

Das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum weisen Verbindung **9** als 2,3-disubstituiertes Naphthalin-Derivat aus; für diese Struktur spricht vor allem das am stärksten tieffeldverschobene ^{13}C -NMR-Signal bei $\delta = 148.7$, das bei deutlich höherem Feld liegt als ein Carbonyl-C-Atom von *o*-Chinondiaziden, welches gewöhnlich eine chemische Verschiebung um $\delta = 180$ zeigt^[8].

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **9**.

IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1626 (\text{m}), 1611 (\text{m}), 1594 (\text{m}), 1503 (\text{m}), 1464 (\text{s}), 1457 (\text{s}), 1443 (\text{m}), 1376 (\text{m}), \dots$

Nach 7minütiger direkter Bestrahlung des KBr-Preßlings mit Fensterglas-gefiltertem Sonnenlicht [a]: $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2090 (\text{s}), 1718 (\text{s}), 1700 (\text{s}), 1696 (\text{s}), 1684 (\text{s}), 1675 (\text{m}), 1627 (\text{s}), 1617 (\text{m}), 1601 (\text{m}), 1576 (\text{m}), 1565 (\text{m}), 1560 (\text{m}), 1499 (\text{s}), 1457 (\text{s}), \dots$

^1H -NMR (200 MHz, CDCl₃, -20°C): $\delta = 8.58 (\text{s}, 1\text{H}; \text{H}-9), 8.04-8.01 (\text{d}, 1\text{H}, J = 8.3 \text{ Hz}; \text{H}-5 \text{ oder H}-8), 7.97-7.94 (\text{d}, 1\text{H}, J = 8.5 \text{ Hz}; \text{H}-5 \text{ oder H}-8), 7.91 (\text{s}, 1\text{H}; \text{H}-4), 7.63-7.57 (\text{t}, 1\text{H}, J = 7.6 \text{ Hz}; \text{H}-6 \text{ oder H}-7), 7.51-7.45 (\text{t}, 1\text{H}, J = 7.6 \text{ Hz}; \text{H}-6 \text{ oder H}-7)$

^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl₃, -20°C): $\delta = 148.7 (\text{C}-9\text{a}), 137.6 (\text{C}-3\text{a}), 135.7, 130.0 (\text{C}-4\text{a}, 8\text{a}), 129.4, 128.8, 128.0, 125.1 (\text{C}-5, 6, 7, 8), 121.2 (\text{C}-4), 103.8 (\text{C}-9)$

UV/VIS (*n*-Heptan): $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 358 (3.37), 311 (4.00), 298 (3.84), 286 (3.56), 239 (4.54), 213 (4.54) \text{ nm}$

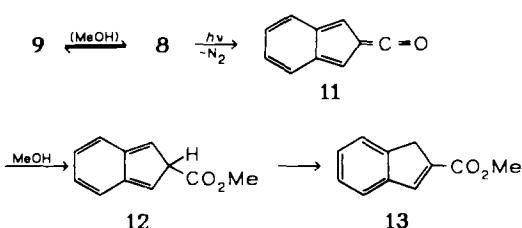
UV/VIS (95% Methanol/5% *n*-Heptan) [b]: $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 547 (3.07), 335 (3.70), 312 (3.76), 298 (3.73), 246 (4.43), 213 (4.33), 198 (4.03), 192 (3.98) \text{ nm}$

[a] Photochemische Valenzisomerisierung zu **8**. [b] Bildung eines Valenzisomer-Gleichgewichtes zwischen **8** und **9**.

Im 70 eV-Massenspektrum (*m/z*, rel. Int.) sind neben dem Signal für das Molekül-Ion **M**[⊕] (170, 10%) auch intensive Signale der Fragment-Ionen [$M - \text{N}_2$][⊕] (142, 100) und [$M - \text{N}_2 - \text{CO}$][⊕] (114, 14) enthalten.

Das UV/VIS-Spektrum von **9** in *n*-Heptan zeigt einen ähnlichen Habitus wie das des in Lösung nachgewiesenen Benzo[1,2,3]oxadiazol **6**^[4]. Die Bandenlagen sind erwartungsgemäß langwellig verschoben. Im polaren Methanol ändert sich das Spektrum signifikant, was wir analog zu den Verhältnissen im System **5** ↔ **6**^[4] mit der teilweisen Ringöffnung zu **8** erklären. Die Absorption im Sichtbaren ($\lambda_{\max} = 547 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 1200$) bleibt im Gegensatz zu den kurzwelligeren Absorptionen bei der Rückkehr zum unpolaren *n*-Heptan bestehen und beruht daher wahrscheinlich auf einem Sekundärprodukt des ringgeöffneten *o*-Chinondiazids **8**.

