

## Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden. CXVII [1]

### Addition des O'Donnell Reagenzes $[\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCHCO}_2\text{Me}]^-$ an $\pi$ -koordinierte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe in $[(\text{C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ , $[(\text{C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ , $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]^+$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) und $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ . $\alpha$ -Aminosäuren mit metallorganischen Seitenketten

Theodor Ederer, Karlheinz Sünkel und Wolfgang Beck\*

München, Institut für anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1999.

Professor Wilhelm Preetz zum 65. Geburtstag gewidmet

**Inhaltsübersicht.** Die Addition von  $[\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCHCO}_2\text{Me}]^-$  an  $[(\text{C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ ,  $[(\text{C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ ,  $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]^+$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) und  $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Re}(\text{CO})_5]^+$  liefert Derivate von  $\alpha$ -Aminosäuren mit metallorganischen Seitenketten. Die Struktur von  $[(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_7)\text{CH}(\text{N}=\text{CPh}_2)\text{CO}_2\text{Me}]\text{Fe}(\text{CO})_3$  wur-

de röntgenographisch bestimmt. Aus dem Addukt von  $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$  und  $[\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCHCO}_2\text{Me}]^-$  wird die Schiff-Base einer neuen, nichtnatürlichen  $\alpha$ -Aminosäure,  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCH}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{CO}_2\text{Me}$ , erhalten.

## Metal Complexes of Biologically Important Ligands. CXVII [1]

### Addition of the O'Donnell Reagent $[\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCHCO}_2\text{Me}]^-$ to Coordinated, Unsaturated Hydrocarbons of $[(\text{C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ , $[(\text{C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ , $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]^+$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ), and $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ . $\alpha$ -Amino Acids with Organometallic Side Chains

**Abstract.** The addition of  $[\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCHCO}_2\text{Me}]^-$  to  $[(\text{C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ ,  $[(\text{C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ ,  $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]^+$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) and  $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Re}(\text{CO})_5]^+$  gives derivatives of  $\alpha$ -amino acids with organometallic side chains. The structure of  $[(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_7)\text{CH}(\text{N}=\text{CPh}_2)\text{CO}_2\text{Me}]\text{Fe}(\text{CO})_3$  was determined by X-ray diffraction. From the adduct of  $[\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCHCO}_2\text{Me}]^-$

and  $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$  the Schiff base of a new unnatural  $\alpha$ -amino acid,  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCH}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{CO}_2\text{Me}$ , was obtained.

**Keywords:** Organometallic substituted  $\alpha$ -amino acids; iron; chromium; molybdenum; rhenium

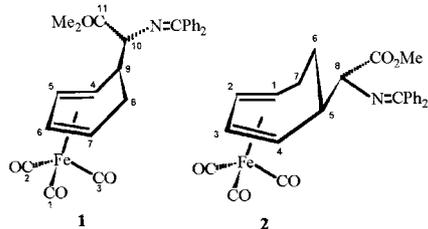
Die Anionen von Schiffbasen aus  $\alpha$ -Aminosäureestern und Benzophenon (O'Donnell Reagenz) sind wichtige nucleophile Glycinäquivalente für den Aufbau von höheren (nicht natürlichen)  $\alpha$ -Aminosäuren [2]. Sie wurden auch in die metallorganische Chemie eingeführt und lassen sich wie Schöllkopf-Enolate an die  $\pi$ -Liganden von  $[(\eta^6\text{-aren})\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$  [3, 4] und von verschiedenen  $[(\eta^5\text{-Cyclohexadienyl})\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ -Komplexen [5 a] addieren. An letzteres Kation konnte auch ein Zink-organischer Alaninsynthesebaustein [5 b] sowie ein auf Malonsäurediester basierendes Glycinäquivalent addiert werden [5 c]. In  $(\eta^5\text{-}$  und  $\eta^6\text{-Halogenoaromat})\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen kann Haloge-

nid durch diese Nucleophile [6] substituiert werden. So werden  $\alpha$ -Aminosäuren mit metallorganischen Seitenketten zugänglich, die für weitere Synthesen genutzt werden können [4]. Schiffbasen aus  $\alpha$ -Aminosäureestern und Benzophenon [7] sowie Azlactone [8] lassen sich am  $\alpha$ -C-Atom mit Pd-Verbindungen als Katalysatoren allylieren. An Azaallyl-Palladium-Komplexe aus Schiffbasen von Glycinester lassen sich C-Nucleophile addieren [9]. Die vielfältigen Aspekte der metallorganischen Verbindungen von  $\alpha$ -Aminosäuren und Peptiden wurden in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt [10]. Im folgenden berichten wir über die Struktur und Folgereaktionen der Addukte aus dem Anion von  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$  und  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ ,  $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]^+$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) sowie über die Addition der anionischen Schiffbase an  $[(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ .

\* Prof. Dr. W. Beck  
Institut für Anorganische Chemie  
der Ludwig-Maximilians-Universität  
Butenandtstr. 5-13, Haus D  
D-81377 München

## Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von  $[(C_6H_7)Fe(CO)_3]BF_4$  und  $[(C_7H_9)Fe(CO)_3]BF_4$  mit dem Anion des N-Diphenylmethylen-glycinmethylesters führt zu den neutralen Komplexen **1** und **2**.



Die Komplexe **1** und **2** fallen als Gemisch der beiden erwarteten Diastereoisomeren (als Enantiomerenpaare mit zwei stereogenen Zentren an C-9 und C-10 für **1** bzw. C-5 und C-8 für **2**) an. Wie schon von Genet et al. [5 a] bei der Reaktion von  $Fe(CO)_3$ -Komplexen mit verschiedenen substituierten Cyclohexadienyl-Liganden beobachtet wurde, entstehen mit  $[Ph_2C=N-CHCO_2Me]^-$  Diastereoisomere, die getrennt werden können. Nach den NMR-Spektren (2 Signalsätze) entstehen die beiden Diastereoisomeren von **1** und **2** im Molverhältnis 1:1. Sie lassen sich bei **1** aufgrund verschiedener Löslichkeit in Diethylether (Abkühlen auf  $-10^\circ C$ ) trennen. Im IR-Spektrum sind die  $\nu(Fe-C\equiv O)$ -Banden charakteristisch für neutrale  $Fe(CO)_3$ -Komplexe [4 a, 11, 12]. Die  $^1H$ -NMR- und  $^{13}C$ -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Signale, die sich durch Vergleich mit ähnlichen Komplexen [5 a, 12, 13] alle zuordnen lassen.

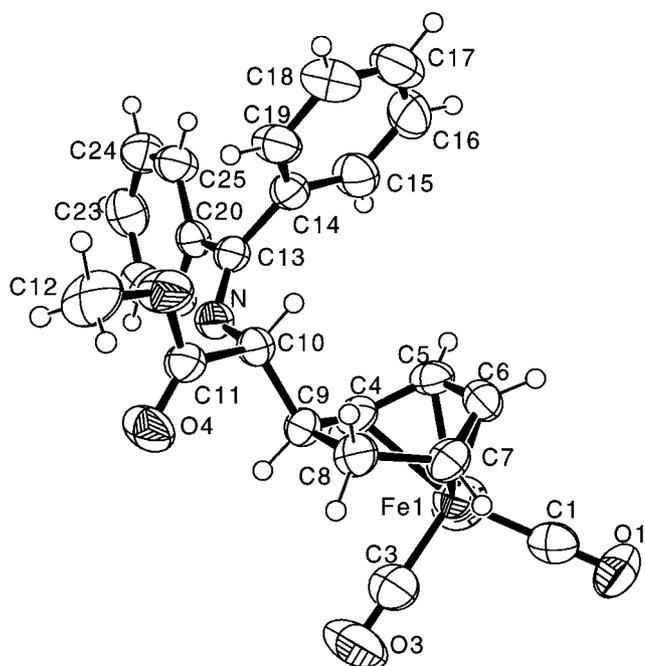


Abb. 1 Struktur von **1** im Kristall

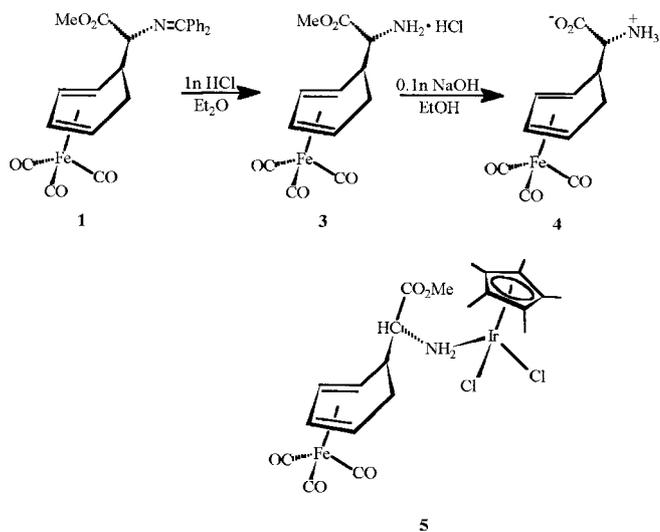
Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von **1**

Fe(1)–C(4)	211.3(6)	C(6)–C(7)	140.2(7)
Fe(1)–C(5)	204.7(5)	C(7)–C(8)	151.9(7)
Fe(1)–C(6)	203.5(4)	C(8)–C(9)	152.8(7)
Fe(1)–C(7)	209.0(5)	C(4)–C(9)	140.2(7)
C(4)–C(5)	140.8(6)	C(7)–C(8)	150.7(7)
C(5)–C(6)	141.4(8)		
C(5)–C(4)–C(9)	120.9(4)	C(6)–C(7)–C(8)	120.8(5)
C(4)–C(5)–C(6)	114.5(4)	C(4)–C(9)–C(8)	110.4(4)
C(5)–C(6)–C(7)	114.8(4)	C(4)–C(9)–C(10)	110.9(4)

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1**, die das  $R_{\alpha-C}S_{Dien}$ -Isomere enthielten, wurden aus einer  $CHCl_3$ -Lösung durch langsames Abdampfen des Lösemittels erhalten. Die Struktur von **1** (Abb. 1, Tab. 1) im Kristall beweist die exo-Addition des Nucleophils an C(9).

