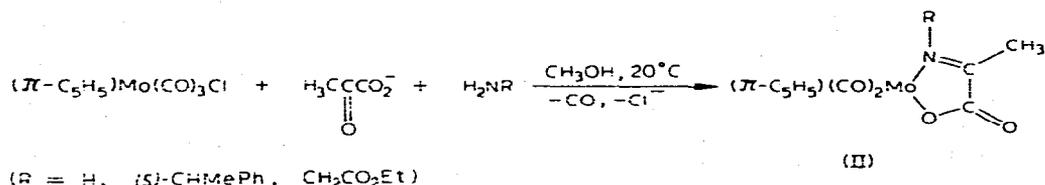




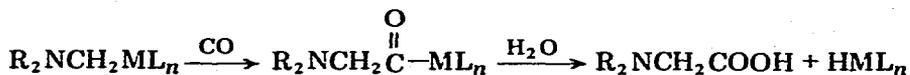
Methylprotonensignale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterscheiden (vergl. Tab. 1) im Verhältnis 1 : 2 vor (in  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ). Dagegen ist im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung I mit Sarkosinat und von L-Alaninato- $\pi$ -Methylcyclopentadienyldicarbonylmolybdän nur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

Die verwandten Iminokomplexe II bilden sich bei der Umsetzung von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Mo(CO)}_3\text{Cl}$  mit dem Natriumsalz von Brenztraubensäure in Gegenwart von Aminen oder  $\alpha$ -Aminosäureestern:

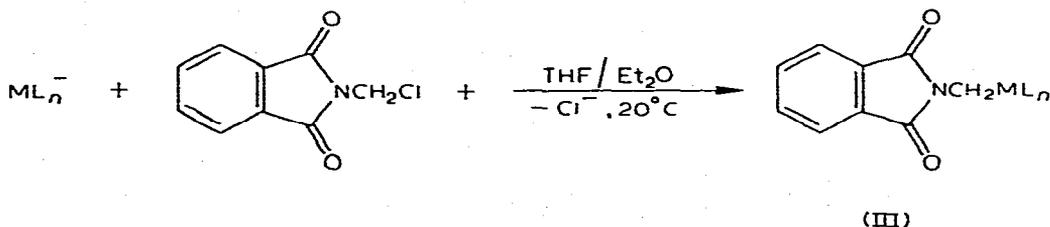


Mit S(-)- $\alpha$ -Phenyläthylamin entstehen die beiden Diastereomeren des Typs II, die sich durch ihre  $\text{C}_5\text{H}_5\text{-}^1\text{H-NMR}$ -Signale unterscheiden [4], im Verhältnis 1 : 2 ( $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ). Die Ketiminkomplexe II mit der prochiralen  $(\text{O}_2\text{C})(\text{CH}_3)\text{C=NR}$ -Gruppe erscheinen als Ausgangsverbindungen für Reaktionen am Chelatliganden von Interesse [5]. So gelang die asymmetrische Synthese von  $\alpha$ -Aminosäuren über die Alkylierung von  $\text{Fe(CO)}_4$ -Komplexen mit  $\pi$ -gebundenen Aldiminen aus Glyoxylsäure und optisch aktiven Aminen [6].

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



Nach diesem Mechanismus verläuft vermutlich die Bildung von  $\alpha$ -Aminosäuren aus Aldehyden und Säureamiden unter Bedingungen der Oxosynthese [7]. Eine Reihe von  $\eta^1$ - und  $\eta^3$ -Dimethylaminomethyl-Komplexen von Mangan, Molybdän und Wolfram wurde kürzlich beschrieben [8]; eine CO-Insertion in die Metall- $\text{CH}_2\text{NR}_2$ -Bindung dieser Komplexe wurde jedoch nicht beobachtet. Dagegen ist die CO-Insertion in  $\beta$ -Aminoalkyl-Metallverbindungen bekannt [3, 9]. Wir fanden, dass stabile  $\alpha$ -Aminoalkyl-Komplexe III durch Umsetzung von N-Chlor-methyl-phthalimid mit den Carbonylmetallat-Anionen von Mangan, Molybdän und Wolfram zugänglich sind:



(M = Mn;  $\text{L}_n = (\text{CO})_5$ ; M = Mo, W;  $\text{L}_n = (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ )

\*Über diese Arbeiten wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

TABELLE 1

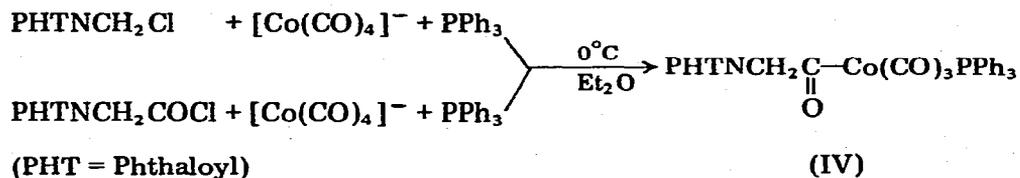
## AUSGEWÄHLTE DATEN DER VERBINDUNGEN I-IV

PHT = Phthaloyl; s = Singulett; d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multipliett