Die Photolyse^[9] einer 4.7×10^{-3} molaren Lösung von **9** in Methanol liefert als Hauptprodukt 2-Indencarbonsäuremethylester **13** (59% Ausbeute)^[10]. Wie von den UV/VIS-Spektren nahegelegt wird, bildet sich in Methanol ein Valenzisomer-Gleichgewicht mit **8**. Außerdem kann, wie bereits erwähnt, **8** photochemisch aus **9** entstehen. Wir nehmen daher an, daß die beobachtete Denitrogenierung und Ringverengung als übliche Wolff-Umlagerung^[11] eines *o*-Chinondiazids verläuft und zunächst das Keten **11** sowie der Ester **12**^[12] gebildet werden.



Arbeitsvorschrift

9: Eine Lösung von 100 mg (0.388 mmol) **7** in ca. 80 mL Methanol wird bei ca. 20°C auf ca. 3 mL eingeeignet und anschließend auf eine gekühlte Säule (ca.

10°C), gefüllt mit 100 g basischem Al₂O₃ (Woelm B, Aktivitätsstufe 1), aufgetragen und sofort eluiert (Laufmittel Petrolether/Ethylacetat 1:1). Nach Einengen des Eluats erhält man 74 mg Rohprodukt, welches, in wenig wasserfreiem Dichlormethan gelöst, in eine Sublimationsapparatur überführt wird. Anschließend wird unter Lichtausschluß (Badtemperatur ca. 10°C, Kühlflingertemperatur -70°C, 0.01 Torr) sublimiert. Ausbeute: 14.3 mg (22%). Beim Aufbewahren im Dunkeln bei -20°C kann spektroskopisch nach zwei Tagen keine Veränderung festgestellt werden. Bei 20°C verfärbt sich **9** allmählich braun, ab 77°C zersetzt es sich explosionsartig.

Eingegangen am 11. Dezember 1990 [Z 4319]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

7, 136445-42-6; **9**, 70304-47-1; **13**, 17332-04-6.

- [1] Für einen kurzen historischen Überblick zu diesem reizvollen Konstitutionsproblem siehe L. C. Behr in R. H. Wiley (Hrsg.): *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 17*, Interscience Publishers, New York 1962, S. 235.
- [2] M. Regitz, *Diazoalkane*, Thieme, Stuttgart 1977.
- [3] R. Schulz, A. Schweig, *Angew. Chem. 91* (1979) 737; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18* (1979) 692.
- [4] R. Schulz, A. Schweig, *Angew. Chem. 96* (1984) 494; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23* (1984) 509.
- [5] Die Valenzisomerisierung **5** → **6** kann als pericyclische 1,5-Elektronen-cyclisierung aufgefaßt werden: R. Huisgen, *Angew. Chem. 92* (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19* (1980) 947.
- [6] Darstellung durch Diazotierung von 3-Amino-2-hydroxynaphthalin analog zu M. P. Doyle, W. J. Bryker, *J. Org. Chem. 44* (1979) 1572. Umkristallisieren aus Aceton/*n*-Pentan (2:1). Ausbeute 82%; **7**, Fp = 143–144°C (Zers.); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2244 \text{ cm}^{-1}$ (C=N=N).
- [7] Einige α -Carbonyldiazirine sind durch photochemische Valenzisomerisierung von α -Diazocarbonsäureamiden erhältlich: R. A. Franich, G. Lowe, J. Parker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1972, 2034; E. Voigt, H. Meier, *Angew. Chem. 87* (1975) 109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14* (1975) 103.
- [8] Vgl. beispielsweise R. Radeglia, J. Egler, A. Hauser, S. Simova, J. Schraml, *Z. Chem. 24* (1984) 259.
- [9] Hanovia 450 W-Mitteldrucklampe, Pyrex-Filter.
- [10] Identifiziert durch Vergleich mit authentischem **13** (Fp = 80°C): J. Vebrel, R. Carrié, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1982 116; ^{13}C -NMR: B. Eliasson, U. Edlund, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1981 403.
- [11] H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem. 87* (1975) 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14* (1975) 32.
- [12] Sowohl das Keten **11** wie auch der Ester **12** weisen eine interessante *o*-Chinonbismethid-Struktur auf. Eine Matrix-Isolierung sowie Afsangsexperimente sind geplant.