Die C-Atome C(4), C(5), C(6) und C(7) sowie C(7), C(8), C(9) und C(4) spannen zwei ideale Ebenen auf (Torsionswinkel  $0.1^\circ$  (0.7) bzw.  $1.1$  (0.5)). Die Abstände zwischen den  $\pi$ -koordinierten C-Atomen alternieren erwartungsgemäß nicht (Mittelwert  $140.3(4)$  pm). Die Fe–C-Abstände für die inneren Kohlenstoffatome des Diensystems liegen bei  $203.9 \pm 0.3$  pm. Sie sind damit um ca. 7 pm kürzer als die entsprechenden Abstände für die äußeren Kohlenstoffatome mit  $211.2 \pm 1.0$  pm.

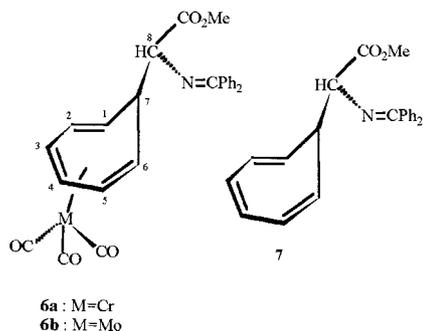
Die Imin-Gruppe in **1** läßt sich mit wäßriger HCl-Lösung zum Hydrochlorid **3** hydrolysieren. Die Esterfunktion kann anschließend mit wäßriger NaOH-Lösung zur Aminosäure **4** verseift werden.



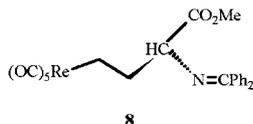
Die zwitterionische Struktur von **4** wird durch die im IR-Spektrum auftretende für die  $NH_3^+$ -Gruppe charakteristische Bande bis  $2620\text{ cm}^{-1}$  gestützt. Wie andere  $\alpha$ -Aminosäureester [14] setzt sich **4** mit dem chlorverbrückten Iridium-Komplex  $[Cp^*IrCl_2]_2$  unter Spaltung der Chloro-Brücke zum Komplex **5** um. Im

IR-Spektrum von **5** werden wie erwartet scharfe Banden für die koordinierte  $\text{NH}_2$ -Gruppe gefunden.

Die Addition von Nucleophilen an den Cycloheptatrienyl-Liganden von  $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]^+$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) war Gegenstand zahlreicher Arbeiten [12, 15]. So läßt sich auch das Anion der O'Donnell-Schiff-Base an  $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]^+$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) unter Bildung von **6a** und **6b** addieren, die die erwarteten spektroskopischen Daten zeigen.



Aus einer Lösung von **6b** in Dichlormethan läßt sich nach längerem Rühren und chromatographischer Reinigung die freie Schiffbase von  $\alpha$ -Cycloheptatrienylglycin-methylester **7**, einem Derivat einer unserer Wissens neuen, nichtnatürlichen  $\alpha$ -Aminosäure, isolieren und charakterisieren. Schließlich gelang auch die Addition von  $[\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCHCO}_2\text{Me}]^-$  an den Ethen-Liganden in  $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ , das sich bei einer Reihe von Reaktionen wie ein Carbenium-Ion verhält [12].



Für Komplex **8** ist im IR-Spektrum die  $A_1-\nu(\text{CO})$ -Bande bei  $2130\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** werden die diastereotopen  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -Protonen als zwei Signalaare beobachtet. Das Signal des chiralen  $\alpha$ -H-Atoms erscheint als Doppeldublett.

### Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoff in Schlenk-Röhren durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen  $[(\text{C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3] \cdot \text{BF}_4$  [11, 16],  $[(\text{C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$  [17] und  $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) [18] und N-(Diphenylmethyl)-glycinmethylester [2] wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

**$[\eta^4\text{-C}_6\text{H}_7\text{CH}(\text{N}=\text{CPh}_2)\text{CO}_2\text{Me}]\text{Fe}(\text{CO})_3$  (**1**):** Eine Lösung von 228 mg (0.9 mmol) N-Diphenylmethyl-glycinmethylester in 10 ml THF wird auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und 670  $\mu\text{l}$  (1 mmol) einer 1.5 molaren Lithiumdiisopropylamid-Lösung in Hexan zugetropft. Nach 30 min Rühren pipettiert man die orangefarbene Lösung zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Suspension von 306 mg (1 mmol)  $[(\text{C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+\text{BF}_4^-$  in 5 ml

