

Aminomethyl- und Aminoacetyl-Carbonyl-Komplexe von Mangan, Molybdän, Wolfram und Cobalt mit dem Phthaloyl-Rest als Aminoschutzgruppe¹⁾

Wolfgang Petri und Wolfgang Beck *

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

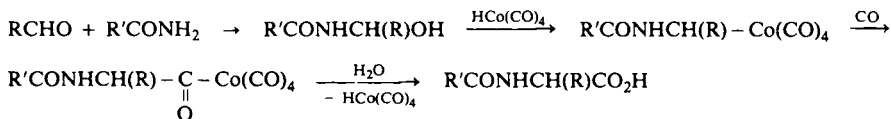
Eingegangen am 1. Dezember 1983

Die *N*-Phthaloylaminomethyl- und -aminoacetyl-Komplexe $\text{PHTNCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ (**1**), $\text{PHTNCH}_2\text{COMn}(\text{CO})_5$ (**2**), $\text{PHTNCH}_2\text{M}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ (**4**, $\text{M} = \text{Mo, W}$), $\text{PHTNCH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ (**5**), $\text{PHTNCH}_2\text{COCO}(\text{CO})_4$ (**6**) werden aus *N*-(Chlormethyl)phthalimid bzw. Phthaloylglycylchlorid und den entsprechenden Carbonylmetallaten erhalten (PHT = Phthaloyl). **5** liefert mit Iod in Methanol oder Wasser Phthaloylglycin-methylester bzw. Phthaloylglycin; **6** setzt sich mit Methionin-methylester zum Dipeptid $\text{PHTNCH}_2\text{CO-L-MetOMe}$ um.

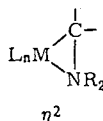
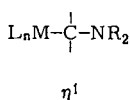
Aminomethyl and Aminoacetyl Carbonyl Complexes of Manganese, Molybdenum, Tungsten, and Cobalt with Phthaloyl as Amino Protecting Group¹⁾

The *N*-phthaloylaminomethyl- and -aminoacetyl complexes $\text{PHTNCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ (**1**), $\text{PHTNCH}_2\text{COMn}(\text{CO})_5$ (**2**), $\text{PHTNCH}_2\text{M}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ (**4**, $\text{M} = \text{Mo, W}$), $\text{PHTNCH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ (**5**), $\text{PHTNCH}_2\text{COCO}(\text{CO})_4$ (**6**) have been prepared from *N*-(chloromethyl)phthalimide or phthaloylglycyl chloride and the corresponding carbonyl metallate (PHT = phthaloyl). **5** reacts with iodine in CH_3OH or H_2O to give phthaloylglycine methyl ester or phthaloylglycine, respectively. From **6** and methionine ester the dipeptide $\text{PHTNCH}_2\text{CO-L-MetOMe}$ is obtained.

Die interessante Synthese von α -Aminosäuren aus Aldehyden und Säureamiden unter Bedingungen der Oxosynthese verläuft vermutlich über Aminomethyl- und Aminoacetyl-Komplexe²⁾



Seit unseren Arbeiten über Metallkomplexe mit β -Aminosäurederivaten aus Aziridinen und Metallcarbonylhydriden³⁾ interessieren wir uns für die Synthese von α -Aminosäuren durch CO-Insertion in eine α -Aminomethyl-Metallbindung. Die Aminomethyl-Gruppe kann in metallorganischen Verbindungen als Ein-Elektronen-Donor (η^1)⁴⁾ oder Drei-Elektronen-Donor (η^3)⁵⁾ auf-



treten. Komplexe mit diesen Liganden sind von verschiedenen Metallen⁴⁾ bekannt. Auch η^1 -Aminomethyl-Cobalt-Komplexe vom Cobaloxim-Typ wurden beschrieben^{5,6)}. Interessant ist die Bil-

glycin; mit L-Methionin-methylester wurde der Dipeptidester Phthaloylglycin-L-Methionin-methylester in 65proz. Ausbeute erhalten.

