

METALLKOMPLEXE MIT BIOLOGISCH WICHTIGEN LIGANDEN

XVIII *. HISTIDINATO-CARBONYL-KOMPLEXE VON MOLYBDÄN UND WOLFRAM **

WOLFGANG BECK *, WOLFGANG PETRI und JOACHIM MEDER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D 8000 München 2, Meiserstr. 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 17. Oktober 1979)

Summary

Anionic tricarbonyl-*L*-histidinato complexes of molybdenum and tungsten $[M(CO)_3(L\text{-histidinato})]^-$ ($M = Mo, W$), have been prepared by reaction of the anion of *L*-histidine with $Mo(CO)_6$ or $W(CO)_3(CH_3CN)_3$. The complexes react with isoamyl nitrite and allyl chloride to give $M(CO)_2(NO)(L\text{-histidinato})$ and $M(CO)_2(allyl)(L\text{-histidinato})$, respectively.

Zusammenfassung

Anionische Tricarbonyl-*L*-histidinato Komplexe von Molybdän und Wolfram $[M(CO)_3(L\text{-Histidinato})]^-$ ($M = Mo, W$) entstehen durch Umsetzung von $Mo(CO)_6$ bzw. $W(CO)_3(CH_3CN)_3$ mit dem Anion von *L*-Histidin. Die Komplexe liefern mit Isoamylnitrit bzw. Allylchlorid die Verbindungen $M(CO)_2(NO)(L\text{-Histidinato})$ bzw. $M(CO)_2(Allyl)(L\text{-Histidinato})$.

Bisher sind nur wenige Übergangsmetallkomplexe bekannt, die neben der α -Aminosäure noch CO-Liganden enthalten. So wurden einige Komplexe von Eisen [2], Rhodium [3], Molybdän [4,5] und Rhenium [6] beschrieben.

Durch Umsetzung des Kaliumsalzes von *L*-Histidin in THF/Wasser mit Molybdänhexacarbonyl erhielten wir den gelben, kristallinen, in festem Zustand luft-

* XVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Professor Dr.-Ing. Helmut Behrens zum 65. Geburtstag am 30. Mai 1980 gewidmet.

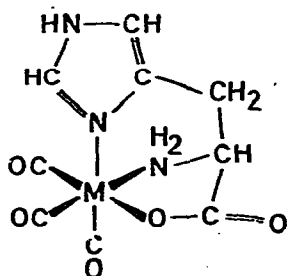


Fig. 1. Struktur von Tricarbonyl-L-histidinato-molybdat und -wolframato.

Experimentelles

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Stickstoffatmosphäre in Schlenkrohren durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin—Elmer Gerät Modell 325, die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit einem Varian Gerät A-60 aufgenommen.

Kalium-tricarbonyl-L-histidinatomolybdat(0) (Ia)

1.55 g Histidin (10 mmol) werden in 4 ml H_2O suspendiert. Bei Zugabe von 0.76 g KOH wird die Lösung klar. 2.63 g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (10 mmol) in 30 ml THF werden mit der Lösung von Histidinkalium unter starkem Rühren unter Rückfluss gekocht. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ist nach 10 min zum grössten Teil gelöst. Nach 12 Stunden engt man die Lösung ein. Das zurückbleibende gelbe Öl wird mit 20 ml Methanol erhitzt, wobei sich ein gelber, feinkristalliner Feststoff abscheidet. Ausb. 75%.

Tetraphenylarsonium-tricarbonyl-L-Histidinatomolybdat(0) (Ib)

2.4 g des Kaliumsalzes werden in 50 ml H_2O gelöst und mit 2.4 g Tetraphenylarsoniumchlorid-Monohydrat in H_2O versetzt. Es scheidet sich augenblicklich ein hellgelber Niederschlag ab. Zers. Pkt.: 200°C , Ausb. quantitativ.

Spezifische $[\alpha]_{25^\circ\text{C}}$ und molare $[R]_{25^\circ\text{C}}$ Drehwerte von Ib (mg ml^{-1} , 5 cm Schichtdicke in Methanol). $[\alpha]_{25^\circ\text{C}}^{436}$, -70° ; $[R]_{25^\circ\text{C}}^{436}$, -500° . $[\alpha]_{25^\circ\text{C}}^{405}$, -180° ; $[R]_{25^\circ\text{C}}^{405}$, -1300° .