THF. Man läßt langsam auf RT kommen und destilliert das Lösungsmittelgemisch bei RT im Vakuum ab. Der Rückstand wird in 10 ml Diethylether aufgenommen und das ausgefallene  $\text{LiBF}_4$  abgetrennt. Die Lösung filtriert man durch eine mit 1 cm Kieselgel gefüllte Säule. Beim Einengen des Lösungsmittels im Vakuum bei  $-10^\circ\text{C}$  fällt das Enantiomerenpaar **1a** aus. Man kristallisiert zweimal aus Petrol-ether/Diethylether (4/1) um. Die zurückbleibende Lösung wird auf 2 ml eingeeengt, auf  $-10^\circ\text{C}$  abgekühlt und der ausgefallene Niederschlag abgetrennt und verworfen. Nach Abziehen des restlichen Diethylethers bleibt das Enantiomerenpaar **1b** zurück. Es wird zweimal aus Petrol-ether/Aceton (20/1) umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle; Ausb. gesamt 362 mg (85%); Schmp. **1a**:  $166\text{--}167^\circ\text{C}$ ; Schmp. **1b**:  $126\text{--}128^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{Fe}$  (471.29); Ber. C 63.71 H 4.49 N 2.97; Gef. **1a** C 63.80 H 4.51 N 3.12; **1b** C 63.20 H 4.46 N 2.93%.

IR (Nujol):  $\nu = 2047\text{ cm}^{-1}$  vs, 1980 vs, 1964 vs ( $\text{FeCO}$ ), 1736 m ( $\text{CO}_2$ ), 1633 w ( $\text{C}=\text{N}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) **1a**:  $\delta = 1.22$  (m, 1H,  $8_{\text{exo-H}}$ ), 1.98 (m, 1H,  $8_{\text{endo-H}}$ ), 2.88 (m, 1H, 9-H), 2.98, 3.04 (m, je 1H, 4-H, 7-H), 3.68 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.72 (d, 1H, 10-H,  $J = 7.5\text{ Hz}$ ), 5.25 (m, 2H, 5-H, 6-H), 7.13–7.65 (m, 10H, Ph). **1b**:  $\delta = 1.86$  (m, 1H,  $8_{\text{exo-H}}$ ), 1.98 (m, 1H,  $8_{\text{endo-H}}$ ), 2.88 (m, 1H, 9-H), 2.57, 3.18 (m, je 1H, 4-H, 7-H), 3.68 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.90 (d, 1H, 10-H,  $J = 3.9\text{ Hz}$ ), 5.25 (m, 1H, 5-H), 5.37 (m, 1H, 6-H), 7.13–7.65 (m, 10H, Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) **1a**:  $\delta = 211.7$  (CO), 171.6 ( $\text{CO}_2$ ), 170.8 (CN), 139.4–128.0 (Ph), 85.5, 85.4 (C-5, C-6), 71.6 (C-10), 61.6, 59.5 (C-4, C-7), 52.0 ( $\text{CH}_3$ ), 41.4 (C-9), 27.7 (C-8). **1b**:  $\delta = 211.9$  (CO), 171.6 ( $\text{CO}_2$ ), 170.7 (CN), 139.5–127.7 (Ph), 85.5, 85.2 (C-5, C-6), 69.3 (C-10), 62.0, 60.7 (C-4, C-7), 52.1 ( $\text{CH}_3$ ), 42.6 (C-9), 26.4 (C-8).

### Röntgenstrukturanalyse von **1**

Gelbe plättchenförmige Kristalle von **1**, die nur das  $R_{\alpha\text{-C}}\text{S}_{\text{Dien}}$ -Diastereoisomere enthielten, kristallisierten aus  $\text{CDCl}_3$  durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels.

**Kristallparameter:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{FeNO}_5$ ,  $M = 471.3$  (g/mol); triklin,  $P\bar{1}$ ;  $a = 794.3(6)$ ,  $b = 973.9(6)$ ,  $c = 1528.0(11)$  pm,  $\alpha = 99.56(5)^\circ$ ,  $\beta = 100.05(6)^\circ$ ,  $\gamma = 104.69(5)^\circ$ ;  $V = 1.0981(13)\text{ nm}^3$ ;  $Z = 2$ ;  $\rho(\text{ber.}) = 1.425\text{ g/cm}^3$ ; ( $\text{MoK}\alpha$ )  $= 7.1073\text{ mm}^{-1}$ ; Kristallgröße  $0.22 \times 0.30 \times 0.36\text{ mm}^3$ .

**Meßparameter:** Syntex R3-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator;  $T = 18 \pm 2^\circ\text{C}$ ;  $\omega$ -Meßmethode;  $2\theta$ -Meßbereich (gemessene Indices)  $4\text{--}30^\circ$  ( $\pm h, \pm k, \pm l$ )  $30\text{--}45^\circ$  ( $+h, \pm k, \pm l$ ); 4095 Reflexe gemessen, 2897 symmetrieeunabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0355$ ), davon 2316 beobachtet [ $F > 4\sigma(F)$ ]; Absorptionskorrektur semi-empirisch.

