

# Kohlenwasserstoffverbrückte Metallkomplexe: XXXVII<sup>1</sup>. Mono- und dimetallierte Heterocyclopentenedione mit Molybdän-, Wolfram-, Mangan- und Rheniumcarbonylen<sup>2</sup>

Martin J. Schweiger, Theodor Ederer, Karlheinz Sünkel, Wolfgang Beck \*

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

Eingegangen 20 Juni 1996

## Abstract

The nucleophilic substitution of chloride in dichlorocyclopentenedione **1**, dichloromaleic anhydride **2** and in dichloromaleimide **3** in the dichloromaleimides **3** by carbonylmetalates gives the monometallated cyclopentenediones **4–18**. By reaction with the strong nucleophile  $\text{Re}(\text{CO})_5^-$  also the bismetallated olefins **19–25** can be obtained. The structure of 2,3-bis(pentacarbonylrhenium)-maleimide **25** has been determined by X-ray diffraction. From 2,3-bis(pentacarbonylrhenium)-maleoyl-glycine **27** the succinimide-ester **28** can be obtained, which reacts with  $\alpha$ -amino acids to the rhenium-labelled dipeptides **28** and **29**.

## Zusammenfassung

Die nucleophile Substitution von Chlorid in Dichlorcyclopentendion **1**, Dichlormaleinsäureanhydrid **2** und in den Dichlormaleinimiden **3** durch Carbonylmetallate liefert die monometallierten Cyclopentendione **4–18**. Bei der Reaktion mit dem starken Nucleophil  $\text{Re}(\text{CO})_5^-$  können auch die bismetallierten Olefine **19–25** erhalten werden. Die Struktur des 2,3-Bis(pentacarbonylrhenium)-maleinimids **25** wurde röntgenographisch bestimmt. 2,3-Bis(pentacarbonylrhenium)-maleoylglycin **27** konnte zum aktivierten Succinimidester **28** umgesetzt werden, der mit Aminosäuren die rheniummarkierten Dipeptide **28** und **29** liefert. © 1997 Elsevier Science S.A.

**Keywords:** Manganese; Molybdenum; Tungsten; Rhenium; Metal carbonyls; Cyclopentenediones; Maleimides; Dipeptide; Crystal structure

## 1. Einleitung

Als interessante Klasse von metallorganischen Verbindungen erscheinen die mit Übergangsmetallen bismetallierten Olefine vom Typ **A** und **B**, da wenige alkinverbrückte Verbindungen ohne Metall–Metall–Bindung bekannt sind (für Übersicht, siehe Lit. [2]; auch siehe z. B. Lit. [3]). Das erste Beispiel eines homobimetallierten Ethens  $[(\text{NC})_5\text{CoC}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$  [4] wurde von Wilkinson beschrieben. Zahlreicher vertreten sind *cis*-dimetallierte Olefine mit Metall–Metall–Bindung bzw. mit zusätzlicher Liganden–Brücke **C,D** (siehe z.B. Lit. [5]). Bei der Reaktion von cyclischen Di- und Polyhalogenverbindungen mit Carbonylmetallaten lassen sich eine Vielzahl von Komplexen mit

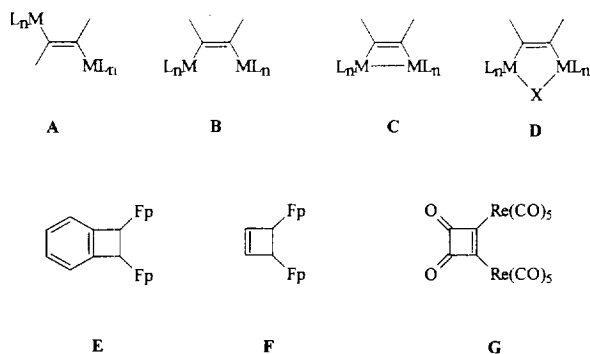
Kohlenwasserstoffbrücken darstellen. Die Komplexe **E–G** konnten aus den entsprechenden Dihalogenverbindungen synthetisiert werden [6–8]. Von Bruce und Stone wurde die Reaktivität von Fluorkohlenwasserstoffen gegenüber Carbonylmetallaten eingehend untersucht [9]. Der nucleophile Angriff von Carbonylmetall-Anionen an cyclische Fluorolefine verläuft unter Substitution eines der Fluoratome an der C=C-Doppelbindung [10] (Schema 1).

Zur Darstellung von dimetallierten Olefinen des Typs **B** sind wir von 2,3-Dichlorcyclopentendion, Dichlormaleinsäureanhydrid bzw. Dichlormaleinimiden ausgegangen, bei welchen sich die Chloratome durch Nucleophile austauschen lassen. Je nach Stärke des Nucleophils und den Reaktionsbedingungen werden dabei ein Chloratom oder beide substituiert. In mehreren Übersichtsartikeln wurden Reaktionen von Dichlormaleinimiden [11] sowie von Quadratsäure und Quadratsäurederivaten [12] beschrieben.

\* Corresponding author.

<sup>1</sup> XXXVI. Mitteilung siehe Ref. [1].

<sup>2</sup> Herrn Professor Rudolf Gompfer zum 70. Geburtstag gewidmet.



Scheme 1.

Von aktuellem Forschungsinteresse ist die Entwicklung neuer Methoden zur Markierung von biologisch relevanten Molekülen durch Übergangsmetalle [13–16]. Metallorganische Markierungsreagenzien können z. B. bei der Sequenzierung und Kartierung der DNS eingesetzt werden [17] oder bei der Aufklärung der Wechselwirkungen in komplexen Systemen wie Enzym-Substrat, Hormon-Rezeptor oder Antigen-Antikörper hilfreich sein [18].

Cais et al. wurde 1977 ein nicht auf Radioisotopen basierendes Metalloimmunoassay (MIA) [19] vorgeschlagen, das von Jaouen und Mitarbeitern zum Carbonylmetalloimmunoassay (CMIA) [20] weiterentwickelt wurde. Die quantitative Bestimmung des metallmarkierten Ligand-Rezeptor Komplexes erfolgt entweder spektroskopisch mit FT-IR [20] oder AAS [21,22] oder mit Hilfe elektrochemischer Methoden [23].

Ein Weg zur Identifizierung der für die Hormon-Rezeptor Bindung verantwortlichen Aminosäurereste ist

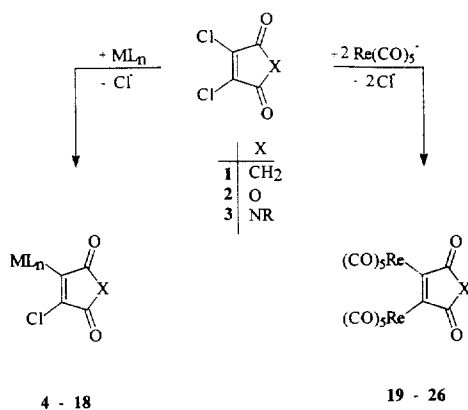
der Einsatz metallmarkierter Substrate als molekulare Sonden, die die Bindungsstelle erkennen und sich an dieser irreversibel anheften. Durch die Komplexbildung des Substrats mit Übergangsmetallkomplexfragmenten können die Eigenschaften des Bioliganden so verändert werden, daß daraus Erkenntnisse über den Mechanismus der Substraterkennung gewonnen werden können [24].

Die Einbindung von Schwermetallen in Proteinkristalle spielt eine wichtige Rolle bei der Lösung von Röntgenstrukturanalysen [25]. Die Verwendung von metallorganischen Komplexen, die kovalent und spezifisch mit dem Protein reagieren, könnte dessen Kristallisationsneigung begünstigen und dadurch bei der Strukturaufklärung helfen [26,27].

Der Einsatz von Rhenium in Markierungsreagenzien ist von besonderem Interesse, da seine chemischen Eigenschaften denen von Technetium, das als Radioisotop in der Nuklearmedizin Anwendung findet, ähnlich sind. Darüberhinaus gewinnen auch die Radioisotope  $^{186}\text{Re}$  und  $^{188}\text{Re}$  in der Medizin an Bedeutung [28,29].

## 2. Ergebnisse und diskussion

Die Umsetzung des Dichlorcyclopentendions **1**, des Dichlormaleinsäureanhydrids **2** und der Dichlormaleinimide **3** mit verschiedenen Carbonylmetallaten als metallorganische Nucleophile liefert unter Substitution von Chlorid die monometallierten Cyclopentendione **4–18**. Bei der Reaktion mit dem starken Nucleophil  $\text{Re}(\text{CO})_5^-$  können auch die dimetallierten Olefine **19–26** erhalten



$\text{ML}_n$	X=	CH <sub>2</sub>	O	NTol	NCH <sub>2</sub> Ph	X=	CH <sub>2</sub>	O	NTol	NCH <sub>2</sub> Ph	NCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et
Re(CO) <sub>5</sub>		4		8			19	20	21	22	23
Mn(CO) <sub>5</sub>			5	9	12						
CpW(CO) <sub>3</sub>			6	10	13	X=	NCH(Me)CO <sub>2</sub> Me		NCH(CH <sub>2</sub> iPr)CO <sub>2</sub> Me		
CpMo(CO) <sub>3</sub>			7	11	14		24		25		
$\text{ML}_n$	X=	NCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et			NCH(Me)CO <sub>2</sub> Me		X= NCH <sub>2</sub> COOH				
Re(CO) <sub>5</sub>		15			17		26				
CpMo(CO) <sub>3</sub>		16			18						

Scheme 2.

werden (Schema 2). Gompper und Kottmair erhielten den entsprechenden Diisenkomplex aus Dichlormaleinsäureanhydrid und  $\text{Na}[\text{FeC}(\text{O})_2\text{Cp}]$  [7].

Charakteristisch für Dicarbonylverbindungen ist die Aufspaltung der Carbonylbanden in den IR-Spektren. Die Ursache der Aufspaltung wird in der mechanischen Kopplung [30] der beiden  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen und in elektronischen Wechselwirkungen [31,32] gesehen, die durch Atome mit freien Elektronenpaaren ermöglicht werden. Die Aufspaltung und damit die Wellenzahldifferenz  $\Delta\nu = \nu_s(\text{CO}) - \nu_{as}(\text{CO})$  nimmt in der Reihe Cyclopentendion, Maleinsäureanhydrid, Maleinimid erwartungsgemäß zu. Die Reste R am Stickstoffatom in den Maleinimidverbindungen **8–18** und **19–26** haben keinen Einfluß auf die Wellenzahldifferenz  $\Delta\nu$ , ebenso die metallorganischen Substituenten. Die Lage der Carbonylabsorptionen wird durch Substitution der Chloratome durch die Carbonylmetallfragmente nach kleineren Wellenzahlen verschoben.

In den IR-Spektren von **19–26** werden im Metallcarbonylbereich zwei  $a_1$ -Banden beobachtet. Die Symmetrierniedrigung kann auf sterische Wechselwirkung der beiden Pentacarbonylfragmente zurückgeführt werden. Man beobachtet eine schwache Bande bei ca.  $2140\text{ cm}^{-1}$  und eine starke Absorption um  $2130\text{ cm}^{-1}$ .

Aus Heptan erhält man schwach gelbe Kristalle der Verbindung **25**, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind. In der Einheitszelle werden zwei Moleküle gefunden, die sich geringfügig in ihren Bindungsparametern unterscheiden. Die Struktur von **25** (Abb. 1) ist gut mit der Struktur des Bis(pentacarbonylrhenium)cyclobutendions **G** [8] vergleichbar.

Drei der vier  $\text{Re}-\text{C}$  Bindungen zum Fünfring sind mit  $2.20(2)\text{ \AA}$ ,  $2.18(2)\text{ \AA}$  und  $2.19(2)\text{ \AA}$  gegenüber typischen  $\text{Re}-\text{C}(\text{sp}^3)$  Einfachbindungen etwas verkürzt [vgl.  $\text{Re}-\text{C}$   $2.304(8)\text{ \AA}$  in  $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Re}(\text{CO})_5$

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände ( $\text{\AA}$ ) von **25**

$\text{Re}(1)-\text{C}(14)$	2.18(2)	$\text{Re}(3)-\text{C}(14')$	2.196(14)
$\text{Re}(2)-\text{C}(11)$	2.22(2)	$\text{Re}(4)-\text{C}(11')$	2.22(2)
$\text{C}(11)-\text{C}(14)$	1.38(2)	$\text{C}(11')-\text{C}(14')$	1.34(2)
$\text{C}(11)-\text{C}(12)$	1.49(2)	$\text{C}(11')-\text{C}(12')$	1.49(2)
$\text{C}(12)-\text{O}(11)$	1.22(2)	$\text{C}(12')-\text{O}(11')$	1.24(2)
$\text{C}(12)-\text{N}(1)$	1.38(2)	$\text{C}(12')-\text{N}(1')$	1.35(2)
$\text{N}(1)-\text{C}(13)$	1.39(2)	$\text{N}(1')-\text{C}(13')$	1.36(2)
$\text{N}(1)-\text{C}(15)$	1.42(2)	$\text{N}(1')-\text{C}(15')$	1.45(2)
$\text{C}(13)-\text{O}(12)$	1.20(2)	$\text{C}(13')-\text{O}(12')$	1.19(2)
$\text{C}(13)-\text{C}(14)$	1.51(2)	$\text{C}(13')-\text{C}(14')$	1.55(2)

[33] bzw.  $2.308(17)\text{ \AA}$  in  $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{CH}_3$  [34] (Elektronenbeugung)]. Dies könnte zum einen auf den etwas kleineren kovalenten Radius der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C-Atome  $\text{C}(11)/\text{C}(14)$  bzw.  $\text{C}(11')/\text{C}(14')$  zurückzuführen sein, zum anderen auch auf einen partiellen Mehrfachbindungscharakter der Rhenium-Kohlenstoffbindungen hindeuten. Die  $\text{C}(11)-\text{C}(12)$  und  $\text{C}(13)-\text{C}(14)$  Bindungslängen entsprechen den Werten typischer  $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{sp}^2)$  Einfachbindungen (Tabelle 1 und 2).

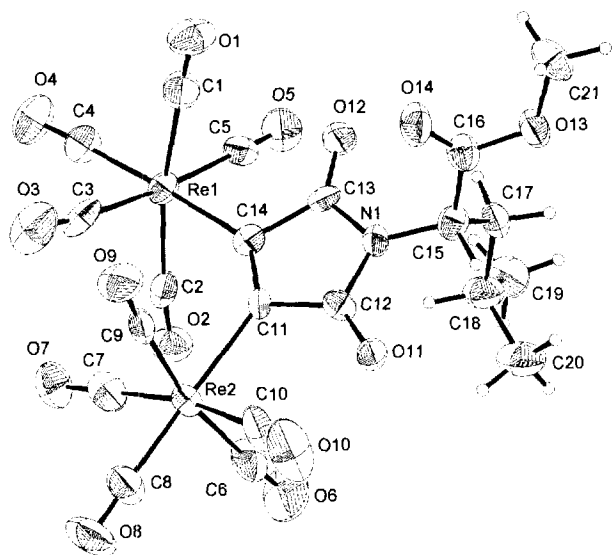
Im Gegensatz zum Bis(pentacarbonylrhenium)cyclobutendion **G** [8], in welchen die äquatorialen CO-Gruppen zum Ring hingeneigt sind, sind diese bei **25** in fast jedem  $(\text{CO})_5\text{Re}$ -Fragment alternierend dem Fünfring zu oder abgeneigt.

Die von Anderson und Mitarbeitern [35,36] für die synthetische Peptidchemie entdeckten *N*-Hydroxy-succinimidester eignen sich in hervorragender Weise zur Aktivierung der Carboxylgruppe metallorganischer Markierungsreagenzien [18,37]. Kürzlich wurde von Jaouen und Mitarbeitern und El Amouri und Mitarbeitern eine Reihe metallorganischer Succinimidester von Rhenium-, Mangan-, Ruthenium, Cobalt- und Wolfram

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungswinkel (deg) von **25**

$\text{C}(1)-\text{Re}(1)-\text{C}(14)$	86.6(7)	$\text{C}(1')-\text{Re}(3)-\text{C}(14')$	91.7(7)
$\text{C}(4)-\text{Re}(1)-\text{C}(14)$	177.9(7)	$\text{C}(2')-\text{Re}(3)-\text{C}(14')$	176.6(7)
$\text{C}(5)-\text{Re}(1)-\text{C}(14)$	92.2(6)	$\text{C}(5')-\text{Re}(3)-\text{C}(14')$	88.3(7)
$\text{C}(3)-\text{Re}(1)-\text{C}(14)$	90.7(6)	$\text{C}(3')-\text{Re}(3)-\text{C}(14')$	87.6(6)
$\text{C}(2)-\text{Re}(1)-\text{C}(14)$	84.1(6)	$\text{C}(4')-\text{Re}(3)-\text{C}(14')$	87.4(6)
$\text{C}(7)-\text{Re}(2)-\text{C}(11)$	99.9(7)	$\text{C}(8')-\text{Re}(4)-\text{C}(11')$	96.7(6)
$\text{C}(9)-\text{Re}(2)-\text{C}(11)$	85.8(6)	$\text{C}(6')-\text{Re}(4)-\text{C}(11')$	85.4(7)
$\text{C}(8)-\text{Re}(2)-\text{C}(11)$	175.4(9)	$\text{C}(7')-\text{Re}(4)-\text{C}(11')$	177.5(7)
$\text{C}(10)-\text{Re}(2)-\text{C}(11)$	92.2(6)	$\text{C}(9')-\text{Re}(4)-\text{C}(11')$	90.6(6)
$\text{C}(6)-\text{Re}(2)-\text{C}(11)$	83.2(7)	$\text{C}(10')-\text{Re}(4)-\text{C}(11')$	85.4(7)
$\text{C}(14)-\text{C}(11)-\text{Re}(2)$	134.9(10)	$\text{C}(14')-\text{C}(11')-\text{Re}(4)$	136.6(11)
$\text{C}(12)-\text{C}(11)-\text{Re}(2)$	116.3(10)	$\text{C}(12')-\text{C}(11')-\text{Re}(4)$	116.2(11)
$\text{C}(11)-\text{C}(14)-\text{Re}(1)$	139.7(11)	$\text{C}(11')-\text{C}(14')-\text{Re}(3)$	140.1(11)
$\text{C}(13)-\text{C}(14)-\text{Re}(1)$	116.1(10)	$\text{C}(13')-\text{C}(14')-\text{Re}(3)$	113.9(10)
$\text{C}(14)-\text{C}(11)-\text{C}(12)$	108.8(13)	$\text{C}(14')-\text{C}(11')-\text{C}(12')$	107.2(13)
$\text{N}(1)-\text{C}(12)-\text{C}(11)$	109.0(13)	$\text{N}(1')-\text{C}(12')-\text{C}(11')$	109.8(13)
$\text{C}(12)-\text{N}(1)-\text{C}(13)$	107.4(12)	$\text{C}(13')-\text{N}(1')-\text{C}(12')$	109.1(13)
$\text{N}(1)-\text{C}(13)-\text{C}(14)$	110.5(13)	$\text{N}(1')-\text{C}(13')-\text{C}(14')$	107.7(12)
$\text{C}(11)-\text{C}(14)-\text{C}(13)$	104.1(12)	$\text{C}(11')-\text{C}(14')-\text{C}(13')$	105.7(12)

Fig. 1. Struktur von **25** in Kristall.

beschrieben und deren Reaktivität gegenüber Aminogruppen untersucht [14–16].

Die Umsetzung der Verbindung **26** mit *N*-Hydroxysuccinimid und Dicyclohexylcarbodiimid in Tetrahydrofuran liefert den Succinimidester **27** (Schema 3).

Nach Abtrennen des bei der Reaktion gebildeten *N,N'*-Dicyclohexylharnstoffs werden die farblosen Feststoffe getrocknet und können ohne weitere Reinigung mit Aminosäurederivaten umgesetzt werden. Die Reaktion des aktivierten Esters **27** mit Glycin und *L*-Alanin führt zu den rheniummarkierten Dipeptiden **28** und **29** (Schema 4).

### 3. Experimenteller teil

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. IR: Perkin Elmer 325, Perkin Elmer 841 und Nicolet 520 FT-IR. NMR: Varian FT 80, Jeol FX 90 Q, Jeol GSX 270 und Jeol EX 400. Elementaranalysen: Heraeus VT und CHN–O Rapid. Die Ausgangsverbindungen Dichlorcyclopentendion **1** [38], die *N*-Dichlormaleoylamide **3** [39–42],  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Na}$  [43],  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Na}$  [44],  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Na}$  [45] und  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Na}$  [45] wurden nach zum Teil modifizierten Literaturvorschriften hergestellt.

$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Na}$  [43],  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Na}$  [44],  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Na}$  [45] und  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Na}$  [45] wurden nach zum Teil modifizierten Literaturvorschriften hergestellt.

#### 3.1. Allgemeine Synthesevorschrift der Dichlormaleoylaminosäureester

10 mmol (1.67 g) Dichlormaleinsäureanhydrid und 10 mmol (ca. 1.20 ml) des frisch destillierten Aminosäureesters werden in 15 ml Eisessig 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird in einem geeigneten Lösungsmittel aufgenommen und chromatographiert.

##### 3.1.1. *N*-dichlormaleoyl-*L*-alaninmethylester

Der ölige Rückstand wird mit Ether/Pentan 1:1 aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule: 10 cm lang, 2 cm Durchmesser). Farbloses Öl. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , Film): 1798 s ( $\text{CO}_s$ ), 1740 vs,br ( $\text{CO}_{as}$ , COOR), 1622 s (C=C), 739 s (C–Cl).  $^1\text{H}$  NMR (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.66 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.75 (s,

3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.86 (q, 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (22.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 15.17 ( $\text{CH}_3$ ); 48.84 ( $\alpha\text{-C}$ ); 53.09 ( $\text{OCH}_3$ ); 133.57 (C=C); 162.21 (C=O); 169.32 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ).

##### 3.1.2. *N*-dichlormaleoyl-*L*-valinmethylester

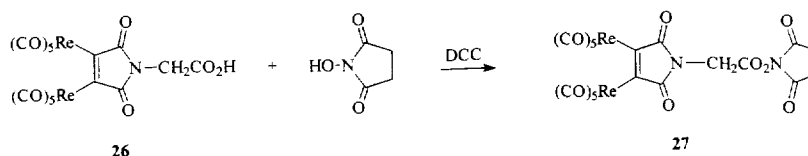
Der ölige Rückstand wird mit Ether/Pentan 1:1 aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule: 10 cm lang, 2 cm Durchmesser). Farbloses Öl. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , Film): 1796 s ( $\text{CO}_s$ ), 1737 vs,br ( $\text{CO}_{as}$ , COOR), 1623 s (C=C), 738 s (C–Cl).  $^1\text{H}$  NMR (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.91, 1.10 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.70 (m, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.74 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.88 (d, 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (22.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 19.40, 20.53 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 28.59 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 52.69 ( $\text{OCH}_3$ ); 59.10 ( $\alpha\text{-C}$ ), (C=C) n.b.; 162.51 (C=O); 168.36 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ).

##### 3.1.3. *N*-dichlormaleoyl-*L*-leucinmethylester

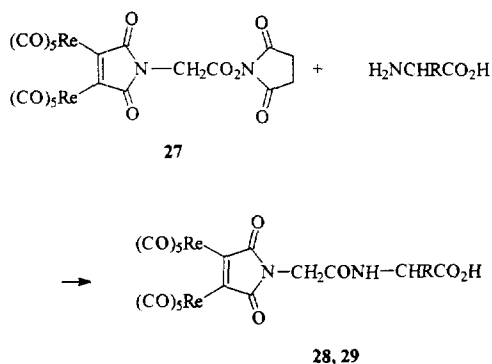
Der ölige Rückstand wird mit Pentan aufgenommen und an Kieselgel filtriert (Säule: 10 cm lang, 2 cm Durchmesser). Farbloses Öl. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , Film): 1794 m ( $\text{CO}_s$ ), 1735 vs,br ( $\text{CO}_{as}$ , COOR), 1621 s (C=C), 743 m, 731 m (C–Cl).  $^1\text{H}$  NMR (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.90, 0.96 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.50–2.42 (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{CH}_3)_2$ ); 3.75 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.82 (dd; 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ,  $^3J = 11.4$  Hz u. 4.7 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (22.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 20.80, 23.06, 25.05 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 37.10 ( $\text{CH}_2$ ); 52.09, 53.05 ( $\text{OCH}_3$ ,  $\alpha\text{-C}$ ); 133.52 (C=C); 162.52 (C=O); 169.41 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ). Anal. Gef.: C, 44.99; H, 4.82; N, 4.77%.  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}_4$  ber.: C, 44.92; H, 4.45; N, 4.76%. Molmasse 294.1.

#### 3.2. Allgemeine Synthesevorschrift der 3-Chlor-2-pentacarbonylrhenium-cyclopentendione

0.7 mmol des Cyclopentendions legt man in 10 ml THF bei  $-78^\circ\text{C}$  vor. Dazu tropft man eine auf  $-10^\circ\text{C}$  vorgekühlte Lösung von  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ , die aus 392 mg (0.6 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  durch Reduktion mit Na/Hg in 10 ml THF hergestellt wurde. Nach einer Stunde wird die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, weitere zwei Stunden gerührt und schließlich im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Man nimmt den Rückstand in 10 ml Diethylether auf und trennt das Ungelöste durch Zentrifugation ab. Die Etherlösung wird durch eine 2 cm dicke Kieselgelschicht filtriert und zur Trockne eingengt. Der farblose Rückstand wird an-



Scheme 3.



Verbindung	Peptid	R
28	Glycylglycin	H
29	Glycyl-L-alanin	CH <sub>3</sub>

Scheme 4.

schließend zur Entfernung von  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  und Disubstitutionsprodukt zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

### 3.2.1. 3-Chlor-2-pentacarbonylrhenium-cyclopentendion (4)

Farbloser Feststoff. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2143 w, 2031 br, 1975 s, 1960 sh, 1735 w ( $\text{CO}_s$ ), 1690 s ( $\text{CO}_{as}$ ).  $^1\text{H}$  NMR (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 3.04$  ( $\text{CH}_2$ ). Anal. Gef.: C, 26.10; H, 0.78%.  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{ClO}_7\text{Re}$  ber.: C, 26.35; H, 0.44%. Molmasse 455.8.

### 3.2.2. 3-Chlor-2-pentacarbonylrhenium-N-tolylmaleinimid (8)

Farbloser Feststoff. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2147 m, 2082 m, 2050 s, 2036 sh, 2022 s, 1987 s, 1766 m ( $\text{CO}_s$ ), 1703 sh, 1687 s ( $\text{CO}_{as}$ ). Anal. Gef.: C, 35.78; H, 1.60; N, 2.58%.  $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{ClNO}_7\text{Re}$  ber.: C, 35.14; H, 1.29; N, 2.56%. Molmasse 546.9.

### 3.2.3. 3-Chlor-2-pentacarbonylrhenium-maleoylglycinethylester (15)

Aus Ether farbloses Pulver, 317 mg (58%). IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2146 m, 2079 w, 2027 vs, br, 2003 vs, 1773 w ( $\text{CO}_s$ ), 1707 s ( $\text{CO}_{as}$ ).  $^1\text{H}$  NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.28 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 4.21 (q, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 4.29 (s, 2 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.02 ( $\text{CH}_3$ ); 39.81 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ); 61.75 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 149.25, 149.97 (C-Cl, C-Re); 165.36 (ClC-C=O); 167.41 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ); 174.84 (ReC-C=O); 179.58 ( $\text{ReCO}_{aq}$ ); 180.48 ( $\text{ReCO}_{ax}$ ). Anal. Gef.: C, 28.93; H, 1.41; N, 2.56%.  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{ClNO}_9\text{Re}$  ber.: C, 28.76; H, 1.30; N, 2.58%. Molmasse 542.9.

### 3.2.4. 3-Chlor-2-pentacarbonylrhenium-maleoyl-L-alaninmethylester (17)

Aus Ether farbloses Pulver, 352 mg (67%). IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2146 m, 2079 w, 2027 vs, br, 2003 vs, 1773 w

( $\text{CO}_s$ ), 1707 s ( $\text{CO}_{as}$ ).  $^1\text{H}$  NMR (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.62 (d, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 3.74 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.80 (q, 1 H,  $\alpha\text{-CH}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 15.30 ( $\text{CH}_3$ ); 48.37 ( $\alpha\text{-C}$ ); 52.58 ( $\text{OCH}_3$ ); 149.10, 149.84 (C-Cl, C-Re); 165.19 (ClC-C=O); 170.29 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 174.65 (ReC-C=O); 179.61 ( $\text{ReCO}_{aq}$ ); 180.48 ( $\text{ReCO}_{ax}$ ). Anal. Gef.: C, 28.86; H, 1.45; N, 2.56%.  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{ClNO}_9\text{Re}$  ber.: C, 28.76; H, 1.30; N, 2.58%. Molmasse 542.9.

### 3.3. Allgemeine Synthesevorschrift der 3-Chlor-2-pentacarbonylmangan-cyclopentendione

Zu einer Lösung von  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  in 15 ml THF (aus 161 mg (0.41 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  und 205  $\mu\text{l}$  ca. 1% igem Na-Amalgam) werden bei  $-78^\circ\text{C}$  0.35 mmol des entsprechenden Dichlorcyclopentendions in 10 ml THF zugetropft. Man läßt langsam auf Raumtemperatur auftauen, rührt weitere 2 h und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Vakuum. Es wird in 20 ml Ether aufgenommen und das Ungelöste durch Zentrifugieren abgetrennt. Der Ether wird abgezogen, der Rückstand anschließend zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

#### 3.3.1. 3-Chlor-2-pentacarbonylmanganmaleinsäureanhydrid (5)

Farbloser Feststoff. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): (2141 m) 2136 m, 2078 s, 2066 vs, 2026 vs, 2015 s, 2009 vs, 1826 m ( $\text{CO}_s$ ), 1751 s ( $\text{CO}_{as}$ ). Anal. Gef.: C, 33.18; H, 0.18%.  $\text{C}_9\text{ClMnO}_8$  ber.: C, 33.11; H, 0.00%. Molmasse 326.5.

#### 3.3.2. 3-Chlor-2-pentacarbonylmangan-N-tolylmaleinimid (9)

Farbloser Feststoff. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2132 m, 2079 m, 2033 vs, 2000 sh, 1771 m ( $\text{CO}_s$ ), 1706 s ( $\text{CO}_{as}$ ). Anal. Gef.: C, 46.49; H, 1.87; N, 3.38%.  $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{ClMnNO}_7$  ber.: C, 46.24; H, 1.70; N, 3.37%. Molmasse 415.6.

#### 3.3.3. 3-Chlor-2-pentacarbonylmangan-N-benzylmaleinimid (12)

Farbloser Feststoff. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2128 m, 2070 w, 2048 s, 2014 s, 1765 w ( $\text{CO}_s$ ), 1799 s ( $\text{CO}_{as}$ ). Anal. Gef.: C, 47.12; H, 2.14; N, 3.35%.  $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{ClMnNO}_7$  ber.: C, 46.24; H, 1.70; N, 3.37%. Molmasse 415.6.

### 3.4. Allgemeine Synthesevorschrift der 3-Chlor-2-(cyclopentadienyl-tricarbonylwolfram)-cyclopentendione und der 3-Chlor-2-(cyclopentadienyl-tricarbonylmolybdän)-cyclopentendione

Eine Lösung von 245 mg (0.5 mmol)  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  bzw. 333 mg (0.5 mmol)  $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$  in 10 ml THF wird bei  $0^\circ\text{C}$  mit 1 mmol Na/Hg zur Reaktion gebracht. Nach 30 min wird auf Raumtemperatur erwärmt

und weitere 2 h gerührt. Die Lösung wird auf  $-40^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 0.5 mmol des entsprechenden Dichlorcyclopentendions in 10 ml THF getropft und 12 h gerührt. Man läßt langsam auf  $-40^{\circ}\text{C}$  auftauen und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird in wenig Diethylether aufgenommen und das Ungelöste abgetrennt. Der Ether wird abgezogen, der Rückstand anschließend zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

#### 3.4.1. 3-Chlor-2-(cyclopentadienyl-tricarbonylwolfram)-maleinsäureanhydrid (6)

Gelber Feststoff. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2032 s, 1932 vs, 1911 sh, 1829 m ( $\text{CO}_s$ ), 1749 s ( $\text{CO}_{as}$ ). Anal. Gef.: C, 30.78; H, 1.63%.  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{ClO}_6\text{W}$  ber.: C, 31.03; H, 1.09%. Molmasse 464.5.

#### 3.4.2. 3-Chlor-2-(cyclopentadienyl-tricarbonylwolfram)-N-tolyl-maleinimid (10)

Gelber Feststoff. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2032 m, 1949 sh, 1939 s, 1919 s, 1771 m ( $\text{CO}_s$ ), 1711 s ( $\text{CO}_{as}$ ). Anal. Gef.: C, 40.97; H, 2.60; N, 2.56%.  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{ClNO}_5\text{W}$  ber.: C, 41.22; H, 2.18; N, 2.53%. Molmasse 553.6.

#### 3.4.3. 3-Chlor-2-(cyclopentadienyl-tricarbonylwolfram)-N-benzyl-maleinimid (13)

Gelber Feststoff. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2031 s, 1944 s, 1936 s, 1768 m ( $\text{CO}_s$ ), 1695 s ( $\text{CO}_{as}$ ).  $^1\text{H}$  NMR (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.74 (s, Cp). Anal. Gef.: C, 41.25; H, 2.36; N, 2.58%.  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{ClNO}_5\text{W}$  ber.: C, 41.22; H, 2.18; N, 2.53%. Molmasse 553.6.

#### 3.4.4. 3-Chlor-2-(cyclopentadienyl-tricarbonylmolybdän)-maleinsäureanhydrid (7)

Gelber Feststoff. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2042 s, 2010 sh, 1973 sh, 1948 vs, 1828 m ( $\text{CO}_s$ ), 1754 s ( $\text{CO}_{as}$ ). Anal. Gef.: C, 38.04; H, 2.54%.  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{ClMoO}_6$  ber.: C, 38.28; H, 1.34%. Molmasse 376.6.

#### 3.4.5. 3-Chlor-2-(cyclopentadienyl-tricarbonylmolybdän)-N-tolyl-maleinimid (11)

Gelber Feststoff. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2036 m, 1965 s, 1935 s, 1769 m ( $\text{CO}_s$ ), 1709 s ( $\text{CO}_{as}$ ).  $^1\text{H}$  NMR (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.72 (s, Cp). Anal. Gef.: C, 49.60; H, 3.09; N, 2.80%.  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{NClMoO}_5$  ber.: C, 49.00; H, 2.60; N, 3.01%. Molmasse 465.7.

#### 3.4.6. 3-Chlor-2-(cyclopentadienyl-tricarbonylmolybdän)-N-benzyl-maleinimid (14)

Gelber Feststoff. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2036 m, 1946 vs, 1905 sh, 1767 m ( $\text{CO}_s$ ), 1694 s ( $\text{CO}_{as}$ ).  $^1\text{H}$  NMR (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.67 (s, Cp). Anal. Gef.: C, 49.82; H, 3.07; N, 3.49%.  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{NClMoO}_5$  ber.: C, 49.00; H, 2.60; N, 3.01%. Molmasse 465.7.

#### 3.4.7. 3-Chlor-2-(cyclopentadienyl-tricarbonylmolybdän)-maleoyl-glycinehylester (16)

Aus Petrolether/Ether orangefarbenes Pulver, 217 mg (47%). IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2033 vs, 2031 vs, 1958 s, 1940 s, 1773 m ( $\text{CO}_s$ ), 1750 s, 1710 s + 1706 ( $\text{CO}_{as}$ ).  $^1\text{H}$  NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.27 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 4.20 (q, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 4.27 (s, 2H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ); 5.66 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.07 ( $\text{CH}_3$ ); 40.01 ( $\alpha\text{-C}$ ); 61.73 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 92.91 (Cp); 151.33 (C-Cl); 159.45 (C-Mo); 163.17 (C=C=O); 167.53 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ); 173.31 (MoC=C=O); 224.68 (MoCO). Anal. Gef.: C, 41.68; H, 2.64; N, 3.08%.  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{ClNO}_9\text{Re}$  ber.: C, 41.63; H, 2.62; N, 3.03%. Molmasse 461.7.

#### 3.4.8. 3-Chlor-2-(cyclopentadienyl-tricarbonylmolybdän)-maleoyl-L-alaninmethylester (18)

Aus Ether farbloses Pulver, 319 mg (69%). IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2043 s, 2031 vs, 1972 sh, 1946 vs, 1936 sh, 1766 m ( $\text{CO}_s$ ), 1746 m, 1701 ( $\text{CO}_{as}$ ).  $^1\text{H}$  NMR (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.61 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.73 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.80 (q, 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ); 5.66 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 15.28 ( $\text{CH}_3$ ); 48.51 ( $\alpha\text{-C}$ ); 52.64 ( $\text{OCH}_3$ ); 92.89 (Cp); 151.27 (C-Cl); 159.18 (C-Mo); 163.07 (C=C=O); 170.40 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 173.08 (MoC=C=O); 224.77 (MoCO). Anal. Gef.: C, 41.68; H, 2.77; N, 3.05%.  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{ClNO}_9\text{Re}$  ber.: C, 41.63; H, 2.62; N, 3.03%. Molmasse 461.7.

#### 3.5. Allgemeine Synthesevorschrift der Bis(pentacarbonylrhenium)-cyclopentendione

Zu einer Lösung von  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  in 15 ml THF (aus 392 mg (0.6 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  und 300  $\mu\text{l}$  ca. 1%igem Na-Amalgam) werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  0.35 mmol des entsprechenden Dichlorcyclopentendions in 10 ml THF zugetropft. Man läßt langsam auf Raumtemperatur auftauen, rührt weitere 2 h und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Vakuum. Es wird in 20 ml Ether aufgenommen und das Unlösliche durch Zentrifugieren abgetrennt. Durch Einengen auf 4 ml und Abkühlen auf  $-40^{\circ}\text{C}$  fallen die Produkte als farblose Pulver aus.

##### 3.5.1. Bis(pentacarbonylrhenium)-cyclopentendion (19)

Farbloser Feststoff. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2143 sh, 2131 w, 2073 sh, 2046 sh, 2024 vs, 1996 s, 1980 s, 1691 w ( $\text{CO}_s$ ), 1653 s ( $\text{CO}_{as}$ ).  $^1\text{H}$  NMR (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 2.78 ( $\text{CH}_2$ ). Anal. Gef.: C, 25.00; H, 0.64%.  $\text{C}_{15}\text{H}_2\text{O}_{12}\text{Re}_2$  ber.: C, 24.13; H, 0.27%. Molmasse 746.6.

##### 3.5.2. Bis(pentacarbonylrhenium)-maleinsäureanhydrid (20)

Farbloser Feststoff. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2145 w, 2136 m, 2093 m, 2073 sh, 2050 s, 2020–1989 vs, 1782 m

(CO<sub>s</sub>), 1702 s (CO<sub>as</sub>). Anal. Gef.: C, 22.52; H, 0.15%. C<sub>14</sub>O<sub>13</sub>Re<sub>2</sub> ber.: C, 22.46; H, 0.00%. Molmasse 748.6.

### 3.5.3. Bis(pentacarbonylrhenium)-*N*-tolyl-maleinimid (21)

Farbloser Feststoff. IR (cm<sup>-1</sup>, KBr): 2129 m, 2067 sh, 2046 sh, 2009 s, 2000 s, 1980 s, 1733 w (CO<sub>s</sub>), 1689 s (CO<sub>as</sub>). Anal. Gef.: C, 30.60; H, 1.07; N, 1.65%. C<sub>21</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>12</sub>Re<sub>2</sub> ber.: C, 30.11; H, 0.84; N, 1.67%. Molmasse 837.7.

### 3.5.4. Bis(pentacarbonylrhenium)-*N*-benzyl-maleinimid (22)

Farbloser Feststoff. IR (cm<sup>-1</sup>, KBr): 2139 m, 2127 m, 2064 m, 2027 sh, 2007 s, 1993 s, 1981 s, 1734 w (CO<sub>s</sub>), 1663 s (CO<sub>as</sub>). Anal. Gef.: C, 29.45; H, 1.01; N, 1.50%. C<sub>21</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>12</sub>Re<sub>2</sub> ber.: C, 30.11; H, 0.84; N, 1.67%. Molmasse 837.7.

### 3.5.5. Bis(pentacarbonylrhenium)-maleoyl-glycinethylester (23)

Aus Heptan schwach gelbe Kristalle, 181 mg (62%). IR (cm<sup>-1</sup>, KBr): 2141 w, 2129 m, 2071 s, 2053 vs, 2040 vs, 2032 vs, 2022 vs, 2004 vs, 1998 vs, 1987 vs, 1955 vs, 1755 m, 1740 m (CO<sub>s</sub>), 1662 s (CO<sub>as</sub>). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.25 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 4.17 (q, 2H, CH<sub>2</sub>); 4.26 (s, 2H, α-CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 15.55 (CH<sub>3</sub>); 48.81 (α-C); 52.40 (OCH<sub>3</sub>); 170.73, 171.41 (C–Re, CO<sub>2</sub>Me); 179.99, 181.19 (ReC–C=O, ReCO<sub>ax</sub>); 183.26 (ReCO<sub>äq</sub>). Anal. Gef.: C, 25.70; H, 0.95; N, 1.66%. C<sub>18</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>14</sub>Re<sub>2</sub> ber.: C, 25.93; H, 0.85; N, 1.68%. Molmasse 833.7.

### 3.5.6. Bis(pentacarbonylrhenium)-maleoyl-*L*-alaninmethylester (24)

Aus Heptan ockerfarbenes Pulver, 187 mg (64%). IR (cm<sup>-1</sup>, KBr): 2139 w, 2129 m, 2062 s, 2021 vs, 2002 vs, 1982 vs, 1955 vs, 1753 m, 1732 m (CO<sub>s</sub>), 1666 s (CO<sub>as</sub>). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.58 (d, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.70 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.76 (q, 1H, α-CH). <sup>13</sup>C NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 15.55 (CH<sub>3</sub>); 48.81 (α-C); 52.40 (OCH<sub>3</sub>); 170.73, 171.41 (C–Re, CO<sub>2</sub>Me); 179.99, 181.19 (ReC–C=O, ReCO<sub>ax</sub>); 183.26 (ReCO<sub>äq</sub>). Anal. Gef.: C, 26.01; H, 1.00; N, 1.66%. C<sub>18</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>14</sub>Re<sub>2</sub> ber.: C, 25.93; H, 0.85; N, 1.68%. Molmasse 833.7.

### 3.5.7. Bis(pentacarbonylrhenium)-maleoyl-*L*-leucinmethylester (25)

Aus Heptan schwach gelbe Nadeln, 147 mg (48%). IR (cm<sup>-1</sup>, KBr): 2140 w, 2130 s, 2072 s, 2024 vs, 2002 vs, 1981 vs, 1750 m, 1729 w (CO<sub>s</sub>), 1663 s (CO<sub>as</sub>). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.90, 0.91 (d, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.44 (m, 1H, C<sub>H</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.87, 2.17 (m, 1H, HCH); 3.68 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.74 (dd, 1H, α-CH,

<sup>3</sup>J = 11.1 Hz u. 4.6 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 21.10, 22.78, 25.06 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 37.45 (CH<sub>2</sub>), 51.70, 52.09 (OCH<sub>3</sub>, α-C), 170.44, 171.16 (C–Re, CO<sub>2</sub>Me); 180.09, 181.05 (ReC–C=O, ReCO<sub>ax</sub>); 183.07 (ReCO<sub>äq</sub>). Anal. Gef.: C, 28.93; H, 1.59; N, 1.64%. C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>14</sub>Re<sub>2</sub> ber.: C, 28.80; H, 1.50; N, 1.60%. Molmasse 875.8.

### 3.5.8. Bis(pentacarbonylrhenium)-maleoyl-glycin (26)

392 mg (0.6 mmol) Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> werden bei 0°C mit 300 μl ca. 1% iger Na–Amalgam in 15 ml THF 2 h reduziert. Die rote Lösung wird auf –78°C abgekühlt und eine Lösung von 78 mg (0.35 mmol) *N*-Dichlormaleoyl-glycin in 10 ml THF zugetropft. Nach einer Stunde wird die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, weitere zwei Stunden gerührt und schließlich im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Der orangefarbene Rückstand wird mit 20 ml 15% iger wässriger Citronensäurelösung versetzt und dreimal mit je 5 ml Essigsäure ethylester extrahiert. Man wäscht die organische Phase mit Wasser und ges. Natriumchlorid-Lösung säurefrei und trocknet über Natriumsulfat. Anschließend wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand auf Diethylether umkristallisiert.

Farbloses Pulver, 2311 mg (75%). IR (cm<sup>-1</sup>, Nujol): 2144 w, 2132 s, 2070 s, 2031 vs, 1996 vs, 1977 vs, br, 1727 m, 1719 w, 1739 w (CO<sub>s</sub>), 1667 s (CO<sub>as</sub>). <sup>13</sup>C NMR (68 MHz, *d*<sub>6</sub>-Aceton): δ (ppm) = 40.65 (α-C); 169.62, 171.27 (C–Re, COOH); 180.75, 182.51 (ReC–C=O, ReCO<sub>ax</sub>); 184.62 (ReCO<sub>äq</sub>). Anal. Gef.: C, 23.99; H, 0.81; N, 1.72%. C<sub>16</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>14</sub>Re<sub>2</sub> ber.: C, 23.85; H, 0.38; N, 1.73%. Molmasse 805.6.

### 3.5.9. Bis(pentacarbonylrhenium)-maleoyl-glycinsuccinimidester (27)

Zu 0.5 mmol (403 mg) 2,3-Bis(pentacarbonylrhenium)-maleoyl-glycin **26** in 4 ml THF gibt man bei 0°C eine Lösung von 0.55 mmol (63 mg) *N*-Hydroxysuccinimid und 0.55 mmol (113 mg) Dicyclohexylcarbodiimid. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und rührt die Reaktionsmischung 12 h. Der ausgefallene Niederschlag wird abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Anschließend nimmt man den Rückstand in Essigsäureethylester auf, filtriert und dampft erneut zur Trockne ein. Das Rohprodukt wird im Vakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung mit Aminosäuren umgesetzt.

## 3.6. Allgemeine Synthesevorschrift der 2,3-Bis(pentacarbonylrhenium)-maleoyl-peptide

0.4 mmol (361 mg) des aktivierten Esters **27** und 0.4 mmol Glycin (30 mg) bzw. *L*-Alanin (36 mg) werden bei 0°C in THF gelöst. Man läßt auf Raumtemperatur auftauen, rührt 12 h dieser Temperatur und entfernt

anschließend das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird mit 20 ml 15% iger wäßriger Citronensäurelösung versetzt und dreimal mit je 5 ml Essigsäurethylester extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und ges. Natriumchlorid-Lösung säurefrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit wenig kaltem Diethylether gewaschen.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , Nujol): 2142 w, 2132 s, 2067 s, 2029 vs, 1998 vs, 1902 vs, 1829 w, 1771 s, 1743 s, 1722 s, ( $\text{CO}_s$ ), 1668 s ( $\text{CO}_{as}$ ).

### 3.6.1. 2,3-Bis(pentacarbonylrhenium)-maleoyl-glycylglycin (28)

Farblose Nadeln aus Ethylacetat/Petrolether, 269 mg (78%). IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 2141 w, 2130 s, 2064 s, 2041 vs, 2020 vs, 2002 vs, 1971 vs, 1736 m, br ( $\text{CO}_s$ ), 1696 sh, 1662 s ( $\text{CO}_{as}$ ), 1547 w, br (Amid II).  $^1\text{H}$  NMR (270 MHz,  $d_6$ -Aceton):  $\delta$  (ppm) = 3.97 (s,  $\text{CH}_2$ ); 4.22 (s,  $\text{CH}_2$ ); 7.46 (br, NH).  $^{13}\text{C}$  NMR (68 MHz,  $d_6$ -Aceton):  $\delta$  (ppm) = 41.44 42.56 ( $\text{CH}_2$ ), 168.59, 171.45, 171.65 (C–Re, CONH, COOH); 181.41, 182.96 (ReC–C=O,  $\text{ReCO}_{ax}$ ); 185.04 ( $\text{ReCO}_{aq}$ ). Anal. Gef.: C, 25.22; H, 1.35; N, 3.27%.  $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{15}\text{Re}_2$  ber.: C, 25.06; H, 0.70; N, 3.25%. Molmasse 862.7.

### 3.6.2. 2,3-Bis(pentacarbonylrhenium)-maleoyl-glycyl-L-alanin (29)

Farbloses Pulver, 228 mg (65%). IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 23140 w, 2131 s, 2071 s, 2066 s, 2042 vs, 2023 vs, 2004 vs, 1976 vs, 1734 m, br ( $\text{CO}_s$ ), 1694 sh, 166 s ( $\text{CO}_{as}$ ), 1629 w, 1538 w, br (Amid II).  $^1\text{H}$  NMR (270 MHz,  $d_6$ -Aceton):  $\delta$  (ppm) = 1.37 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ) 4.20 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.47 (q, 1H, CH); 7.47 (br, 1H, NH).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.5 MHz,  $d_6$ -Aceton):  $\delta$  (ppm) = 18.17 ( $\text{CH}_3$ ), 42.46 ( $\text{CH}_2$ ), 48.56 (CH), 167.66, 171.25, 173.97 (C–Re, CONH, COOH); 180.98, 182.52 (ReC–C=O,  $\text{ReCO}_{ax}$ ); 184.61 ( $\text{ReCO}_{aq}$ ). Anal. Gef.: C, 26.31; H, 1.13; N, 3.21%.  $\text{C}_{19}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_{15}\text{Re}_2$  ber.: C, 26.03; H, 0.92; N, 3.20%. Molmasse 876.7.

## 3.7. Kristallstrukturbestimmung von 25

Aus Heptan erhält man schwach gelbe Kristalle der Verbindung 25. Kristallparameter:  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{NO}_{14}\text{Re}_2$ ,  $M = 875.75 \text{ g mol}^{-1}$ ; monoklin,  $P2_1$ ;  $a = 921.7(10)$ ,  $b = 2458.4(4)$ ,  $c = 1180.8(3) \text{ pm}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 9.41(2)^\circ$ ;  $V = 2.6687(9) \text{ nm}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho(\text{ber.}) = 2.180 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 9.132 \text{ mm}^{-1}$ ;  $F(000) = 1632$ ; Kristallgröße  $0.48 \times 0.23 \times 0.15 \text{ mm}^3$ . Meßparameter: Syntex R3-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator;  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ ;  $2\theta$ -Meßbereich  $4.44\text{--}46.10^\circ$ ; gemessene Indices  $\pm h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$ ; 7775 Reflexe gemessen, 3816 symmetrieunabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0463$ ), min./max. Transmission  $0.027/0.070$ . Strukturanalyse und Verfeinerung: Mit SHELXL (1993); 691 Parameter verfein-

ert (nicht-H-Atome anisotrop), H-Atome geometrisch positioniert;  $R$ -Werte  $R1 = 0.0278$ ,  $wR2 = 0.0579$  [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $R1 = 0.0354$ ,  $wR2 = 0.0611$  (alle Daten); Restelektronendichte  $0.776/-0.619 \text{ e} \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ . Die absolute Struktur (Flack-Parameter [46]  $-0.016(14)$ ) ist im Einklang mit der  $L$ -Konfiguration der eingesetzten Aminosäure.

## Literaturverzeichnis

- [1] St. Hüffer, K. Polborn, W. Beck, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [2] J.R. Moss, L.G. Scott, Coord. Chem. Rev., 60 (1984) 171. C.P. Casey, J.D. Audett, Chem. Rev., 86 (1986) 339, J. Holton, M.F. Lappert, R. Pearce, P.I.W. Yarrow, Chem. Rev., 83 (1983) 135. W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, Angew. Chem. 105 (1993) 969; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 32 (1993) 923.
- [3] C.J. Gilmore, P. Woodward, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1971) 1233. J. Clemens, M. Green, M.-C. Kuo, C.J. Fritchie, Jr., J.T. Mague, F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1972) 53, L.E. Smart, J. Browning, M. Green, A. Laguna, J.L. Spencer, F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1977) 1777. M.I. Bruce, R.C.F. Gardner, F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1979) 906. J. Breimair, M. Steimann, B. Wagner, W. Beck, Chem. Ber., 123 (1990) 7. H. Hoberg, F. Aznar, Angew. Chem., 92 (1980) 132; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 146. D. Lentz, D. Preugschat, Angew. Chem., 102 (1990) 308; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 29 (1990) 315. R.D. Adams, Chem. Soc. Rev., (1994) 335. R.D. Adams, M. Huang, Organometallics, 14 (1995) 2887. M.E. Kimball, J.P. Martella, W.C. Kaska, Inorg. Chem., 6 (1967) 414. P.S. Santos, K. Kawai, Sala, inorg. Chim. Acta, 22 (1977) 155. J. Setsune, Z. Yoshida, H. Ogoshi, J. Chem. Soc. Perkin Trans. (1982) 983. B. Chaudret, B. Delavaux, R. Poilblanc, Coord. Chem. Rev., 86 (1988) 191. R. Kergoat, M.M. Kubicki, L.C. Gomes de Lima, H. Scordia, E. Guerchais, J. Organomet. Chem., 367 (1989) 143. F.R. Lemke, D.J. Szalda, R.M. Bullock, J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 8466. G. Erker, W. Frömberg, K. Angermund, R. Schlund, C. Krüger, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1986) 372. K.D. Grande, A.J. Kunin, L.S. Stuhl, B.M. Foxman, Inorg. Chem., 22 (1983) 1791.
- [4] W.P. Griffith, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1959) 1629.
- [5] J.R. McKeer, M. Cowie, Inorg. Chim. Acta, 65 (1982) L107. M. Cowie, R.S. Dickson, B.w. Hames, Organometallics, 3 (1984) 1879. B.R. Sutherland, M. Cowie, Organometallics, 3 (1984) 1869. M. Cowie, G. Vasapallo, B.R. Sutherland, J.P. Ennett, Inorg. Chem., 25 (1986) 2648. J.T. Mague, Organometallics, 5 (1986) 918 und dort zit. Lit. M.R. Gagné, J. Takats, Organometallics, 7 (1988) 561. R.S. Dickson, G.D. Fallon, R.J. Nesbit, G.N. Pain, Organometallics, 4 (1985) 355 und dort zit. Lit. R.S. Dickson, G.D. Fallon, R.J. Nesbit, Organometallics, 6 (1987) 1240. J.T. Mague, Polyhedron, 11 (1992) 677. C.-L. Lee, C.T. Hunt, A.L. Balch, Inorg. Chem., 20 (1981) 2498. S.J. Higgins, B.L. Shaw, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1988) 457.
- [6] R.P. Hughes, R.T. Carl, S.J. Doig, R.C. Hemond, D.E. Samkoff, W.L. Smith, L.C. Steward, R.E. Davies, K.D. Holland, P. Dickens, R.P. Kashyap, Organometallics, 9 (1990) 2732.
- [7] T.E. Bauch, W.P. Giering, J. Organomet. Chem., 144 (1978) 335. R.B. King, A. Efraty, W.C. Zipperer, J. Organomet. Chem., 38 (1972) 121. R. Gompper, E. Kottmair, Z. Naturforsch. Teil. B., 45 (1990) 833. R.P. Hughes, S.J. Doig, R.C. Hemond, W.L. Smith, R.E. Davies, S.M. Gadol, K.D. Holland, Organometallics, 9 (1990) 2745.