Die Freisetzung der Aminogruppe unter Abspaltung des Phthaloylrestes am Komplex **5** durch Umsetzung mit Hydrazin⁸⁾ gelang nicht. Ebenso wenig führte die Umsetzung von **6** mit Kohlendioxid zu Phthaloylglycin. Dagegen läßt sich CO₂ in die Co – C-Bindung eines Phthaloylaminomethyl-Komplexes vom Cobaloxim-Typ einschieben⁶⁾.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir herzlich für großzügige Förderung und Herrn Dr. E. Leidl für wertvolle Diskussionen.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter N₂-Atmosphäre in Schlenkrohren und mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

N-(Chlormethyl)phthalimid wurde nach Lit.¹¹⁾ erhalten (Schmp. 135°C).

C₉H₆ClNO₂ (195.6) Ber. C 55.53 H 3.35 N 7.17 Gef. C 55.27 H 2.97 N 7.25

Phthaloylglycylchlorid wurde nach Lit.¹²⁾ dargestellt.

Pentacarbonyl(phthaloylaminomethyl)mangan (1): Zu einer Lösung von 3.27 g (15 mmol) NaMn(CO)₅¹³⁾ in THF werden langsam 2.95 g PHTNCH₂Cl (15 mmol) in 50 ml THF getropft, wobei eine Trübung auftritt. Man rührt 4 h bei Raumtemp., filtriert mit Stickstoff-Überdruck den feinen Niederschlag ab, engt die gelbe Lösung auf die Hälfte ein und läßt 24 h bei –30°C stehen. **1** scheidet sich in schönen, gelben Nadeln ab. Ausb. 90%, Zers.-P. 158°C. – IR (THF): 2115 m, 2052 w, 2020 st, 2012 sst, 1992 sh (νCO), 1707 cm^{–1} (νC=O). – ¹H-NMR (CDCl₃, i. TMS): δ = 7.71 m (C₆H₄), 3.66 s (CH₂).

C₁₄H₆MnNO₇ (355.1) Ber. C 47.35 H 1.70 N 3.94

Gef. C 47.40 H 1.74 N 3.89 Molmasse 341, osmometr. in CHCl₃

(Pentacarbonyl)(phthaloylaminocetyl)mangan (2): a) 500 mg **1** werden in 50 ml THF gelöst und im Autoklaven 4 d bei Raumtemp. unter 90 bar CO gerührt. Nach Ablassen des CO-Druckes wird das Lösungsmittel abgezogen. In dem schwachgelben Rückstand läßt sich **2** IR-spektroskopisch nachweisen.

b) Zur Lösung von 3.27 g (15 mmol) NaMn(CO)₅ in THF werden 3.45 g PHTNCH₂COCI (15 mmol) in 10 ml THF zugegeben, wobei augenblicklich Dunkelfärbung auftritt, die nach 5–10 min wieder verschwindet. Man rührt 12 h, engt die Lösung auf ein Viertel des Volumens ein, filtriert den farblosen Niederschlag ab und wäscht mit Wasser, dann mit wenig THF. Farblose, luftstabile Kristalle. Zers.-P. 145°C, Ausb. 93%. – IR (THF): 2120 m, 2057 sh, 2028 st (νCO); 1723 cm^{–1} (νC=O). – ¹H-NMR (CDCl₃, i. TMS): δ = 7.93 m (C₆H₄), 4.80 s (CH₂).

C₁₅H₆MnNO₈ (383.1) Ber. C 47.02 H 1.56 N 3.65 Gef. C 47.20 H 1.75 N 3.70

Benzylamin(tetracarbonyl)(phthaloylaminomethyl)mangan (3a): 2 mmol **1** oder **2** werden in 30 ml THF mit 2 mmol Benzylamin 60 min unter Rückfluß gekocht. THF wird abgezogen, der hellgelbe Rückstand mit Pentan gerührt und aus heißem Ethanol umkristallisiert. Zers.-P. 125°C, Ausb. 75%.

C₂₀H₁₅MnN₂O₆ (433.1) Ber. C 55.33 H 3.45 N 6.45 Gef. C 55.21 H 3.64 N 6.27

Tetracarbonyl(phthaloylaminomethyl)(triphenylphosphan)mangan (3b): 2 mmol **1** oder **2** werden in 30 ml THF mit 2 mmol Triphenylphosphan 60 min unter Rückfluß gekocht. THF wird abgezogen und der zähe, gelbe Rückstand aus heißem Ethanol umkristallisiert. Zers.-P. 124°C, Ausb. 10–20%. – IR (THF): 2065 m, 1987 vst, 1977 sh, 1937 st (νCO); 1793 st cm^{–1} (νC=O). –

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , i. TMS): $\delta = 7.5$ m (C_6H_4 , C_6H_5), 2.93 d (CH_2), $J(\text{PMnCH}_2) = 5$ Hz.

$\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{MnNO}_6\text{P}$ (589.4) Ber. C 62.39 H 4.25 N 2.20

Gef. C 61.87 H 4.20 N 2.18 Molmasse 585, osmometr. in CHCl_3

Tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)(phthaloylaminomethyl)molybdän (4a) und -wolfram (4b): Eine Lösung von 3.3 mmol [$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Na}$]¹⁴⁾ in 40 ml THF wird mit 0.64 g PHTNCH₂Cl (3.3 mmol) versetzt. Die Lösung wird schlagartig dunkel. Man rührt 24 h bei Raumtemp., filtriert vom Niederschlag (NaCl) ab, engt die Lösung zur Trockene ein und wäscht den Rückstand mit Chloroform. Gelbes Pulver. Ausb. 50–60%. Zers.-P. 135–137 °C ($\text{M} = \text{Mo}$), 180 °C ($\text{M} = \text{W}$).

4a: IR (THF): 2018 st, 1922 vst (νCO), 1706 st cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , i. TMS): $\delta = 7.71$ m (C_6H_4), 5.66 s (C_5H_5), 4.21 s (CH_2).

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{MoNO}_5$ (405.1) Ber. C 50.40 H 2.21 N 3.45 Gef. C 49.71 H 2.53 N 3.30

4b: IR (THF): 2022 st, 1925 vst (νCO), 1707 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , i. TMS): $\delta = 7.66$ m (C_6H_4), 5.55 s (C_5H_5), 4.21 s (CH_2).

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{W}$ (493.0) Ber. C 41.41 H 2.23 N 2.84 Gef. C 41.76 H 2.68 N 2.64

Tricarbonyl(phthaloylaminoacetyl)(triphenylphosphan)cobalt (5): a) 3 mmol $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ ¹⁵⁾ in ca. 100 ml Ether werden auf –18 °C gekühlt und mit 680 mg (3 mmol) PHTNCH₂COCl versetzt, wobei die Lösung gelb wird. Nach ca. 30 min setzt man dem Reaktionsgemisch 1.2 g PPh_3 (4.5 mmol) zu und nimmt die Kühlung weg. Nach 6 h filtriert man den Niederschlag ab, wäscht mit kaltem Aceton und Wasser und trocknet das beige-farbene Produkt i. Hochvak. Zers.-P. 140 °C, Ausb. 50%.

$\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{CoNO}_6\text{P}$ (593.3) Ber. C 62.74 H 3.56 N 2.36

Gef. C 62.43 H 3.62 N 2.44 Molmasse 594, osmometr. in CHCl_3

b) 3 mmol $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in ca. 100 ml Ether werden auf –18 °C gekühlt, mit 892 mg (4.5 mmol) PHTNCH₂Cl in 20 ml THF und 1.79 g (6.8 mmol) PPh_3 versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch unter ständigem Rühren innerhalb von 12 h auf Raumtemp. kommen, filtriert den schwach grünen Niederschlag ab, wäscht mit kaltem Aceton und Wasser und trocknet das Produkt i. Hochvak. Zers.-P. 140 °C, Ausb. 70%. – IR (THF): 2055 w, 1990 vst, 1970 vst (νCO), 1735 st ($\nu\text{C}=\text{O}$), 1634 cm^{-1} (νMCR). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , i. TMS): $\delta = 7.47$ m (C_6H_5 , C_6H_4), 4.98 s (CH_2).



Gef. C 61.40 H 3.60 N 2.36

Phthaloylglycin-methylester aus 5 und Iod: Zu einer Suspension von 0.64 g 5 in 10 ml Methanol gibt man 10 ml THF und 0.5 g Iod und rührt 48 h. Unter leichtem Gasen entfärbt sich die Lösung deutlich. Man zieht das Lösungsmittel ab und wäscht den hellgrünen Rückstand mit Ether aus, engt die Etherlösungen zur Trockene ein, nimmt den grauen Rückstand in 5 ml heißem Wasser auf und läßt die Lösung auf einer Kristallisierschale eindunsten. Es scheiden sich farblose Blättchen vom Schmp. 113 °C ab. Die Verbindung wurde zu Vergleichszwecken auch aus PHTNCH₂COCl und Methanol dargestellt. Die IR-Spektren beider Produkte stimmen überein.

Phthaloylglycin: a) aus 5, Iod und H_2O : Zu einer Lösung von 0.6 g 5 in 10 ml THF gibt man 0.5 g Iod und rührt 24 h. Die Lösung entfärbt sich deutlich. Nach Zugabe von 1 ml Wasser wird noch 2 h gerührt. Man zieht das Lösungsmittel ab und wäscht den graubraunen Rückstand mit Ether aus. Anschließend nimmt man den Rückstand in heißem Wasser auf und filtriert heiß. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich farblose Kristalle ab, die im Vakuumexsikkator über CaCl_2 getrocknet werden. Schmp. 190–192 °C (Lit.¹⁶⁾ 192 °C), Ausb. 40%.

b) Aus $(\text{OC})_4\text{CoCH}_2\text{NPHT}$, CO und H_2O : Die auf –18 °C gekühlte Lösung von 10 mmol $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in 100 ml Ether wird mit 1.95 g PHTNCH₂Cl versetzt und 1 h gerührt. In die gelbe

Lösung wird durch eine Kapillare CO eingeleitet. Nach 1 h gibt man 3 ml Wasser und 1 ml NEt_3 dazu, nimmt die Kühlung weg und läßt die Reaktionslösung unter ständiger CO-Einleitung auf Raumtemp. kommen. Nach etwa 2 h wird das Lösungsmittel durch Luftaufleiten vertrieben. Der Rückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen und heiß filtriert. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich farblose Kristalle ab, die im Vakuumexsikkator über CaCl_2 getrocknet werden. Schmp. 193°C (Lit.¹⁶) $181 - 192^\circ\text{C}$, Ausb. 50%.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_4$ (205.1) Ber. C 58.85 H 3.41 N 6.83 Gef. C 58.02 H 4.22 N 6.62

Phthaloylglycyl-L-methionin-methylester aus $(\text{OC})_4\text{CoCH}_2\text{NPHT}$, CO und Methionin-methylester: Die auf -78°C gekühlte Lösung von 10 mmol $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ ¹⁵ in Ether wird in einen 250-ml-Kolben mit Tropftrichter übergeführt. Man tropft langsam 1.95 g PHTNCH_2Cl in 100 ml Ether zu und leitet durch eine Kapillare 1 h CO ein. Die Lösung wird grünlichgelb; ihr IR-Spektrum zeigt, daß die Bande des Tetracarbonylcobaltat-Anions bei 1890 cm^{-1} verschwunden ist. Man läßt die Lösung unter ständigem Einleiten von CO auf etwa -10°C auftauen und filtriert bei -10°C mit Argon-Überdruck, wobei ein farbloser Niederschlag zurückbleibt (NaCl). Die klare, hellgelbe Lösung wird wieder auf -78°C gekühlt und mit einer etherischen Lösung von Methionin-methylester (aus dem Hydrochlorid mit NEt_3 freigesetzt) und Überschuß an NEt_3 versetzt. Man läßt die Reaktionslösung allmählich auf Raumtemp. kommen und filtriert den schwachgrünen Niederschlag von der farblosen Lösung ab. Nach Waschen mit Wasser wird das Produkt in 80 ml Chloroform gelöst und mit 80 ml Ether versetzt. Nach 12 h bei -30°C bilden sich farblose Nadeln. Schmp. $169 - 170^\circ\text{C}$, Ausb. 65%. – IR (KBr): 3030 (vNH) , 1777 , 1730 (vC=O) , 1655 (Amid I) , $1553\text{ cm}^{-1}\text{ (Amid II)}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , i. TMS): $\delta = 7.78\text{ m (C}_6\text{H}_4\text{)}$, 6.83 breit (NH) , $4.77\text{ s (PHTNCH}_2\text{)}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (370.6) Ber. C 54.84 H 5.18 N 7.99