### Strukturanalyse und Verfeinerung

Mit SHELXL (1993); 289 Parameter verfeinert (nicht -H-Atome anisotrop), H-Atome geometrisch positioniert;  $R_1 = 0.0485$ ,  $R_w = 0.0604$ ; Restelektronendichte  $0.48\text{--}0.34\text{ e} \cdot 10^{-6}\text{ pm}^{-3}$ .

**$[\eta^4\text{-C}_6\text{H}_7\text{CH}(\text{N}=\text{CPh}_2)\text{CO}_2\text{Me}]\text{Fe}(\text{CO})_3$  (**2**):** Zu einer Lösung von 114 mg (0.45 mmol) N-Diphenylmethyl-glycinmethylester in 5 ml THF tropft man bei  $-78^\circ\text{C}$  335  $\mu\text{l}$  (0.5 mmol) einer 1.5 molaren Lithiumdiisopropylamid-Lösung in Hexan. Man rührt die orangefarbene Lösung 30 min bei dieser Temperatur und pipettiert sie zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Suspension von 160 mg (0.5 mmol)  $[(\text{C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+\text{BF}_4^-$  in 5 ml THF. Innerhalb einer Stunde erwärmt man auf RT und entfernt von der klaren hellgelben Lösung im Vakuum das Lösungsmittelgemisch. Das gelbe Öl wird in 5 ml Ether aufgenommen und das ausgefallene  $\text{LiBF}_4$  abgetrennt. Die Ether-

lösung wird auf eine Chromatographiesäule gebracht (Durchmesser 2 cm, Länge 30 cm, SiO<sub>2</sub>) und mit Petrolether/Ethylacetat 10/1 das Produkt eluiert. Die erste gelbe Fraktion wird aufgefangen. Nach Abziehen des Lösungsmittelgemisches erhält man ein gelbes Öl, das in der Kälte kristallisiert. Hellgelbes Pulver. Ausb. 76 mg (34%). C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub>Fe (485.32): Ber. C 64.35 H 4.78 N 2.89; Gef. C 65.03 H 4.94 N 2.84%.

IR (KBr):  $\nu = 2042 \text{ cm}^{-1}$  vs, 1966 vs, br (FeCO), 1741 s (CO<sub>2</sub>), 1622 w (C=N). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, d<sup>6</sup>-Aceton):  $\delta = 0.85\text{--}1.17$  (m, 1 H, 6  $\alpha$ -H), 1.29–1.44 (m, 1 H, 6  $\beta$ -H), 1.88–1.96 und 2.07–2.14 (m, 2 H, 7-H), 2.60–2.73 und 3.05–3.07 (m, 2 H, 1-H, 4-H), 3.10–3.16 (m, 1 H, 5-H), 3.65/3.66 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.77/3.95 (d, 1 H, 8-H, J = 4.9 Hz), 5.40–5.47/5.60–5.63 (m, 2 H, 2-H, 3-H), 7.16–7.80 (m, 10 H, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 211.4/211.3$  (CO), 171.8/171.6 (CO<sub>2</sub>), 171.2/171.0 (CN), 88.7/88.4/88.3/87.5 (C-2, C-3), 72.0/71.9 (C-8), 59.5/59.3/59.1/58.7 (C-1, C-4), 52.0/52.1 (CH<sub>3</sub>), 43.8/43.4 (C-5), 28.2/28.1/27.3/25.4 (C-6, C-7).

**[[ $\eta^4$ -C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>CH(NH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>Me]Fe(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>–</sup> (3):** 471 mg (1 mmol) der Verbindung **1** werden in 4 ml Diethylether gelöst, auf 0 °C abgekühlt und mit 1.2 ml (1.2 mmol) 1 n HCl versetzt. Nach 3 h entfernt man das Eisbad und rührt 12 h bei RT. Die etherische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 4 ml Ether gewaschen. Nach Einengen der wässrigen Phase bleibt ein gelbes Öl zurück. Zur Reinigung nimmt man das Öl in Methanol auf und fällt das Produkt mit Ether aus. Das schwach gelbe Pulver wird isoliert und bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Ausb. 250 mg (73%). – IR (KBr):  $\nu = 2050 \text{ cm}^{-1}$  vs, 1961 vs, br (FeCO), 1744 s (CO<sub>2</sub>) 1585 m (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). – C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>5</sub>Fe (343.55): Ber. C 41.95 H 4.11 N 4.08; Gef. C 41.12 H 4.07 N 4.07%.

**[ $\eta^4$ -C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>CH(NH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>]Fe(CO)<sub>3</sub> (4):** 61 mg (0.18 mmol) der Verbindung **3** werden in 2 ml Ethanol/Wasser (2/1) gelöst und 4 ml (0.40 mmol) 0.1 n NaOH-Lösung zugetropft. Nach 4 h gibt man 2.2 ml (0.22 mmol) 0.1 n HCl zu und entfernt das Lösungsmittelgemisch im Vakuum. Der farblose Rückstand wird zur Entfernung von nicht verseiftem, freiem Ester mit 5 ml Diethylether gewaschen und anschließend in Aceton gelöst. Das NaCl wird abgetrennt und das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält ein farbloses Pulver, das bei 50 °C im Vakuum getrocknet wird. – Ausb. 30 mg (55%). – IR (Nujol):  $\nu = 2053$  s, 1973 vs, br (FeCO), 1634 m, br (CO<sub>2</sub>), 1584 m (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). – C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>Fe · 1/2 H<sub>2</sub>O (302.07): Ber. C 43.74 H 4.00 N 4.64; Gef. C 43.60 H 3.87 N 4.64%.