Verbindung	Farbe	Zers. P. (°C)	$\nu(\text{M})\text{CO}$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{NH})$	$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ , ppm) TMS Int. Standard <sup>d</sup>
( $\pi\text{-C}_6\text{H}_5$ ) <sub>2</sub> Mo(CO) <sub>2</sub> -L-alO	rot	280	1984 1866 <sup>c</sup>	1610 <sup>b</sup>	3210 3105 <sup>b</sup>	6,75s(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 1,18q(CH <sub>3</sub> ); 1,16d(CH <sub>3</sub> ); 7 Hz <sup>c</sup> (2 Diastereomere)
( $\pi\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) <sub>2</sub> W(CO) <sub>2</sub> -L-alO	rot	210	1942 1840 <sup>c</sup>	1637 <sup>b</sup>	3220 3125 <sup>b</sup>	6,83m(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 1,73s(CH <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 1,14d(CH <sub>3</sub> ); 7 Hz <sup>c</sup>
( $\pi\text{-C}_6\text{H}_5$ ) <sub>2</sub> Mo(CO) <sub>2</sub> -asarO	rot	210	1965 1864 <sup>d</sup>	1610 <sup>b</sup>	3190 <sup>c</sup>	6,80s(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 2,68d(CH <sub>3</sub> ); 0 Hz <sup>a,f</sup>
( $\pi\text{-C}_6\text{H}_5$ ) <sub>2</sub> Mo(CO) <sub>2</sub> (HN=C(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> )	hellrot	195	1973 1885 <sup>c</sup>	1635 <sup>b</sup>	3110 <sup>c</sup>	6,76s(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 2,11d(CH <sub>3</sub> ); 2 Hz <sup>c</sup>
( $\pi\text{-C}_6\text{H}_5$ ) <sub>2</sub> Mo(CO) <sub>2</sub> (EtO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> N=C(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> )	hellrot	170	1974 1885 <sup>c</sup>	1645 <sup>b</sup> 1734 <sup>b</sup>		6,60s(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 4,83s(CH <sub>3</sub> ); 4,28q(CH <sub>3</sub> -Ester); 7 Hz; 2,28s(CH <sub>3</sub> ); 1,33t(CH <sub>3</sub> -Ester); 7 Hz <sup>e</sup>
( $\pi\text{-C}_6\text{H}_5$ ) <sub>2</sub> Mo(CO) <sub>2</sub> [(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> )HCN=C(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> ] + 1878g	rot	180	1967	1650 <sup>b</sup>		6,67s(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 5,15m(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 2,19s(CH <sub>3</sub> ); 2,43s(CH <sub>3</sub> ) (2 Diastereomere) <sup>e</sup>
( $\pi\text{-C}_6\text{H}_5$ ) <sub>2</sub> Mo(CO) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> NPHT	gelb	135	2018 1922 <sup>d</sup>	1706 <sup>d</sup>		5,68s(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 4,21s(CH <sub>3</sub> ); <sup>e</sup>
(OC) <sub>2</sub> MoCH <sub>3</sub> NPHT	gelb	188	2115m 2052w 2020st	1707 <sup>d</sup>		7,71m(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 3,66s(CH <sub>3</sub> ); <sup>e</sup>
(OC) <sub>2</sub> MoCOCH <sub>3</sub> NPHT	farblos	145	2012vst 1992(ab) <sup>d</sup>	1650 1727 <sup>d</sup>		7,93m(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 4,80s(CH <sub>3</sub> ); <sup>e</sup>
Pb <sub>2</sub> P(OO) <sub>2</sub> CoCOCH <sub>3</sub> NPHT	farblos	140	2120 2057w 2028vst <sup>d</sup>	1634 1755 <sup>c</sup>		7,47m(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 4,98s(CH <sub>3</sub> ); <sup>e</sup>

<sup>a</sup>In CH<sub>3</sub>OH, <sup>b</sup>In KBr, <sup>c</sup>In THF, <sup>d</sup>In DMSO, <sup>e</sup>In CHCl<sub>3</sub>, <sup>f</sup>Nach Zusatz von NaOH treten zwei C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Signale und CH<sub>3</sub>-Dubletts auf (Racemisierung am N-Atom).  
<sup>g</sup>Variation A-60 A.

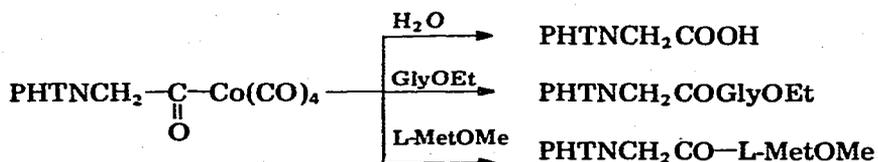
Die Reaktion von  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$  mit *N*-Chlormethyl-phthalimid in Gegenwart von Triphenylphosphin führt unter CO-Insertion zum farblosen Phthalimidoacetyl-Komplex IV, der auch direkt aus *N*-Phthaloylglycylchlorid dargestellt wurde:



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  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ , *N*-Chlormethyl-phthalimid und CO (1 atm) liefert mit Wasser *N*-Phthaloyl-glycin, mit  $\alpha$ -Aminosäureestern (Glycinäthylester und *L*-Methioninmethylester) bei  $-30$  bis  $0^\circ\text{C}$  die *N*-phthaloylgeschützten Dipeptidester in 50–70%iger Ausbeute\*.



$\alpha$ -Aminoacyl–Metallkomplexe lassen sich als metallorganische Analoga zu den in der Peptidsynthese verwendeten aktivierten  $\alpha$ -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 und 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.