$[\text{FCNF}]^+ [\text{AsF}_6]^-$, ein Salz des linearen 22-Valenzelektronen-Kations $[\text{FCNF}]^+$ **

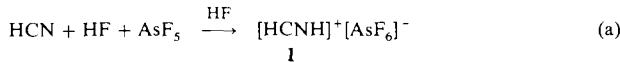
Von Inis C. Tornieporth-Oetting, Petra Gowik und Thomas M. Klapötke *

Neue und sehr einfache anorganische Kationen können immer noch gefunden werden^[1, 2]. Kürzlich berichteten Pyykkö und Runeberg^[3] über eine ab-initio-Studie des bislang unbekannten 22-Valenzelektronen-Kations $[\text{FCNF}]^+$ und sagten für dieses eine lineare Anordnung der Atome voraus. Dies regte uns zur Synthese eines $[\text{FCNF}]^+$ -Salzes an. Wir gingen

[*] Priv.-Doz. Dr. T. M. Klapötke, Dipl.-Chem. I. C. Tornieporth-Oetting, Dr. P. Gowik
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KL-636/2-1), dem Fonds der Chemischen Industrie, der Solvay Fluor und Derivate GmbH und dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekulärer Verbindungen“ gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. P. Pyykkö für initierende Hinweise [3] und Herrn Prof. Dr. H. Bürger für die Zusendung eines Preprints [18]. Herrn Prof. Dr. H. Willner und Herrn Dipl.-Chem. J. Schaebs danken wir für die Ermöglichung und Durchführung einer ^{19}F -NMR-Messung und Herrn Prof. Dr. O. Glemser für eine Spende von ClF₃.

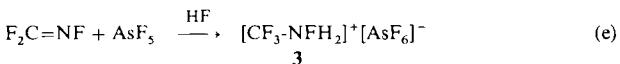
dabei von $[HCNH]^+[AsF_6]^-$ **1** aus, dessen Darstellung gemäß Gleichung (a) erfolgte^[4]. Das $[HCNH]^+$ -Kation schien als Edukt geeignet^[5], da erstens **1** mit KrF_2 im Verhältnis 1:1 unter HF-Eliminierung zu $[HCNKrF]^+[AsF_6]^-$ reagiert^[4] und zweitens auf der Basis eines einfachen Born-Haber-Cyclus abgeschätzt werden konnte, daß eine Reaktion entsprechend Gleichung (b) thermodynamisch erlaubt sein sollte ($\Delta H_{298}^0(b) = -815 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[6].



Durch die Umsetzung von **1** mit elementarem Fluor im Überschuß in wasserfreiem Fluorwasserstoff konnte $[\text{FCNF}]^+[\text{AsF}_6]^-$ **2** gemäß Gleichung (c) dargestellt und schwingungs- (IR, Raman^[10]) sowie ^{19}F -NMR-spektroskopisch^[11] identifiziert werden.



2 ist bei -196°C stabil und bei -78°C gut handhabbar, zerstetzt sich in Substanz jedoch bereits unterhalb von Raumtemperatur rasch irreversibel unter AsF_5 -Abspaltung (IR) zu einem gelben Öl^[12]. In HF-Lösung treten nach Erwärmung auf $+10^\circ\text{C}$ im ^{19}F -NMR-Spektrum zwei weitere Multiplets im ungefährlichen Intensitätsverhältnis von 3:1 bei $\delta = -74$ und -90 auf, die dem Salz $[\text{CF}_3\text{NFH}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ **3** zugeordnet werden können (vgl. Darstellung von **3** in HF aus CF_2NF und AsF_5 ^[13], ^{19}F -NMR: $\delta = -74.5$ (d), -92.2 (q)^[13]). Die Bildung von **3** als Zersetzungspunkt in Lösung stimmt sowohl mit der AsF_5 -Abspaltung aus **2** in Substanz als auch mit der Tatsache überein, daß CF_2NF mit AsF_5 nicht zu **2** reagiert, sondern in Abwesenheit von HF lediglich ein loses Addukt bildet^[13] und kann entsprechend den Gleichungen (d) und (e) formuliert werden.