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN (cm^{-1}) DER KOMPLEXE I—IV

		$\nu(\text{MCO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$
$\text{K}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{L-Histidinato})]$	(Ia)	1890 st, 1740 sst, 1705 sst ^a	1610 ^a
$\text{AsPh}_4[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{L-Histidinato})]$	(Ib)	1895 st, 1763 sst, 1730 sst ^b	1607 ^a
$\text{AsPh}_4[\text{W}(\text{CO})_3(\text{L-Histidinato})]$	(IIb)	1877 st, 1731 sst ^c	1632 ^c
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{L-Histidinato})$	(III)	2014 sst, 1913 sst, 1632 sst (NO) ^c	
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{Allyl})(\text{L-Histidinato})$	(IVa)	1937 sst, 1846 sst ^b	1621 ^a
$\text{W}(\text{CO})_2(\text{Allyl})(\text{L-Histidinato})$	(IVb)	1927 sst, 1831 ^b	1614 ^b

^a In KBr. ^b In Methanol. ^c In Acetonitril.

TABELLE 2
ANALYSEN DER KOMPLEXE I–IV

Verbindung	Summenformel (molare Masse)	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
		C	H	N
Ia	C ₉ H ₈ N ₃ O ₅ KMo (373.0)	28.17 (28.95)	2.16 (2.14)	11.23 (11.25)
Ib	C ₃₃ H ₂₈ N ₃ O ₅ AsMo (717.0)	54.17 (55.21)	4.50 (3.90)	5.86 (5.85)
IIb	C ₃₃ H ₂₈ N ₃ O ₅ AsW (805.4)	48.51 (49.21)	3.84 (3.50)	5.01 (5.22)
III	C ₈ H ₈ N ₄ O ₅ Mo (336.1)	28.46 (28.59)	2.79 (2.40)	16.44 (16.67)
IVa	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₄ Mo (347.2)	38.57 (38.06)	4.35 (3.77)	12.14 (12.10)
IVb	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₄ W (435.1)	29.21 (30.37)	3.19 (3.01)	9.93 (9.66)

Tetraphenylarsonium-tricarbonyl-L-Histidinatomolybdat(0) (IIb)

Zu einer Suspension von 620 mg (1.6 mmol) *fac*-W(CO)₃(CH₃CN)₃ [9] in 30 ml THF werden 250 mg (1.6 mmol) *L*-Histidin und 2 ml 1 *N* Kaliummethylat-lösung in Methanol gegeben. Nach 12 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur wird der gelbgrüne Niederschlag auf einer Fritte gesammelt und mit 5 ml Portionen THF gewaschen. Nach kurzem Trocknen am Hochvakuum wird der Niederschlag in 20 ml Wasser gelöst und in eine Lösung von 2.4 g Tetraphenylarsoniumchlorid in 20 ml Wasser getropft. Sofort bildet sich ein intensiv gelber Niederschlag. Dieser wird auf einer Fritte gesammelt und zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen und anschliessend am Hochvakuum mehrere Stunden getrocknet.

Ausb. 26%. Das gelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Pulver vom Schmpkt. 209°C ist in Methanol, Acetonitril gut löslich. ¹H-NMR: δ 8.23s, 7.03s (Imidazol CH), 7.60m (Ph), 3.07m (CH₂) ppm in Methanol-*d*₄.

Dicarbonylnitrosyl-L-histidinatomolybdän (III)

Zu einer Suspension von 760 mg (2 mmol) von Ia in 20 ml absolutem Acetonitril werden bei Raumtemperatur unter Rühren 260 mg (2.2 mmol) Isoamylnitrit gegeben. Die Gasentwicklung setzt nur langsam ein und ist nach etwa 13 Std. abgeschlossen. Gleichzeitig hat sich die Suspension in eine orangerote Lösung verändert. Nach Einengen der Lösung auf etwa 5 ml wird das Produkt mit 10 ml Ether gefällt und auf einer Fritte gesammelt. Das Rohprodukt wird nun rasch auf einer kurzem Säule mit Aluminiumoxid und Wasser chromatographiert, das Wasser abgezogen. Nach Verrühren des erhaltenen orangeroten Niederschlages mit Ether wird dieser abgehoben und das Produkt am Hochvakuum getrocknet.

