei von Ugi et al. [20] aus N-Formyldipeptiden erhalten. Diese Verbindungen wurden zur Herstellung von interessanten Copolymeren aus Polystyrol und Polyisocyanidpeptiden sowie von Polymeren aus Isocyanopeptiden mit neuartiger β -Helix-Struktur genutzt [21].

Isocyanacetylaminosäureester und -peptidester wurde über die Isocyanacetylchloride **9** und **10** am Carbonyl-Komplex aufgebaut. Der sublimierbare Komplex **9** ist durch Umsetzung des Isocyanacetat-Komplexes **1** mit Oxalylchlorid zugänglich und läßt sich z.B. den Platin(II)-Komplexen mit koordinierten α -Aminosäurechloriden an die Seite stellen [22].



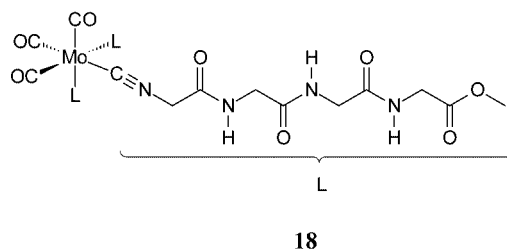
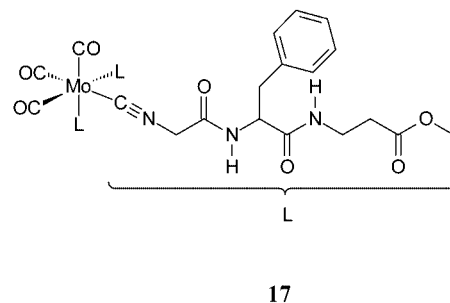
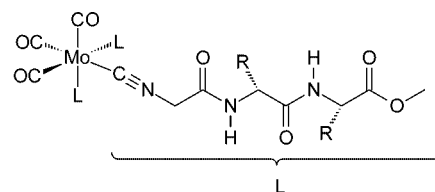
In dem sehr hydrolyseempfindlichen Komplex **9** ist das Säurechlorid durch die hohe Lage der Carbonylabsorption (1805 cm^{-1}) eindeutig zu erkennen; **9** ist stabiler als das in situ erzeugte freie Isocyanacetylchlorid [6]. Komplex **10** (aus **4** und Oxalylchlorid) wurde nicht isoliert, läßt sich jedoch durch die Reaktion mit Methanol zum Methylesterderivat von **3** nachweisen.

N-(Isocyanacetyl)aminosäureester- und -peptidester-Komplexe **11–18** wurden in situ aus **9** und **10** durch Umsetzung mit β -Alanin, Glycin-, Phenylalanin- und Methioninmethylester, den Dipeptiden GlyGlyOEt, PhePheOMe und Phe- β -AlaOMe sowie dem Tripeptidester GlyGlyGlyOMe in Gegenwart von Trioctylamin erhalten. Beachtung verdient u.a. die Verbindung **18**, die das bisher nicht beschriebene und in freiem Zustand instabile Peptid N-(Isocyanacetyl)-triglycinmethylester am $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Fragment enthält.



Komplex **11** konnte auch durch das Massenspektrum, das das Molekülkation enthält, nachgewiesen werden.

In den **IR-Spektren** von **3**, **4**, **12–18** gibt sich die *fac*-Symmetrie (C_{3v}) der $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Gruppe durch das Auftreten von zwei CO-Absorptionen ($A_1 + E$), wobei die E-Bande wesentlich intensiver ist, klar zu erkennen. Ebenso können zwei CN-Banden beobachtet werden, die gegenüber den freien Isocyaniden (ca. 2160 cm^{-1}) nur wenig verschoben sind (Tab. 2). Die Lagen der CO- und CN-Banden ähneln denen von $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplexen mit anderen Isocyaniden



und weisen diese Liganden als σ -Donoren aus [14, 17]. Bei den Komplexen mit Di- und Tripeptidester-Liganden (**15–18**) wird gegenüber **11–13** eine zweite NH-Absorption bei kleineren Wellenzahlen beobachtet, was für $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Brücken zwischen den Peptidliganden spricht [23]. Die Amid-Banden bei 1680 und 1540 cm^{-1} in **12–18** beweisen das Vorliegen von Peptid-Bindungen.

In den **NMR-Spektren** hat die in den Peptiden **13**, **14**, **16** und **17** durch wenigstens ein chirales C-Atom entstehende Diastereotypie der α -Methylenprotonen keinen Einfluß auf die Multiplizität ihrer ^1H -NMR-Signale. Die Identifizierung und Zuordnung der ^1H -NMR-Signale der aus **10** und α -Aminosäure- bzw. Peptidestern erhaltenen Komplexe wird durch ihre unveränderte Lage im Vergleich zu den freien Ausgangsverbindungen erleichtert. So kann der Phenylalaninteil in **13**, **16** und **17** an den Signalen für die aromatischen Protonen (zwischen 7.00 und 8.00 ppm), dem dd-Signal für das Methinproton und seinen typischen Multipletts für die diastereotopen Methylenprotonen (bei ca. 3.00 ppm) erkannt werden. Die Ethylengruppierungen in **14** (in der Aminosäure-Seitenkette) und **17** (β -Alanin) zeigen die typischen Multipletts für je zwei diastereotope Protonen. Darüber hinaus kann bei **14** das S-CH_3 -Singulett bei 2.09 ppm detektiert werden.

Die Zuordnung der Singulettssignale für die (von -CN-CH₂- verschiedenen) isolierten Methyleinheiten der Verbindungen **12**, **15** und **18** gelingt in eindeutiger Weise nur mehr bei **12**. Die Integration über die ¹H-NMR-Signale bei **15** und **18** zeigt zwar das Vorhandensein entsprechender Gruppierungen (**15**: 2 Methylen-; **18**: 3 Methylengruppen), die Signale gehen aber teilweise ineinander über, so daß sie mit Sicherheit nur von dem Methylestersignal unterschieden werden können, aber nicht mehr explizit einzelnen Strukturelementen zuzuordnen sind.

Wegen ihrer Übersichtlichkeit kann aus den ¹³C-NMR-Spektren in fast noch einfacherer Weise eine Aussage über die Struktur des entstehenden Peptids getroffen werden.

Die chemische Verschiebung der Gerüstsignale der freien Aminosäureester von Phenylalanin, Methionin und β-Alanin findet sich in sehr guter Übereinstimmung in den koordinierten Isocyanidverbindungen wieder. Anhand der Zahl der Signale der Methylengruppen kann man bei **12**, **15** und **18** das Glycingerüst eindeutig identifizieren. Da jedoch die Signale für die Methylestergruppe und die α-Methylengruppe -CN-CH₂- eine ähnliche chemische Verschiebung aufweisen, lassen sie sich nicht eindeutig von den o.g. Gerüstsignalen unterscheiden. Die Signale der koordinierten Isocyanid-Kohlenstoffatome sind gegenüber denen von freiem Isocyanessigsäureethylester fast unverändert. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den von Mayr et al. [18] an *fac*-[(CO)₃W(CN-R)₃]-Komplexen (R = substituierter Aromat) erhaltenen Werten. Die ¹³C-NMR-Absorp-

tionen der magnetisch äquivalenten CO-Liganden finden sich im für (CO)₃Mo(0)-Verbindungen erwarteten Bereich von 203–210 ppm.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in Schlenk-Rohren unter N₂-Atmosphäre durchgeführt.

Kalium-isocyanacetat [6]

Zur Lösung von 6.0 g (0.11 mol) gepulvertem Kaliumhydroxid in 100 ml absolutem Ethanol tropft man bei 0 °C unter Stickstoff 11.3 g (0.1 mol) CNCH₂COOEt in 12 ml absolutem Ethanol. Man rührt 2 h bei Raumtemperatur, kühlt auf 0 °C, filtriert schnell, wäscht mit je 25 ml eiskaltem Ethanol und Ether nach und trocknet im Vakuum über Phosphorpentoxid. Man erhält 11.5 g (93.5 %; 0.09 mol) K[CNCH₂CO₂] mit Schmp. 205 °C (Zers.). – IR (KBr): 2155s (νCN), 1612vs, 1428m, 1402m, 1372m (νCO₂).

Natrium-pentacarbonyl(isocyanacetato)wolfram(0) (**1**)

Zu einer Lösung von 0.770 g (1.76 mmol) [W(CO)₅CNCH₂COOEt] in 60 ml Toluol tropft man bei –30 °C eine Lösung von 0.323 g (1.76 mmol) frisch filtriertem Natrium-bis(trimethylsilyl)amid Na[N(SiMe₃)₂] [11] in 50 ml Toluol. Nach 30 min Rühren läßt man das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur kommen und filtriert den entstandenen Niederschlag ab. Der Rückstand wird mehrmals mit insgesamt 70 ml Benzol und Petroether gewaschen. Zum Abtrennen unpolarer Nebenprodukte löst man das erhaltene Salz in Wasser auf und filtriert die leicht trübe Lösung über Filtercellulose. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und die Verbindung **1** im Hochvak. getrocknet. Das blaßgelbe Salz ist gut löslich in H₂O, THF, Aceton und Acetonitril, unlöslich in unpolaren Solventien. Ausb.: 0.516 g (1.20 mmol, 68 %). – C₈H₂NNaO₇W (430.94): ber. C 22.30, H 0.47, N 3.25; gef. C 22.43, H 0.86, N 3.10 %.

Kalium-pentacarbonyl(isocyanacetato)chromat(0) (**2**)

Zu einer Lösung von 763 mg (2.50 mmol) [Cr(CO)₅(CNCH₂CO₂Et)] in 20 ml absolutem Ethanol läßt man unter Rühren bei 0 °C während 1/2 h eine Lösung von 140 mg (2.50 mmol) Kaliumhydroxid (getrocknet !) in 10 ml absolutem Ethanol zutropfen. Dann wird noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Man engt zur Trockne ein, digeriert den erhaltenen gelben Schaum mit Aceton und filtriert über Filtercellulose. Durch Einengen der Acetonlösung erhält man ein rotes Öl, das durch Zugabe von möglichst wenig CH₂Cl₂ zur Kristallisation gebracht wird. Nach Umkristallisation erhält man **2** als farbloses, Wasser-lösliches, CH₂Cl₂-unlösliches Pulver. Schmp.: ab 198 °C beginnende Zersetzung ohne zu schmelzen. Ausb.: 0.50 g (1.60 mmol, 64 %). – C₈H₂CrKNO₇ (315.20): ber. C 30.48, H 0.64, N 4.44; gef. C 29.82, H 0.63, N 4.37 %.

¹H NMR (D⁶-DMSO): δ = 4.11 (s, CNCH₂). – ¹H NMR (D₂O): δ = 4.48 (s, 2H, CNCH₂).

Leitfähigkeit (Aceton, 20 °C): 20 Ω^{–1} mol^{–1} cm²; ν = 257 l/mol.

Leitfähigkeit (Wasser, 20 °C): 79 Ω^{–1} mol^{–1} cm²; ν = 321 l/mol.

Tabelle 1 IR-Daten /cm^{–1} der Pentacarbonyl-Komplexe von Chrom und Wolfram (in KBr)

	νCN	νCO	ν(CO ₂)
[W(CO) ₅ CNCH ₂ CO ₂ Et]	2180s	2070s	1935ss, 1753s, 1215m
1	2175s	2067s	1920vs, 1635s
2	2180s	2060vs	1935vs, 1645sh
	2055s		1630s
5	2180s	2060s	1935ss, 1723s ^{a)}
6	2195s	2074s	1950vs, 1728 ^{b)}
7	2185s	2070s	1930vs, 1639
9	2190s	2070s	1950vs, 1805
11	2185s	2063s	1950vs, 1710, 1675 ^{c)}

^{a)} 3050s (OH) in CHCl₃; ^{b)} 3020s (OH) in CHCl₃; ^{c)} 3355, 3150 (NH, OH).

Tabelle 2 IR-Daten (cm^{–1}) der Tricarbonylmolybdän-Komplexe (Nujol)

	νCN	νCO	sonstige (Amid)
3 ^{a)}	2177s, 2134s	1943s, 1872s, 1754s	
4 ^{a)}	2195, 2143	1969s, 1866s	1610 (CO ₂)
12	2176m, 2238m	1945m, 1865m, 1753s	1689s, 1544m, 3049 (NH)
13	2179m, 2136m	1940m, 1873m, 1746m	1679m, 1550m, 3393 (NH)
14	2177s, 2137s	1942s, 1868s, 1742m	1672, 1545m, 3415s (NH)
15	2168w, 2123w	1940m, 1879m, 1746s	1684s, 1645m, 1565m, 3401s (NH)
16	2183m, 2144m	1947s, 1863s, 1749s	1675m, 1664, 1558m, 1549m, 3398s, 3287 (NH)
17	2176m, 2134m	1942s, 1875s, 1728s	1663m, 1553m, 3403m, 3263m (NH)
18	2169w, 2129w	1940m, 1876m, 1742s	1670sh, 1645s, 1589m, 1572m, 1550m, 3403s, 3329m (NH)

^{a)} in Substanz

Tricarbonyl[tris(isocyanessigsäureethylester)]molybdän(0) (3)

Durch 35 ml CH_3CN wird 2 h Stickstoff geleitet; dann werden 2.64 g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (10.0 mmol) zugegeben. Die anfänglich weiße Suspension verfärbt sich innerhalb von 60 min zu einer zitronengelben Lösung, die anschließend 22 h unter Rückfluß erhitzt wird. Dabei vertieft sich die Farbe nach Dunkelgelb. Man läßt unter Inertgas auf 55 °C abkühlen und pipettiert 4.7 ml Isocyanessigsäureethylester (35 mmol) zu. Die entstehende braunrote Lösung wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach zentrifugiert man eventuell angefallenes $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ab und entfernt vom Überstand das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in Diethylether/*n*-Pentan (2/1) aufgenommen und an Kieselgel 60 mit Diethylether/ *n*-Pentan (2/1) als mobiler Phase chromatographisch gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man das Produkt als braunrotes, übelriechendes Öl. Ausb.: 3.84 g (74 %). $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_9\text{Mo}$ (519.32): ber. C 41.63, H 4.08, N 8.09; gef. C 41.69, H 4.06, N 8.08 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz): δ = 1.31 (s, 9H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.26 (q, 6H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.36 (s, 6H, $-\text{CN}-\text{CH}_2-$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.5 MHz): δ = 14.1 (3C, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 45.5 (3C, $-\text{CN}-\text{CH}_2-$), 62.7 (3C, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 164.8 (3C, $-\text{CN}-$), 171.3 (3C, $-\text{C}=\text{O}$), 211.9 (3C, $-\text{C}\equiv\text{O}$). R_f = 0.48 (Diethylether/*n*-Pentan 2/1).

Tricarbonyl[tris(lithiumisocyanacetato)]molybdän(0) (4)

0.840 g von Verbindung **3** (1.60 mmol) werden in THF/ H_2O (4:1) gelöst und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Man gibt 0.119 g LiOH (4.96 mmol) zu und läßt innerhalb von 12 h unter Rühren auftauen. Man entfernt das Lösungsmittel bei 45 °C im Vak. und nimmt den Rückstand (rotes Öl) in Dichlormethan auf. Anschließend filtriert man über Celite, fällt mit Ethylacetat und erhält nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ethylacetat das Produkt als beigebraunen Festkörper. Ausb.: 0.535 g (74 %). – $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Li}_3\text{MoN}_3\text{O}_9$ (452.97): ber. C 31.82, H 1.34, N 9.28; gef. C 31.69, H 1.26, N 9.18 %.

Pentacarbonyl(isocyanessigsäure)chrom(0) (5)**Methode A**

0.430 g (1.44 mmol) **2** werden in 50 ml Wasser gelöst und unter kräftigem Rühren auf einmal mit 15 ml 0.1 N HCl versetzt. Der sofort ausfallende, flockige Niederschlag wird abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Das so erhaltene Rohprodukt läßt sich bei 90 °C, 10^{-3} Torr sublimieren und bildet weiße, in Benzol, CH_2Cl_2 und *n*-Hexan lösliche Kristalle. Schmp.: 155–156 °C (Zers.), Ausb.: 0.343 g (1.23 mmol, 86 %). $\text{C}_8\text{H}_3\text{Cr}_2\text{NO}_7$ (277.71): ber. C 34.67, H 1.09, N 5.05; gef. C 34.74, H 1.13, N 4.95 %.

$^1\text{H-NMR}$ (D^6 -Aceton): δ = 4.76 (s, 2H, CNCH_2), 10.3 (s, 1H, OH). – MS (Varian CH-5, 70 eV): m/z = 277 (90 %, M^+), 260 (t, M^+-OH), 249 (9, M^+-CO), 232 (30, $\text{M}^+-\text{CO}_2\text{H}$; M^+-OH , CO), 221 (17, M^+-2CO), 204 (26, M^+-2CO , OH; M^+-CO , CO_2H), 193 (14, M^+-3CO), 176 (5, M^+-3CO , OH; M^+-2CO , CO_2H), 165 (75, M^+-4CO), 148 (7, M^+-4CO , OH; M^+-3CO , CO_2H), 137 (M^+-5CO), 120 (10, M^+-5CO , OH; M^+-4CO , CO_2H), 92 (30, M^+-5CO , CO_2H), 78 (47, M^+-5CO , M^+-5CO , $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), 52 (66, Cr^+).

Methode B

299 mg (0.95 mmol) **2** werden in 30 ml Aceton gelöst. Während 15 min läßt man bei Raumtemperatur eine Mischung aus 330 mg (2.85 mmol) CF_3COOH und 10 ml Aceton zutropfen. Die anfangs rote Farbe der Acetonlösung schlägt innerhalb kürzester Zeit nach

grün um. Man rührt noch 2 bis 3 h und engt danach zur Trockne ein, wobei ein dunkelgrünes Pulver erhalten wird. Durch Sublimation bei 110 °C i. Hochvak. wird **5** als feinstes weißes Pulver, das sich in CH_2Cl_2 und *n*-Hexan gut, in Wasser dagegen nicht löst, isoliert. Schmp.: 155 °C (Zers.), Ausb.: 0.19 g (0.69 mmol, 73 %). – $\text{C}_8\text{H}_3\text{NO}_7\text{Cr}$ (277.11): ber. C 34.67, H 1.09, N 5.05; gef. C 34.54, H 1.34, N 4.73 %.

$^1\text{H-NMR}$ (D^6 -Aceton): δ = 4.76 (s, 2H, CNCH_2), 10.30 (Cs, 1H, OH).

Keine Leitfähigkeit (Aceton, 20 °C); ν = 1385 l/mol.

Pentacarbonyl(isocyanessigsäure)wolfram (6)

Die Darstellung erfolgt aus 0.380 g (0.088 mmol) **1** wie für **5** (Methode B) beschrieben. Schmp.: 171 °C (Zers.), Ausb.: 0.296 g (0.072 mmol, 82 %). – $\text{C}_8\text{H}_3\text{NO}_7\text{W}$ (408.96): ber. C 23.49, H 0.74, N 3.43; gef. C 23.73, H 0.74, N 3.43 %.

$^1\text{H-NMR}$ (D^6 -Aceton): δ = 4.81 (s, 2H, CNCH_2), 10.84 (s, 1H, OH).

Triethylammonium-pentacarbonyl(isocyanacetato)wolfram(0) (7)

Eine benzolische Lösung von 205.0 mg (0.50 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOH}]$ (**6**) reagiert mit einem geringen Überschuß an NEt_3 zu **7**. Nach Abziehen des Lösungsmittels und überschüssigem NEt_3 erhält man ein Produkt, das nach Umkristallisieren aus CHCl_3 /Petrolether in Form von gelben Nadeln anfällt. Ausb.: 246.0 mg (0.48 mmol, 96 %). – $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_7\text{W}$ (510.15): ber. C 32.96, H 3.56, N 5.49; gef. C 32.99, H 3.56, N 5.47 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.17 (s, 2H, CNCH_2), 3.04 (q, 6H, CH_2), 1.29 (t, 9H, CH_3).

Silber-isocyanacetat(polymer) (8)

Zu einer Lösung von 1.135 g (2.60 mmol) $[\text{AsPh}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man 320 mg (2.60 mmol) $[\text{K}^+\text{CNCH}_2\text{CO}_2^-]$ und 441 mg (2.60 mmol) Silbernitrat. Unter starkem Rühren versetzt man bei Raumtemperatur mit etwa 15 ml Methanol, dann mit soviel Wasser, daß das heterogene Gemisch gerade in eine homogene Lösung übergeht. Ein Überschuß an Wasser ist dabei unbedingt zu vermeiden. Aus der Lösung fallen schon nach wenigen Sekunden farblose Kristalle aus, die möglichst schnell abgefrittet werden. Noch anhaftendes Lösungsmittelgemisch wird mit reichlichen Mengen Diethylether herausgeschwemmt. Die bei Raumtemperatur i. Hochvak. getrocknete Substanz ist lediglich in heißem Wasser löslich. Ein Umkristallisieren aus heißem Wasser und Aceton ist möglich. Die reinweiße Farbe der Kristalle bleibt allerdings, selbst unter Aufbewahrung bei –20 °C, nur wenige d erhalten. Durch allmähliche Silberabscheidung bildet sich ein graubraunes Pulver. Schmp.: 209 °C (Zers.), Ausb.: 0.41 g (2.13 mmol, 82 %). – $\text{C}_3\text{H}_2\text{NO}_2\text{Ag}$ (191.92): ber. C 18.77, H 1.05, N 7.30; gef. C 18.77, H 0.99, N 7.20 %.

IR (KBr): 2215s (CN), 1625sh, 1580vs,br, 1422m, 1365s (CO_2).

Pentacarbonyl(isocyanessigsäurechlorid)wolfram (9)

Unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß (Gefäße ausheizen) werden 0.310 g (0.72 mmol) **1** in 45 ml Benzol suspendiert. Bei Raumtemperatur läßt man 0.09 g (1.80 mmol) Oxalsäuredichlorid

zutropfen. Die sofort einsetzende Reaktion führt zu einer gelben bis gelborangen Verfärbung der Benzollösung. Nach 10 min kondensiert man bei Raumtemperatur das Lösungsmittel und überschüssiges Oxalsäuredichlorid ab und sublimiert aus dem erhaltenen Rückstand bei 80 °C, 10^{-3} Torr weißes $[\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COCl}]$ (**9**) heraus. Ausb.: 0.046 g (0.06 mmol, 15 %). – $\text{C}_8\text{H}_2\text{ClNO}_6\text{W}$ (427.40): ber. C 22.48, H 0.47, N 3.28; gef. C 24.20, H 0.61, N 3.31 %.

Pentacarbonyl[N-(β -propionsäure)isocyanessigsäureamid]wolfram (**11**)

Wie oben beschrieben wird $[\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COCl}]$ (**9**) dargestellt, jedoch wird bereits das Rohprodukt nach Abkondensieren des Lösungsmittels und des Oxalsäuredichloridrestes in 40 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und mit einem Überschuß an β -Alanin (löst sich nicht vollständig) versehen. Nach 15 h Rühren im Dunkeln filtriert man über Filtercellulose und fällt **11** mit *n*-Pentan aus. Mehrmaliges Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Petrolether führt zu farblosen Kristallen. Schmp. 161 °C, Ausb.: 30 % (bezogen auf die theoretisch mögliche Ausbeute an **9**). – $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{W}$ (480.04): ber. C 27.52, H 1.68, N 5.84; gef. C 27.78, H 1.68, N 5.75 %.

MS (Varian CH-5): $m/z = 480$ (M^+), sowie Fragmentierung wie bei **5** (Eliminierung von CO, sowie von OH und CO_2H Gruppen).

Synthese der Isocyanide 12–18 am $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Fragment

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) zur Synthese von N-(Isocyanacetyl)-aminosäureestern und -peptidestern am $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Fragment

Ein Äquivalent **4** wird in THF suspendiert und auf -10 °C bis -15 °C gekühlt. Dazu pipettiert man vorsichtig (CO_2 -Entwicklung) 4.5 Äquivalente Oxalylchlorid. Die entstehende tiefrote Lösung läßt man unter Rühren innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur kommen. Man entfernt das Lösungsmittel und nimmt den Rückstand in THF auf.

3.3 Äquivalente α -Aminosäure- bzw. Peptidesterhydrochlorid werden in THF suspendiert und mit 7.0 Äquivalenten Trioctylamin deprotoniert. Nach 15 min wird diese Suspension zu der roten Komplexlösung pipettiert, mit einem weiteren Äquivalent Trioctylamin versetzt und 20 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand im jeweils angegebenen Lösungsmittel aufgenommen, über Celite filtriert und anschließend mit *n*-Pentan gefällt.

Tricarbonyl[tris[N-(isocyanacetyl)-glycinethylester]]molybdän(**0**) (**12**)

0.220 g von Verbindung **4** (0.49 mmol) werden mit 191.0 μl Oxalylchlorid (2.03 mmol) und 0.203 g Glycinmethylesterhydrochlorid (1.62 mmol) [deprotoniert mit 4.22 ml NOct_3 (10.21 mmol)] nach AAV umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird in Acetonitril/Methanol (5/1) aufgenommen und nach AAV gereinigt. Ausb.: 0.194 g (61 %), brauner Festkörper. – $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Mo}$ (648.39): ber. C 38.90, H 3.73, N 12.96; gef. C 39.21, H 4.00, N 12.74 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz): $\delta = 3.73$ (s, 9H, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 3.83, 3.95 (je s, 4H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}$), 4.38 (s, 6H, $-\text{CN}-\text{CH}_2-$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100.5 MHz): $\delta = 47.8$ (3C, $\text{CN}-\text{CH}_2-$), 51.3, 54.2 (6C, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}$ und $-\text{O}-\text{CH}_3$), 168.9, 170.3, 173.4 (9C, $-\text{C}=\text{O}$ und $-\text{C}\equiv\text{N}$), 204.8 (3C, $-\text{C}=\text{O}$).

Tricarbonyl[tris[N-(isocyanacetyl)-phenylalaninmethylester]]molybdän(**0**) (**13**)

0.218 g von Verbindung **4** (0.48 mmol) werden mit 190.0 μl Oxalylchlorid (2.17 mmol) und 0.342 g Phenylalaninmethylesterhydrochlorid (1.58 mmol) [deprotoniert mit 4.84 ml NOct_3 (11.06 mmol)] nach AAV umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird in Diethylether aufgenommen und nach AAV gereinigt, wobei das Produkt als schokoladenbrauner Niederschlag anfällt. Ausb.: 0.390 g (88 %). – $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Mo}$ (918.77): ber. C 54.91, H 4.61, N 9.15; gef. C 54.99, H 4.56, N 9.14 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz): $\delta = 3.12$ (m, 6H, $-\text{CH}-\text{CH}_2-$), 3.69 (s, 9H, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 4.37 (s, 6H, $-\text{CN}-\text{CH}_2-$), 4.75 (m, 3H, $-\text{CH}-\text{CH}_2-$), 7.17–7.28 (m, 15H, C_6H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100.5 MHz): $\delta = 37.1$ (3C, $-\text{CH}-\text{CH}_2-$), 51.6, 52.9, 54.3 (9C, $-\text{CN}-\text{CH}_2-$ und $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ und $-\text{O}-\text{CH}_3$), 126.7, 128.4, 129.1, 135.8 (18C, C_6H_5), 163.9 (3C, $-\text{CN}-$), 205.9 (3C, $-\text{C}=\text{O}$).

Tricarbonyl[tris[N-(isocyanacetyl)-methioninmethylester]]molybdän(**0**) (**14**)

0.200 g von Verbindung **4** (0.44 mmol) werden mit 174.0 μl Oxalylchlorid (1.94 mmol) und 0.290 g Methioninmethylesterhydrochlorid (1.45 mmol) [deprotoniert mit 3.98 ml NOct_3 (9.14 mmol)] nach AAV umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird in Acetonitril/Methanol (10/1) aufgenommen und nach AAV gereinigt, wobei das Produkt als hellbrauner, luftempfindlicher Festkörper anfällt. Ausb.: 0.245 g (64 %). – $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{S}_3\text{Mo}$ (870.83): ber. C 41.37, H 4.86, N 9.65; gef. C 41.29, H 4.76, N 9.54 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz): $\delta = 2.09$ (s, 9H, $-\text{S}-\text{CH}_3$), 2.14 (m, 6H, $-\text{CH}-\text{CH}_2$), 2.59 (m, 6H, $-\text{CH}_2-\text{S}$), 3.74 (s, 9H, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 4.48 (s, 6H, $-\text{CN}-\text{CH}_2$), 4.62 (dd, 3H, $-\text{CH}-\text{CH}_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100.5 MHz): $\delta = 13.1$ (3C, $-\text{CH}-\text{CH}_2$), 26.3, 28.8 (6C, $-\text{CH}-\text{CH}_2$ und $-\text{CH}-\text{CH}_2$), 51.7, 52.7, 53.8 (9C, $-\text{CN}-\text{CH}_2$ und $-\text{S}-\text{CH}_3$ und $-\text{O}-\text{CH}_3$), 164.5 (3C, $-\text{CN}-$), 170.1 ($-\text{C}=\text{O}$).

Tricarbonyl[tris[N-(isocyanacetyl)-diglycinethylester]]molybdän(**0**) (**15**)

0.220 g von Verbindung **4** (0.49 mmol) werden mit 191.0 μl Oxalylchlorid (2.03 mmol) und 0.259 g Diglycinethylesterhydrochlorid (1.62 mmol) [deprotoniert mit 4.22 ml NOct_3 (10.21 mmol)] nach AAV umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird in Acetonitril/Methanol (5/1) aufgenommen und nach AAV gereinigt, wobei das Produkt als brauner Festkörper anfällt. Ausb.: 0.245 g (58 %). – $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{N}_9\text{O}_{15}\text{Mo}$ (861.63): ber. C 41.82, H 4.56, N 14.63; gef. C 42.08, H 4.49, N 14.74 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz): $\delta = 1.22$ (q, 9H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.64, 3.91, 4.10 (je s, 6H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}$), 4.08 (q, 6H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.48 (s, 6H, $-\text{CN}-\text{CH}_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100.5 MHz): $\delta = 11.6$ (3C, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 51.4, 52.8, 53.1 (9C, $\text{CN}-\text{CH}_2$ und $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}$), 59.6 (3C, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 167.1, 169.3, 170.3 (12C, $-\text{C}=\text{O}$ und $-\text{C}\equiv\text{N}$).

Tricarbonyl von Tricarbonyl[tris[N-(isocyanacetyl)-PhePheOMe]]molybdän(**0**) (**16**)

0.146 g von Verbindung **4** (0.32 mmol) werden mit 127.0 μl Oxalylchlorid (1.44 mmol) und 0.370 g PhePheOMe*HCl (1.06 mmol) [deprotoniert mit 3.44 ml NOct_3 (6.69 mmol)] nach AAV umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird in CH_3CN aufgenommen und nach AAV gereinigt, wobei das Produkt als hellbrauner Festkörper anfällt, der anschließend aus Acetonitril/Diethylether umkristallisiert wird. Ausb.: 0.252 g (58 %). – $\text{C}_{69}\text{H}_{69}\text{N}_9\text{O}_{15}\text{Mo}$ (1360.30): ber. C 60.92, H 5.11, N 9.27; gef. C 60.79, H 5.16, N 9.14 %.

¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ = 2.98 (m, 12H, -CH-CH₂-), 3.58 (s, 9H, -O-CH₃), 4.57 (m, 12H, -CN-CH₂- und -CH-CH₂-), 7.08–7.22 (m, 30H, C₆H₅). ¹³C-NMR (CD₃OD, 100.5 MHz): δ = 35.6, 36.0 (6C, -CH-CH₂-), 50.0, 52.4, 52.7, 53.3 (12C, -CN-CH₂- und -CH-CH₂- und -O-CH₃), 125.1, 126.7, 127.5, 135.2 (36C, C₆H₅), 166.7 (3C, -CN-), 170.0, 170.2 (-C=O), 205.6 (3C, -C≡O).

Tricarbonyl[tris[N-(isocyanacetyl)-Phe- β -AlaOMe]]molybdän(0) (17)

0.148 g von Verbindung **4** (0.44 mmol) werden mit 174.0 μ l Oxalylchlorid (1.94 mmol) und 0.312 g Phe- β -AlaOMe*HCl (1.09 mmol) [deprotoniert mit 2.48 ml NOct₃ (6.87 mmol)] nach AAV umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird in Acetonitril aufgenommen und nach AAV gereinigt, wobei das Produkt als hellbrauner Festkörper anfällt. Ausb.: 0.254 g (68 %). – C₅₁H₅₇N₉O₁₅Mo (1132.01): ber. C 54.11, H 5.08, N 11.14; gef. C 54.19, H 5.16, N 11.14 %. ¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ = 2.36 (s, 6H, -CH₂-CH₂-), 2.95 (m, 12H, -CH-CH₂-), 3.35 (m, 6H, -CH₂-CH₂-), 3.59 (s, 9H, -O-CH₃), 4.65 (m, 9H, -CN-CH₂- und -CH-CH₂-), 7.13–7.22 (m, 15H, C₆H₅). ¹³C-NMR (CD₃OD, 100.5 MHz): δ = 31.6, 33.5, 36.6 (3C, -CH-CH₂-), 49.4, 53.3, 53.7, 54.3 (12C, -CN-CH₂- und -CH-CH₂- und -O-CH₃), 125.7, 126.8, 127.5, 135.8 (36C, C₆H₅), 165.9 (3C, -CN-), 170.1, 171.4 (-C=O), 208.3 (3C, -C≡O).

Tricarbonyl[tris[N-(isocyanacetyl)-triglycinmethylester]]molybdän(0) (18)

0.204 g von Verbindung **4** (0.45 mmol) werden mit 178.0 μ l Oxalylchlorid (2.03 mmol) und 0.485 g Triglycinmethylesterhydrochlorid (2.03 mmol) [deprotoniert mit 5.59 ml NOct₃ (12.79 mmol)] nach AAV umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird in Acetonitril/Methanol (2/1) aufgenommen und nach AAV gereinigt. Ausb.: 0.192 g (43 %, hellbrauner Festkörper). – C₃₃H₄₂N₁₂O₁₈Mo (990.71): ber. C 40.01, H 4.27, N 16.97; gef. C 40.08, H 4.56, N 16.74 %.

¹H-NMR (CD₃OD, 270 MHz): δ = 3.73 (s, 9H, -O-CH₃), 3.72, 3.97, 3.99 (je s, -NH-CH₂-CO), 4.53 (s, 6H, -CN-CH₂-). ¹³C-NMR (CD₃OD, 100.5 MHz): δ = 49.8, 51.4, 52.8, 53.1 (12C, CN-CH₂- und -NH-CH₂-CO und -O-CH₃), 165.0 (3C, -C≡N-), 170.1, 172.7 (-C=O), 207.1 (3C, -C≡O).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der chemischen Industrie und der Wacker-Chemie, München, danken wir für großzügige Förderung.

Literatur

- [1] 158. Mitteilung: Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden; 157. Mitteilung: M. A. Lang, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2333.
a) Auszug aus der Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1982; b) Auszug aus der Dissertation, Universität München 2001; c) Auszug aus der Dissertation, Universität Erlangen-München 1983. Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, Teil 27.
- [2] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 604, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 565, 633; R. Huisgen, "The Adventure Playground of Mechanisms and Novel Reactions", ACS, Washington DC **1994**.
- [3] W. P. Fehlhammer, A. Völkl, U. Plaia, G. Beck, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 2031; W. P. Fehlhammer, K. Bartel, W. Petri, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 87, C34; K. R. Grundy, W. R. Roper,

- J. Organomet. Chem.* **1975**, 91, C61; W. P. Fehlhammer, K. Bartel, A. Völkl, D. Achatz, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37b, 1044; G. Zinner, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 979; W. P. Fehlhammer, D. Achatz, U. Plaia, A. Völkl, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 720; W. P. Fehlhammer, G. Zinner, M. Bakola-Christianopoulou, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 331, 193; W. P. Fehlhammer, G. Zinner, G. Beck, J. Fuchs, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 277.
- [4] U. Eckert, C. Robl, W. P. Fehlhammer, *Organometallics* **1993**, 12, 3241.
- [5] W. P. Fehlhammer, K. Bartel, H. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 97, C61.
- [6] I. Hoppe, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 482.
- [7] M. Wehlan, R. Thiel, J. Fuchs, W. Beck, W. P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 613, 159.
- [8] K.-I. Nunami, M. Suzuki, K. Matsumoto, M. Yoneda, K. Takiguchi, *Agric. Biol. Chem.* **1984**, 48, 1073; N. I. Gorshkov, R. Schibli, A. P. Schubiger, A. A. Lumpov, A. E. Miroslavov, D. Suglobov, *J. Organometal. Chem.* **2004**, 689, 4757; M. A. Lang, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* eingereicht.
- [9] W. P. Fehlhammer, S. Schrölkamp, M. Hoyer, H. Hartl, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* im Druck.
- [10] C. Krüger, E. G. Rochow, U. Wannagat, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 2138.
- [11] U. Wannagat, H. Seyffert, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 457; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 438; H. Behrens, M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 416, 193; H. Behrens, M. Moll, W. Popp, P. Würstl, *Z. Naturforsch.* **1977**, 32b, 1227; H. Behrens, M. Moll, W. Popp, H. J. Seibold, E. Sepp, P. Würstl, *J. Organometal. Chem.* **1980**, 192, 389; H. Behrens, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 1.
- [12] W. P. Fehlhammer, M. Fritz, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1243.
- [13] D. Achatz, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg **1982**.
- [14] J. A. Connor, E. M. Jones, G. K. McEwen, M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1246.
- [15] W. Hieber, F. Leutert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, 204, 145; W. Hieber, W. Beck, G. Braun, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1961**, 65; W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.* **1970**, 8, 1; T. Kruck, M. Höfler, M. Noak, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1153.
- [16] Im *SciFinder Scholar*, ACS Nov. **2004** sind 360 Literaturstellen für [Mo(CO)₃(CH₃CN)₃] aufgeführt; D. P. Tate, W. R. Knappe, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 433; H. Werner, K. Deckelmann, U. Schönenberger, *Helv. Chim. Acta* **1970**, 53, 2002; W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (Hrsg. G. Brauer) Bd. III, Enke, Stuttgart **1981**.
- [17] F. A. Cotton, F. Zingales, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 351; M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **1963**, 1, 101; H. D. Murdoch, R. Henzi, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 166; R. B. King, M. S. Saran, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 74; B. M. Trost, C. A. Merlic, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9590; A. C. Filippou, W. Grünlelitner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 398, 99; C. A. Merlic, B. Adams, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 431, 313; W. P. Fehlhammer, R. Metzner, R. Kunz, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 321; D. Lentz, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 381, 205; L. Lyons, S. Pitz, D. C. Boyd, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 316; U. Kazmair, D. Schauss, M. Pohlman, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1017; M. J. Winter in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Vol 5, 163, Pergamon, Oxford **1995**.
- [18] L. Yang, K.-K. Cheung, A. Mayr, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 26.

- [19] D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 878; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 789.
- [20] R. Urban, D. Marquarding, P. Seidel, I. Ugi, A. Weinelt, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 2012.
- [21] J. J. L. M. Cornelissen, M. Fischer, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *Science* **1998**, 280, 1427; J. J. L. M. Cornelissen, J. J. M. Jack, R. De Gelder, W. S. Graswinkel, G. A. Metseelaar, A. E. Rowan, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *Science* **2001**, 293, 676; M. Rouhi, R. Rawls, *Chem. Ing. News*, July 30, **2001**; J. J. L. M. Cornelissen, W. S. Graswinkel, P. J. H. M. Adams, G. H. Nachtegaal, A. P. M. Kentgens, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 4255; J. J. L. M. Cornelissen, W. S. Graswinkel, A. E. Rowan, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 1725; D. M. Vriezema, A. Kros, R. De Gelder, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Macromolecules* **2004**, 37, 4736.
- [22] N. Steiner, E. Ehrenstorfer, J. Chen, W. Beck, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 275.
- [23] Vgl. z.B. A. Nomoto, T. Moriuchi, S. Yamazaki, A. Ogawa, T. Hirao, *Chem. Commun.* **1998**, 1963; R. S. Herrick, R. M. Jarret, T. P. Curran, D. R. Dragoli, M. B. Flaherty, S. E. Lindyberg, R. A. Slate, L. C. Thornton, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 5289; S. H. Gellman, G. P. Dado, G.-B. Liang, B. R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1164; K. Y. Tsang, H. Diaz, N. Graciani, J. W. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3988; W. Bauer, K. Polborn, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 579, 269; Übersicht: T. Moriuchi, T. Hirao, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 294.