Das Schwingungsspektrum des $[\text{FCNF}]^+$ -Kations wurde auf dem HF/6-31 G*-Niveau berechnet^[3]; ein Vergleich der

Tabelle 1. Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen (relative Intensitäten in Klammern) des $[\text{FCNF}]^+$ -Kations in **2** und zum Vergleich von FCCF [18].

Raman [a]	IR [a]	ber. [b]	skaliert [c]	FCCF [d]	Zuordnung
2587 (10)		3017	2565	2450	$\nu_1 (\sigma)$
	1378 m-s	1544	1312	1349	$\nu_3 (\sigma)$
729 (8)		911	774	794	$\nu_2 (\sigma)$
456 (3)		537	457	258	$\nu_4 (\pi)$
243 (1)		270	230	282	$\nu_5 (\pi)$

[a] Lit. [10]. [b] HF/6-31 G*, Lit. [1]. [c] Skalierung: 0.85. Lit. [14–16].
[d] Lit. [18].

berechneten, skalierten^[14–16] und experimentellen Daten findet sich in Tabelle 1. Durch die hinreichend gute Überein-

stimmung der berechneten und experimentellen Daten sowie durch einen Vergleich mit dem Schwingungsspektrum des erst kürzlich dargestellten, isoelektronischen Difluoracetylen^[17, 18] und dem des $[\text{N}_2\text{F}]^+$ -Kations^[19], kann geschlossen werden, daß das 22-Valenzelektronen-Kation $[\text{FCNF}]^+$ in **2**, wie vorhergesagt, linear ist, wobei die elektronegativen F-Atome erwartungsgemäß die Enden der heteronuclearen Spezies bilden.

Das Auftreten von zwei nahezu intensitätsgleichen Signalen im ^{19}F -NMR-Spektrum von **2**^[11], die dem Kation zugeordnet werden können, belegt darüber hinaus die lineare $C_{\infty v}$ -Struktur des $[\text{FCNF}]^+$ -Kations und schließt in Übereinstimmung mit den IR- und Raman-Daten die ebenfalls denkbare C_{2v} -Struktur $[\text{F}_2\text{CN}]^+$ aus. Die Signale bei $\delta = -99$ und -105 sind gegenüber FCN ($\delta = -157$)^[20] erwartungsgemäß deutlich tieffeldverschoben und stimmen gut mit dem für das $[\text{N}_2\text{F}]^+$ -Kation berichteten Wert ($\delta = -102$)^[20] überein. Aufgrund der erwartungsgemäß sehr ähnlichen Resonanzfrequenz der N-F- und C-F-Fluor-Atome im Kation von **2** (vgl. FN=CF_2 : $\delta(\text{NF}) = -67$; $\delta(\text{CF}_2) = -60$)^[20] und der nicht aufgelösten Kopplungen sollte allerdings eine weitergehende Zuordnung nicht gegeben werden.

Experimentelles

2: Auf eine gefrorene Lösung von 0.41 g (1.90 mmol) **1** in 5 mL wasserfreiem HF (getrocknet über BiF_3) werden in einem 15 mL-Kel-F-Reaktionsgefäß (passiviert mit ClF_3) bei -196°C 5.69 mmol (0.22 g) F_2 kondensiert. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren innerhalb von 12 h auf 0°C erwärmt. Nach Abkühlen auf -50°C werden alle flüchtigen Komponenten (überschüssiges Fluor, HF) im Vakuum entfernt und **2** als weißer Feststoff isoliert und bei -196°C gelagert. Ausbeute ca. 0.27 g (56%).

Achtung: F_2 , AsF_5 , ClF_3 und N-F-Verbindungen sind starke Oxidations- und Fluorierungsmitte; HF ist stark ätzend. N-F-Verbindungen sind potentielle Explosivstoffe und empfindlich gegenüber Phasenübergängen und Temperaturschwankungen [21]. In einem anderen Versuch zur Darstellung von **2** bestrahlt wir (UV, 1 h, 254 nm, 900 W) eine Mischung aus F_2 , $(\text{CN})_2$ und AsF_5 bei -196°C ; die Probe explodierte beim Erwärmen auf -85°C .

Eingegangen am 17. Juni 1991 [Z 4717]

CAS-Registry-Nummern:

1, 42039-53-2; **2**, 136750-67-9; **3**, 92745-54-5.

- [1] I. Tornieporth-Oetting, T. Klapötke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 132.
- [2] I. Tornieporth-Oetting, T. Klapötke, *Angew. