Journal of Organometallic Chemistry, 127 (1977) C40—C44
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

METALLCARBONYLKOMPLEXE MIT *N*-PHTHALOYLAMINOMETHYL, -AMINOACETYL UND α-AMINOSÄUREANIONEN ALS LIGANDEN

WOLFGANG BECK* und WOLFGANG PETRI

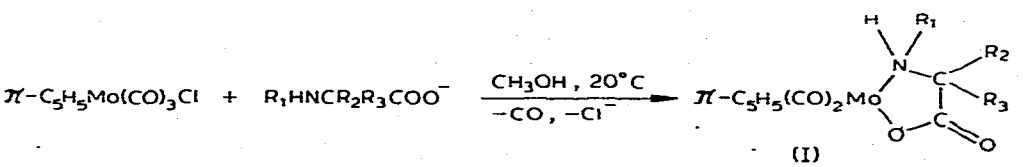
Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D8 München 2, Meiserstr. 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. Dezember 1976)

Summary

A series of cyclopentadienyldicarbonyl complexes of molybdenum and tungsten with the anions of α-amino acids and of Schiff bases from pyruvic acid has been prepared. *N*-Phthaloylaminomethyl and aminoacetylcarbonyl compounds of molybdenum, tungsten, manganese and cobalt have been obtained. *N*-Phthaloyl-dipeptide esters are produced from aminoacetylcarbonylcobalt and α-amino acid esters.

Bisher sind nur wenige metallorganische Verbindungen mit α-Aminosäureliganden bekannt [1]. Durch Umsetzung von Tricarbonylchloro-π-cyclopentadienylmolybdän mit den Natriumsalzen verschiedener α-Aminosäuren erhielten wir eine Reihe von roten, kristallinen, in festem Zustand luftstabilen α-Aminosäure-Chelatkomplexen I:

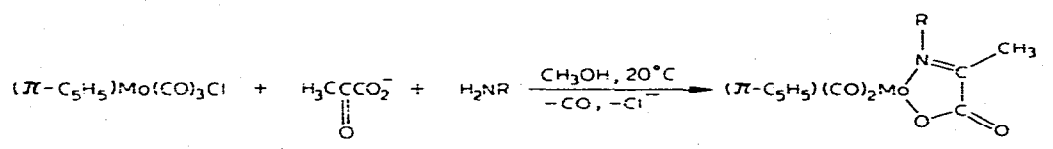


(I)

Dabei setzten wir die Anionen folgender α-Aminosäuren ein: Glycin, Sarkosin, L-Alanin, 2-Methylalanin, L-Phenylalanin, L-Serin, L- und D-Threonin, L- und D-Prolin, L-Histidin, *N*,*N*-Dimethylglycin, L-Valin und *N*-Benzylphenylalanin. Chirale, quadratisch pyramidale π-Cyclopentadienyldicarbonylkomplexe mit unsymmetrischen Chelatliganden L—L', zu denen die Verbindungen I gehören, wurden erstmals von Brunner et al. [2] beschrieben. β-Aminoacyl-Chelat-Komplexe dieses Typs entstehen aus $(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3H$ und Aziridinen [3]. Bei den Verbindungen I interessiert besonders, inwieweit durch optisch aktive α-Aminosäuren eine asymmetrische Induktion am Metallatom erfolgt [2—4]. Z.B. liegen die Diastereomeren des Komplexes I mit L-Alaninat, die sich durch die

Methylprotonensignale im ^{1}H-NMR-Spektrum unterscheiden (vergl. Tab. 1) im Verhältnis 1 : 2 vor (in DMSO-d_6, 20°C). Dagegen ist im ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung I mit Sarkosinat und von L-Alaninato-π-Methylcyclopentadienyldicarbonylmolybdän nur ein Diastereomeres zu beobachten*.

Die verwandten Iminokomplexe II bilden sich bei der Umsetzung von (π-C_5H_5)-$Mo(CO)_3Cl$ mit dem Natriumsalz von Brenztraubensäure in Gegenwart von Aminen oder α-Aminosäureestern:



(II)

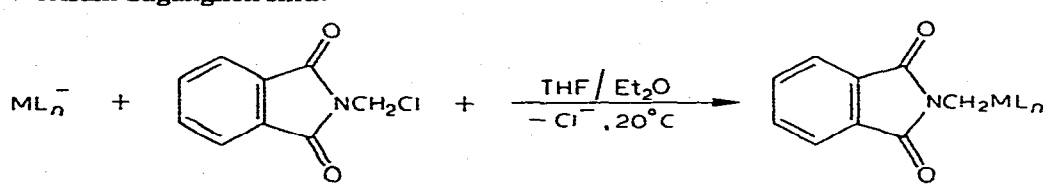
(R = H, (S)-CHMePh, CH_2CO_2Et)

Mit *S*-(−)-α-Phenyläthylamin entstehen die beiden Diastereomeren des Typs II, die sich durch ihre C_5H_5-^{1}H-NMR-Signale unterscheiden [4], im Verhältnis 1 : 2 ($CDCl_3$, 20°C). Die Ketiminkomplexe II mit der prochiralen $(O_2C)(CH_3)C{=}NR$-Gruppe erscheinen als Ausgangsverbindungen für Reaktionen am Chelatliganden von Interesse [5]. So gelang die asymmetrische Synthese von α-Aminosäuren über die Alkylierung von $Fe(CO)_4$-Komplexen mit π-gebundenen Aldiminen aus Glyoxylsäure und optisch aktiven Aminen [6].

Ein Aufbau von α-Aminosäuren am Komplex ist auch über den Carboxylrest durch Carboxylierung von Aminoalkyl-Metallverbindungen möglich, gemäss:

$$R_2NCH_2ML_n \xrightarrow{CO} R_2NCH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}ML_n \xrightarrow{H_2O} R_2NCH_2COOH + HML_n$$

Nach diesem Mechanismus verläuft vermutlich die Bildung von α-Aminosäuren aus Aldehyden und Säureamiden unter Bedingungen der Oxosynthese [7]. Eine Reihe von η^1- und η^3-Dimethylaminomethyl-Komplexen von Mangan, Molybdän und Wolfram wurde kürzlich beschrieben [8]; eine CO-Insertion in die Metall-CH_2NR_2-Bindung dieser Komplexe wurde jedoch nicht beobachtet. Dagegen ist die CO-Insertion in β-Aminoalkyl—Metallverbindungen bekannt [3, 9]. Wir fanden, dass stabile α-Aminoalkyl-Komplexe III durch Umsetzung von *N*-Chlormethyl-phthalimid mit den Carbonylmetallat-Anionen von Mangan, Molybdän und Wolfram zugänglich sind:



(III)

(M = Mn ; $L_n = (CO)_5$; M = Mo, W ; $L_n = (\pi\text{-}C_5H_5)(CO)_3$)

*Über diese Arbeiten wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

TABELLE 1

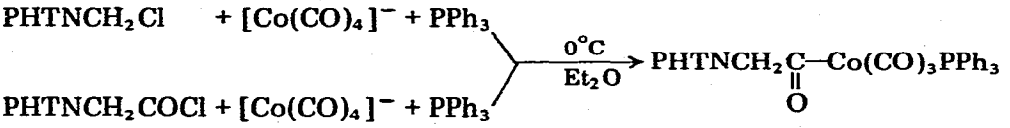
AUSGEWÄHLTE DATEN DER VERBINDUNGEN I–IV

PHT = Phthaloyl; s = Singulett; d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett

Verbindung	Farbe	Zers. P. (°C)	ν((M)CO)	ν(C=O)	ν(NH)	^{1}H-NMR (δ, ppm) TMS int. Standard[g]
(π-C_5H_5)Mo(CO)$_2$–L-alaO	rot	230	1964 1865[a]	1610[b]	3210 3105[b]	5.75s(C_5H_5);1.18d(CH_3);1.16d(CH_3),J 7 Hz[c] (2 Diastereomere)
(π-$CH_3C_5H_4$)W(CO)$_2$–L-alaO	rot	210	1942 1840[a]	1637[b]	3220 3123[b]	5.83m(C_5H_4);1.73s(CH_3-C_5H_4);1.14d(CH_3),J 7 Hz[c]
(π-C_5H_5)Mo(CO)$_2$–sarO	rot	210	1965 1864[a]	1610[b]	3190[c]	5.80s(C_5H_5);2.68d(CH_3),J 6 Hz[a,f]
(π-C_5H_5)Mo(CO)$_2$(HN=C(CH_3)CO_2)	hellrot	195	1973 1885[a]	1635[b]	3110[c]	5.76s(C_5H_5);2.11d(CH_3),J 2 Hz[c]
(π-C_5H_5)Mo(CO)$_2$(EtO_2CCH_2N=C(CH_3)CO_2)	hellrot	170	1974 1883[a]	1645[b] 1734[b]		5.60s(C_5H_5);4.83s(CH_2);4.29q(CH_2–Ester), J 7 Hz;2.28s(CH_3);1.33t(CH_3–Ester),J 7 Hz[e]
(π-C_5H_5)Mo(CO)$_2$[(C_6H_5)(CH_3)HCN=C(CH_3)CO_2]	rot	160	1967 + 1878[a]	1650[b]		5.67s(C_5H_5);5.15s(C_5H_5);2.19s(CH_3);2.43s(CH_3) (2 Diastereomere)[e]
(π-C_5H_5)Mo(CO)$_2$$CH_2$NPHT	gelb	135	2018 1922[d]	1706[d]		5.66s(C_5H_5);4.21s(CH_2)[e]
(OC)$_5$MnCH_2NPHT	gelb	158	2115m 2052w 2020st 2012vst 1992(sh)[d]	1707[d]		7.71m(C_6H_4);3.66s(CH_2)[c]
(OC)$_5$MnCOCH_2NPHT	farblos	145	2120 2057w 2026vst[d]	1650 1727[d]		7.93m(C_6H_4);4.80s(CH_2)[e]
Ph_3P(OC)$_3$CoCOCH_2NPHT	farblos	140	2055w 1990vst 1970vst[e]	1634 1735[e]		7.47m(C_6H_4);4.98s(CH_2)[e]