- [8] W. Beck, M.J. Schweiger, G. Müller, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 889.
- [9] M.I. Bruce, F.G.A. Stone, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 747.
- [10] P.W. Jolly, M.I. Bruce, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc.*, 86 (1965) 5830. P.W. Jolly, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1965) 85.
- [11] M. Augustin, M. Köhler, *Z. Chem.*, 21, (1981) 19.
- [12] A.H. Schmidt, *Synthesis*, (1980) 961. G. Seitz, P. Imming, *Chem. Rev.*, 92 (1992) 1227.
- [13] G. Jaouen, A. Vessières, S. Top, a.A. Ismail, I.S. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4778. A. Vessières, S. Top, A.A. Ismail, I.S. Butler, M. Louer, G. Jaouen, *Biochemistry*, 27 (1988) 6659. A. Vessières, V. Colette, M. Gruselle, D. Vichard, G. Jaouen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1990) 837. D. Vichard, M. Gruselle, G. Jaouen, M.N. Nefedova, I.A. Mamedyarova, V.I. Sokolov, J. Vaissermann, *J. Organomet. Chem.*, 484 (1994) 1. J.A. Carver, B. Fates, L.A.P. Kane-Maguire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1993) 928. C.E. Anson, C.S. Creaser, O. Egedy, M.A. Fey, G.R. Stephenson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1994) 39. K.L. Benett, J.A. Carver, D.M. David, L.A.P. Kane-Maguire, M.M. Sheil, *J. Coord. Chem.*, 34 (1995) 351. C. Sergheraert, J.-C. Brunet, A. Tartar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 1417. C. Sergheraert, A. Tartar, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 163. R.M. Moriarty, Y.-Y. Ku, U.S. Gill, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1987) 1837. Y.-Y. Ku, U.S. Gill, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 187. L. Lavastre, J. Besançon, P. Brossier, C. Moise, *Appl. Organomet. Chem.*, 4 (1990) 9. L.A.P. Kane-Maguire, R. Kanitz, *J. Organomet. Chem.*, 84 (1988) C33. L.A.P. Kane-Maguire, R. Kanitz, P. Jones, P.A. Williams, *J. Organomet. Chem.*, 464 (1994) 203. A.J. Gleichmann, J.M. Wolff, W.S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1995) 1549. J.M. Wolff, A.J. Gleichmann, W.S. Sheldrick, *J. Inorg. Biochem.* 59 (1995) 219. R. Krämer, *Angew. Chem.*, 108 (1996) 1287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35 (1996) 1197; H. El. Amouri, Y. Besac, J. Vaissermann, G. Jouen, *J. Organomet. Chem.* 515 (1996) 103.
- [14] M. Salmain, M. Gunn, A. Gorfii, S. Top, G. Jaouen, *Bioconjugate Chem.*, 4 (1993) 425.
- [15] A. Gorfii, M. Salmain, G. Jaouen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1994) 433. A. Gorfii, M. Salmain, G. Jaouen, M.J. McGlinchey, A. Bennouna, A. Mousser, *Organometallics*, 15 (1996) 142.
- [16] H. El Amouri, M. Gruselle, J. Vaissermann, M. McGlinchey, G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.*, 485 (1995) 79. H. El Amouri, S. Canceil, Y. Besace, L. Ricard, *Organometallics*, 15 (1996) 2303.
- [17] F.V. Sloop, G.M. Brown, R.A. Sachleben, M.L. Garrity, J.E. Elbert, *New J. Chem.*, 18 (1994) 317.
- [18] G. Jaouen, A. Vessières, I.S. Butler, *Acc. Chem. Res.*, 26 (1993) 361.
- [19] M. Cais, S. Dani, Y. Eden, O. Gandolfi, M. Horn, E.E. Issac, Y. Josephy, Y. Saar, E. Slovin, L. Snarsky, *Nature*, 270 (1977) 534.
- [20] A. Vessières, M. Salmain, V. Philomin, G. Jaouen, *Immunoanal. Biol. Spec.*, 31 (1992) 9. A. Vessières, M. Salmain, P. Brossier, I.S. Butler, G. Jaouen, *J. Immunol. Methods*, 148 (1992) 65.
- [21] P. Chéret, P. Brossier, *Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol.*, 54 (1986) 237.
- [22] M. Cais, E. Slovin, L. Snarsky, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 223. F. Mariet, P. Brossier, *Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol.*, 68 (1990) 251.
- [23] K. Digleria, H. Allen, O. Hill, J. McNeill, M.J. Green, *anal. Chem.*, 58 (1986) 1203.
- [24] A. Vessières, S. Top, C. Vaillant, D. Osella, J.-P. Mornon, G. Jaouen, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 790.
- [25] T.L. Blundell, L.N. Johnson, *Protein Crystallography*, Academic Press, New York, 1976. E. Wilson, *Chem. Ing. News*, Mai 6, 1996.
- [26] a. Varenne, M. Salmain, C. Brisson, G. Jaouen, *Bioconjugate Chem.*, 3 (1992) 471.
- [27] G.H. Petsko, *Methods Enzymol.*, 114 (1985) 147. H.M. Holden, I. Rayment, *Arch. Biochem. Biophys.*, 291 (1991) 187.
- [28] S. Top, H. El Hafa, A. Vessières, J. Quivy, J. Vaisserman, D.W. Hughes, M.J. McGlinchey, J.-P. Mornon, E. Thoreau, G. Jaouen, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 8372.
- [29] G.L. Griffiths, D.M. Goldenberg, A.L. Jones, H.J. Hanse, *Bioconjugate Chem.*, 3 (1992) 91.
- [30] L.J. Bellamy, B.R. Conolly, A.R. Philpotts, R.L. Williams, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 563.
- [31] E.M. Popov, A.K. Khomenko, P.P. Shorygin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, (1965) 51; *Chem. Abstr.*, 62 (1965) 14046 f.
- [32] C. Fayat, A. Foucard, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 261 (1965) 4018. H.K. Hall, R. Zbinden, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 6428.
- [33] B. Olgemöller, W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 127 (1977) C45. B. Olgemöller, W. Beck, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 867. K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch. Teil B.*, 38 (1983) 1466.
- [34] D.W.H. Rankin, A. Robertson, *J. Organomet. Chem.*, 105 (1976) 331.
- [35] G.W. Anderson, J.E. Zimmerman, F.M. Callahan, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1839.
- [36] G.W. Anderson, J.E. Zimmerman, F.M. Callahan, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3039.
- [37] M. Salmain, A. Vessières, I.S. Butler, G. Jaouen, *Bioconjugate Chem.*, 2 </it> (1991) 13.
- [38] A. Roedig, L. Hörmig, *Chem. Ber.*, 88 (1955) 2003.
- [39] F.L. Dunlap, *Am. Chem. J.*, 18 (1896) 332.
- [40] H.M. Relles, R.W. Schluzen, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 1742.
- [41] E.L. Martin, C.L. Dickinson, J.R. Roland, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 2032.
- [42] S.L. Shapiro, L. Freedman, M.J. Karten, *US Patent*, 3129225, 1964.
- [43] W. Hieber, G. Braun, *Z. Naturforsch. Teil B.*, 14 (1959) 132.
- [44] W. Hieber, G. Wagner, *Z. Naturforsch. Teil B.*, 13 </it> (1958) 339.
- [45] W.L. Jolly, *Inorg. Synth.*, 11 (1968) 116.
- [46] H.D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A.*, 39 (1983) 876.