Ausb. 42%. Das orangerote Pulver (Zers. Pkt. ab 189°C) ist in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol gut, in Ether und Methylenchlorid schwer löslich. ¹H-NMR: δ 8.10s, 7.17s (Imidazol CH), 3.05 m (CH₂) ppm in D₂O.

Allyldicarbonyl-L-histidinatomolybdän (IVa)

Zu einer Suspension von 380 mg (1 mmol) von Ia in 20 ml absolutem Aceto-

nitril gibt man unter Stickstoff 150 mg (2 mmol) Allylchlorid. Sofort nach Zugabe erfolgt Gasentwicklung, die nach etwa 30 min. bei Raumtemperatur abgeschlossen ist. Zur Vervollständigung der Reaktion lässt man weitere 30 min. bei Raumtemperatur rühren und frittet anschliessend den verbliebenen Rückstand ab. Dieser wird mehrmals mit 5 ml Portionen Acetonitril gewaschen. Zur Reinigung von verbliebenem Ausgangsmaterial wird der Niederschlag in wenig Methanol gelöst, wobei die Verunreinigungen auf der Fritte zurückbleiben. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der gelbe Rückstand mit 10 ml Wasser rasch digeriert. Die wässrige Phase wird abgehoben und der Rückstand nach mehrmaligem Waschen mit Ether mehrere Stunden am Hochvakuum getrocknet.

Das gelbe Pulver, das sich beim Erhitzen ab 250°C verfärbt, ist in Methanol gut, in Wasser mässig, in Acetonitril und Ether schwerlöslich. $^1\text{H-NMR}$: δ 8.73s, 7.03s (Imidazol CH), 3.03m (CH_2), 3.81 d, 1.23m (Allyl) ppm.

Allyldicarbonyl-L-histidinatowolfram (IVb)

Zu einer Suspension von 920 mg (2 mmol) IIa in 40 ml Acetonitril gibt man bei Raumtemperatur 3 ml Allylchlorid. Da die Gasentwicklung nur sehr langsam einsetzt, erwärmt man unter Rühren auf 60°C. Nach 40 Stdn. ist die Gasentwicklung abgeschlossen. Der gelbe Niederschlag wird abgefrittet und zweimal mit 10 ml kaltem Acetonitril gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird zur weiteren Reinigung mit wenig Acetonitril herausgelöst und bei -15°C aufbewahrt. Die erhaltenen Kristalle werden auf einer Fritte gesammelt, mit Pentan gewaschen und getrocknet. Um anhaftendes Kaliumchlorid zu entfernen, wird das Produkt rasch mit mehreren 2 ml Portionen Wasser gewaschen und anschliessend zweimal mit je 5 ml Ether und mehrere Stunden am Hochvakuum getrocknet.

Ausb. 18%. Orangegelbes Pulver, das sich in Acetonitril und Methanol gut, mässig in Wasser und nicht in Pentan oder Ether löst. Zersetzung oberhalb 360°C. $^1\text{H-NMR}$: 8.68s, 6.93s (Imidazol CH), 1.40m (Allyl) ppm in Methanol- d_4 .

Dank

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

Literatur

- 1 W. Beck und U. Nagel, Z. Anorg. Allg. Chem., 458 (1979) 22.
- 2 A. Tomita, H. Hirai und S. Makishima, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 4 (1968) 715.
- 3 D. Doweiah und M.M. Singh, Transition Met. Chem., 1 (1976) 294; J. Chem. Res. (S), (1979) 38; J. Chem. Res. (M), (1979) 0258.
- 4 W. Beck und W. Petri, J. Organometal. Chem., 177 (1977) C40.
- 5 H. Brunner, W. Nowak und D.K. Rastogi, Inorg. Chim. Acta, 33 (1979) L115.
- 6 A.M. Sladkov, N.A. Vasneva, A.A. Johansson und V.V. Derunov, Inorg. Chim. Acta, 25 (1977) L97.
- 7 S.T. Chow und C.A. McAuliffe, Progr. Inorg. Chem., 19 (1975) 51.
- 8 S. Trofimenko, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 588; Inorg. Chem., 8 (1969) 2675.
- 9 D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Augl., Inorg. Chem., 1 (1962) 433.