Gef. C 54.16 H 4.86 N 7.93 Molmasse 370, osmometr. in CHCl_3

- 1) XXXI. Mitteilung von W. Beck und Mitarbb. über Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden; XXX. Mitteil.: L. Olgemöller und W. Beck, Chem. Ber. **117**, 1241 (1984).
- 2) H. Wakamatsu, J. Uda und N. Yamakami, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1971**, 1540; T. Yukawa, K. Izawa, N. Yamakami und H. Wakamatsu, Abstracts VIIIth Internat. Conference on Organometallic Chemistry, Kyoto 1977, S. 199; J.-J. Parnaud, G. Campari und P. Pino, J. Mol. Cat. **6**, 341 (1979).
- 3) W. Beck, W. Danzer und R. Höfer, Angew. Chem. **85**, 87 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 77 (1973); W. Beck, W. Danzer, A. T. Liu und G. Huttner, Angew. Chem. **88**, 511 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 495 (1976); W. Danzer, R. Höfer, H. Menzel, B. Olgemöller und W. Beck, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 167 (1984).
- 4) E. W. Abel und R. J. Rowley, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 1096; C. W. Fong und G. Wilkinson, ebenda **1975**, 1100; M. Matsumoto, K. Nakatsu, K. Tani, A. Nakamura und S. Otsuka, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6777 (1974); S. S. Crawford, G. Firestein und H. D. Kaesz, J. Organometal. Chem. **91**, C 57 (1975); D. J. Sepelak, C. G. Pierpont, E. K. Barefield, J. T. Budz und C. A. Poffenberger, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6178 (1976).
- 5) G. N. Schrauzer und R. J. Windgassen, Nature **214**, 492 (1967).
- 6) G. L. Blackmer, T. M. Vickrey und J. N. Marx, J. Organometal. Chem. **72**, 261 (1974); G. L. Blackmer und Ch.-W. Tsai, ebenda **155**, C 17 (1978).
- 7) A. L. Poznyak, V. I. Pavlovski, E. B. Chuklanova, T. N. Polynova und M. A. Porai-Koshits, Mh. Chem. **113**, 561 (1982), und dort zit. Lit.
- 8) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 15, Thieme, Stuttgart 1974.
- 9) Kurzmittteilung: W. Beck und W. Petri, J. Organometal. Chem. **127**, C 40 (1977).
- 10) Vgl. R. F. Heck, Adv. Organometal. Chem. **4**, 243 (1966).
- 11) F. Sachs, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 1225 (1898); S. Gabriel, ebenda **41**, 242 (1908).
- 12) S. Gabriel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 2648 (1907).
- 13) W. Hieber und G. Wagner, Z. Naturforsch., Teil B **13**, 339 (1958).
- 14) R. B. King und F. G. A. Stone, Inorg. Synth. **7**, 107 (1963).
- 15) W. Hieber, O. Vohler und G. Braun, Z. Naturforsch., Teil B **13**, 192 (1958).
- 16) R. Kempf und F. Kutter, Schmelzpunkttabellen, Vieweg, Braunschweig 1928.