[a] In CH_3OH. [b] In KBr. [c] In DMSO. [d] In THF. [e] In $CHCl_3$. [f] Nach Zusatz von NaOH treten zwei C_5H_5-Signale und CH_3-Dubletts auf (Racemisierung am N-Atom). [g] Varian A-60 A.

Die Reaktion von $Na[Co(CO)_4]$ mit *N*-Chlormethyl-phthalimid in Gegenwart von Triphenylphosphin führt unter CO-Insertion zum farblosen Phthalimidoacetyl-Komplex IV, der auch direkt aus *N*-Phthaloylglycylchlorid dargestellt wurde:

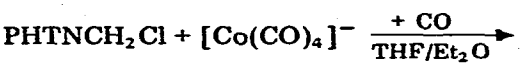


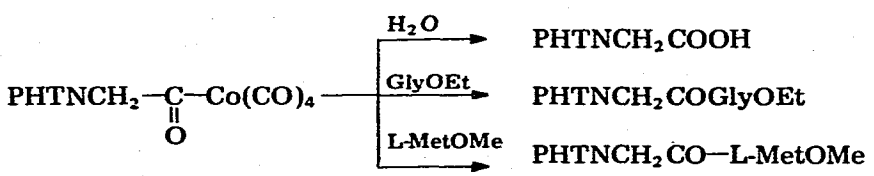
(PHT = Phthaloyl) (IV)

Charakteristische Daten der Verbindungen I—IV sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Kobalt—Kohlenstoffbindung in IV lässt sich mit Jod in Methanol spalten [10], wobei *N*-Phthaloyl-glycinmethylester als Reaktionsprodukt nachgewiesen wurde. Kobalt—acyl-Bindungen lassen sich auch mit Wasser, Alkoholen oder Aminen öffnen [10].

Der bei Raumtemperatur instabile, nicht isolierte Tetracarbonylkomplex V aus $[Co(CO)_4]^-$, *N*-Chlormethyl-phthalimid und CO (1 atm) liefert mit Wasser *N*-Phthaloyl-glycin, mit α-Aminosäureestern (Glycinäthylester und L-Methioninmethylester) bei −30 bis 0°C die *N*-phthaloylgeschützten Dipeptidester in 50—70%iger Ausbeute*.





α-Aminoacyl—Metallkomplexe lassen sich als metallorganische Analoga zu den in der Peptidsynthese verwendeten aktivierten α-Aminoacylverbindungen auffassen und sind möglicherweise für die Knüpfung der Peptidbindung bei tiefen Temperaturen nützlich.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

*Über die Phthaloyl-Schutzgruppe in der Peptid-Synthese vergl. Lit. [11].

Literatur

1 M.L.H. Green und E.S. Gore, J. Chem. Soc. A, (1970) 2315.
2 H. Brunner, Top. Curr. Chem., 56 (1975) 67.
3 W. Beck, W. Danzer, A.T. Liu und G. Huttner, Angew. Chem., 88 (1976) 511; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 495.
4 H. Brunner, W.A. Hermann und J. Wachter, J. Organometal. Chem., 107 (1976) C11; 107 (1976) 307.
5 R.H. Holm in G.L. Eichhorn (Ed.), Inorganic Biochemistry, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1973.
6 J.Y. Chenard, D. Commereuc und Y. Chauvin, Chem. Commun., (1972) 750.
7 H. Wakamatsu, J. Uda and N. Yamakami, Chem. Commun., (1971) 1540;
J. Tsuji, Organic Synthesis by Means of Transition Metal Complexes, Springer, Berlin, 1975.
8 E.W. Abel und R.J. Rowley, J. Chem. Soc. Dalton, (1975) 1096; C.W. Fong und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton, (1975) 1100.
9 R.B. King und M.B. Bisnette, Inorg. Chem., 5 (1966) 293; W.H. Knoth, Inorg. Chem., 7 (1975) 1566.
10 vgl. J. Falbe, Carbon Monoxide in Organic Synthesis, Springer, Berlin, 1970; R.F. Heck, Organotransition Metal Chemistry, Academic Press, New York, 1974.
11 Houben—Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 15/I, Georg Thieme, Stuttgart, 1974.