**{Cp\*IrCl<sub>2</sub>}[ $\eta^4$ -C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>CH(NH<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>Me]Fe(CO)<sub>3</sub> (5):** 0.21 mmol (167 mg) [Cp\*IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und 0.42 mmol (144 mg) von **3** werden in 20 ml THF suspendiert und tropfenweise mit 0.42 mmol (58  $\mu$ l) NEt<sub>3</sub> in 1 ml THF versetzt. Es bildet sich sofort eine gelbe Lösung. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird vom entstandenen NEt<sub>3</sub>H<sup>+</sup>Cl<sup>–</sup> abzentrifugiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird anschließend in wenig Aceton aufgenommen und durch eine mit 1 cm Kieselgel gefüllte Säule filtriert. Man dampft die Lösung zur Trockne ein und trocknet das Produkt bei 40 °C im Hochvakuum. Orangefarbenes Pulver. – IR (KBr):  $\nu = 3302 \text{ cm}^{-1}$  m, 3236 m, 3184 w, sh (NH<sub>2</sub>), 2047 vs, 1970 vs, br (FeCO), 1736 s (CO<sub>2</sub>), 1558 ( $\delta$ NH<sub>2</sub>). – C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>5</sub>FeIr · 1/2 H<sub>2</sub>O (732.47): Ber. C 36.08 H 4.27 N 1.91; Gef. C 36.01 H 4.12 N 1.72%.

**[ $\eta^6$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>CH(N=CPh<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>Me]Cr(CO)<sub>3</sub> (6a):** Eine Lösung von 114 mg (0.45 mmol) N-Diphenylmethylene-glycinmethylester in 8 ml THF wird auf –78 °C abgekühlt und 335  $\mu$ l (0.5 mmol) einer 1.5 molaren Lithiumdiisopropylamid-Lösung in Hexan zugetropft. Nach 30 min Rühren pipettiert man die

orangefarbene Lösung zu einer auf –78 °C gekühlten Suspension von 157 mg (0.5 mmol) [(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>–</sup> in 5 ml THF. Man läßt langsam auf RT kommen und entfernt das Lösungsmittelgemisch von der orangefarbenen Lösung im Vakuum. Der Rückstand wird in 10 ml Diethylether aufgenommen und das ausgefallene LiBF<sub>4</sub> abgetrennt. Die Lösung filtriert man durch eine mit 1 cm Kieselgel gefüllte Säule. Nach Abziehen des Ethers trocknet man das orangefarbene Pulver bei 50 °C im Vakuum. Ausb. 184 mg (77%). Schmp. 182–183 °C. C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>Cr (479.45): Ber. C 65.13 H 4.41 N 2.92; Gef. C 65.25 H 4.56 N 2.90%.

IR (KBr):  $\nu = 1976$  vs, 1905 s, 1881 s (CrCO), 1738 m (CO<sub>2</sub>), 1619 w (C=N). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.58$  (d, 1 H, 8-H, <sup>3</sup>J<sub>8-7</sub> = 9.76 Hz), 3.68 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.50, 3.73 (2t, 2 H, 1-H, 6-H), 3.89 ( $\psi$ q, 1 H, 7-H, <sup>3</sup>J<sub>7-1.6</sub> = 8.79 Hz/8.30 Hz), 4.70 (quintett, 2 H, 2-H, 5-H), 5.49, 5.64 (2t, 2 H, 3-H, 4-H), 7.11–7.82 (m, 10 H, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 39.7$  (C-7), 52.5 (OCH<sub>3</sub>), 63.0, 64.1 (C-1, C-6), 70.8 (C-8), 97.6, 97.8 (C-3, C-4), 99.7, 100.1 (C-2, C-5), 128.4, 129.0, 129.3, 131.0, 135.8, 139.6 (Ph), 170.2 (C=N), 172.7 (CO<sub>2</sub>), 231.5 (Cr–CO).

**[ $\eta^6$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>CH(N=CPh<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>Me]Mo(CO)<sub>3</sub> (6b):** 179 mg (0.5 mmol) [(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>–</sup> werden analog zur Herstellung von **6a** mit einer Lösung von 0.45 mmol des N-Diphenylmethylene-glycinmethylester-anions umgesetzt und aufgearbeitet. Man isoliert ein orangefarbenes Pulver. Ausbeute 195 mg (75%). C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>Mo (523.40): Ber. C 59.67 H 4.04 N 2.68; Gef. C 61.86 H 4.49 N 3.10%.

IR (KBr):  $\nu = 1980$  vs, 1929 vs, 1862 vs (MoCO), 1740 s (CO<sub>2</sub>), 1626 m (C=N). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.00$  (d, 1 H, 8-H, <sup>3</sup>J<sub>8-7</sub> = 9.28 Hz), 3.69 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.72, 3.89 (2t, 2 H, 1-H, 6-H), 3.95 ( $\psi$ q, 1 H, 7-H, <sup>3</sup>J<sub>7-1.6</sub> = 8.79 Hz), 4.81 (dd, 2 H, 2-H, 5-H), 5.55, 5.67 (2t, 2 H, 3-H, 4-H), 7.13–7.83 (m, 10 H, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 42.4$  (C-7), 52.3 (OCH<sub>3</sub>), 65.1, 65.9 (C-1, C-6), 72.3 (C-8), 96.2, 96.4 (C-3, C-4), 101.0, 101.2 (C-2, C-5), 128.1, 128.2, 128.7, 129.0, 129.1, 130.7, 135.6, 139.3 (Ph), 169.9 (C=N), 172.3 (CO<sub>2</sub>), 229.0 (Mo–CO).

**C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>CH(N=CPh<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>Me (7):** 157 mg (0.3 mmol) von **6b** werden in 5 ml Dichlormethan gelöst und 7 d bei RT gerührt. Man trennt den Niederschlag ab und filtriert die Lösung durch Silicagel (1 cm). Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein farbloses Pulver zurück. Ausb. 75 mg (71%). C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (343.43): Ber. C 80.44 H 6.16 N 4.08; Gef. C 80.32 H 5.90 N 4.24%.

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.55$  ( $\psi$ q, 1 H, 7-H, <sup>3</sup>J<sub>7-1.6</sub> = 5.86 Hz/5.98 Hz), 3.72 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.40 (d, 1 H, 8-H, <sup>3</sup>J<sub>8-7</sub> = 6.35 Hz), 5.16, 5.53 (2dd, 2 H, 1.6-H), 6.16, 6.24 (2dd, 2 H, 2.5-H), 6.54 (m, 2 H, 3.4-H), 7.21–7.67 (m, 10 H, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 42.8$  (C-7), 52.2 (OCH<sub>3</sub>), 66.0 (C-8), 122.9, 123.4 (C-1.6), 125.5, (C-2.5), 130.6, 130.7, 131.1 (C-3.4, Ph), 128.2, 128.3, 128.7, 129.0, 129.2, 136.5, 139.8 (Ph), 171.8 (C=N), 172.1 (CO<sub>2</sub>).

**MeO<sub>2</sub>C(Ph<sub>2</sub>C=N)CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Re(CO)<sub>5</sub> (8):** 220 mg (0.5 mmol) [(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Re(CO)<sub>5</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>–</sup> legt man in 4 ml THF bei –78 °C vor. Dazu tropft man eine auf –78 °C vorgekühlte Lösung des Anions des N-Diphenylmethylene-glycinmethylesters, die zuvor aus 114 mg (0.45 mmol) Ph<sub>2</sub>CNCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me in THF durch Deprotonierung mit 335  $\mu$ l (0.5 mmol) einer 1.5 molaren LDA-Lösung in Hexan erhalten wurde. Nach 10 min wird langsam auf RT erwärmt und weitere 15 min gerührt. Anschließend wird die klare hellgelbe Lösung im Hochvakuum von den flüchtigen Bestandteilen des Reaktionsgemisches befreit. Der Rückstand wird in 4 ml Ether aufgenommen und das Unlösliche abzentrifugiert. Man bringt die Ether-Lösung auf eine Chromatographiesäule auf (Durchmesser 2 cm, Länge 30 cm, SiO<sub>2</sub>) und eluiert ein farbloses Öl mit Ether/Pentan 1/1. Ausb.

159 mg (58%). C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>7</sub>Re (606.61): Ber. C 45.54 H 2.99 N 2.31; Gef. C 42.80 H 3.11 N 2.18%.

IR (Filme):  $\nu = 2127\text{ cm}^{-1}$  m, 2052 m, 1998 vs, br (ReCO), 1743 m (CO<sub>2</sub>), 1623 w (C=N). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.70, 0.88$  (m, 2 H, CH<sub>2</sub>Re), 2.27, 2.41 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Re), 3.73 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.96 (dd, 1 H,  $\alpha$ -CH, <sup>3</sup>J = 5.4 und 7.1 Hz), 7.16–7.82 (m, 10 H, Ph).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für großzügige Förderung.

## Literatur

- [1] Th. Ederer, *Dissertation*, Univ. München **1995**. – 116. Mitteilung; O. Woisetschläger, K. Sünkel, W. Weigand, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* im Druck.
- [2] M. J. O'Donnell, R. L. Polt, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2663; M. J. O'Donnell, W. D. Bennett, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5389.
- [3] F. Rose-Munch, K. Aniss, *Tetrahedron Letters* **1990**, *31*, 6351; F. Rose-Munch, V. Gagliardini, C. Renard, E. Rose, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 249.
- [4] A. J. Pearson, P. R. Bruhn, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7092; A. J. Pearson, H. Shin, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2314; A. J. Pearson, P. R. Bruhn, F. Gouzoules, S.-H. Lee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 659.
- [5] a) J.-P. Genet, R. D. A. Hudson, W.-D. Meng, E. Roberts, G. R. Stephenson, S. Thorimbert, *Synlett Letters* **1994**, 631; b) M. J. Dunn, R. F. W. Jackson, G. R. Stephenson, *Synlett Lett.* **1992**, 905; R. D. A. Hudson, S. A. Osborne, G. R. Stephenson, *Synlett Lett.* **1996**, 845.
- [6] M. Chaari, J.-P. Lavergne, P. Viallefont, *Synthetic Commun.* **1989**, *19*, 1211; F. Rose-Munch, K. Aniss, E. Rose, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 385, C1; M. Chaari, A. Jenhi, J.-P. Lavergne, P. Viallefont, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 4619; M. Chaari, A. Jenhi, J.-P. Lavergne, P. Viallefont, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, C10; F. Rose-Munch, K. Aniss, E. Rose, J. Vaisserman, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 223; R. F. W. Jackson, D. Turner, M. H. Block, *Synlett Lett.* **1996**, 862.
- [7] D. Ferroud, J. P. Genet, R. Kiolle, *Tetrahedron Letters* **1986**, *27*, 23; J. P. Genet, D. Ferroud, S. Juge, J. R. Montes, *Tetrahedron Letters* **1986**, *27*, 4573; J.-P. Genet, S. Juge, S. Achi, S. Mallart, J. R. Montes, G. Levif, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5263; J.-P. Genet, S. Juge, J. R. Montes, J.-M. Gaudin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 718; B. Cazes, D. Djahanbini, J. Gore, J.-P. Genet, J.-M. Gaudin, *Synthesis Commun.* **1988**, 983; N. Kopola, B. Friess, B. Cazes, J. Gore, *Tetrahedron Letters* **1989**, *30*, 3963; J. P. Genet, N. Kopola, S. Juge, J. Ruiz-Montes, O. A. C. Antunes, S. Tanier, *Tetrahedron Letters*, **1990**, *31*, 3133; J. P. Genet, S. Juge, I. Besnier, J. Uziel, D. Ferroud, N. Kardos, S. Achi, J. Ruiz-Montes, S. Thorimbert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1990**, *127*, 781; A. Stolle, J. Ollivier, P. P. Piras, J. Salaün, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4051; J. P. Genet, S. Thorimbert, S. Mallart, N. Kardos, *Synthesis* **1993**, 321; A. Gaucher, P. Dorizon, J. Ollivier, J. Salaün, *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 2979; K. Voigt, A. Stolle, J. Salaün, A. de Meijere, *Synlett Lett.* **1995**, 226; P. Dorizon, J. Ollivier, J. Salaün, *Synlett Lett.* **1996**, 1071.
- [8] B. M. Trost, X. Ariza, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2635.
- [9] a) M. J. O'Donnell, N. Chen, C. Zhou, A. Murray, C. P. Kubiak, F. Yang, G. G. Stanley, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3962; b) M. J. O'Donnell, C. Zhou, N. Chen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 621; c) M. J. O'Donnell, C. Zhou, A. Mi, N. Chen, J. A. Kyle, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4205; d) M. J. O'Donnell, M. Li, W. D. Bennett, T. Grote, *ibid.* **1994**, *35*, 9383; e) M. J. O'Donnell, X. Yang, M. Li, *ibid.* **1990**, *31*, 5135.
- [10] K. Severin, R. Bergs, W. Beck, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1634.
- [11] A. J. Birch, P. E. Cross, J. Lewis, D. A. White, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 332.
- [12] W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923.
- [13] R. Edwards, J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2105; A. J. Pearson, S. L. Kole, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4483; A. J. Pearson, M. P. Burello, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1332; A. J. Pearson, S. L. Kole, T. Ray, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6060; A. J. Pearson, „Comprehensive Organometallic Chemistry“, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford, **1982**, *8*, 939; G. R. Stephenson, H. Finch, D. A. Owen, S. Swanson, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5649; B. Niemer, J. Breimair, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2227.
- [14] R. Bergs, R. Krämer, M. Maurus, B. Schreiner, R. Urban, C. Missling, K. Polborn, K. Sünkel, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 187; W. Hoffmüller, K. Polborn, J. Knizek, H. Nöth, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1903.
- [15] M. W. Whiteley in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Pergamon **1995**, *5*, 358.
- [16] E. O. Fischer, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 919.
- [17] H. J. Dauben, D. J. Bertelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 497; M. Brockhart, K. J. Karel, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 203.
- [18] J. D. Munro, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3475; R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 785; A. Salzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *418*, 88; R. B. King, *Organometallic Synthesis*, Bd. 1, Academic Press, New York, London **1965**.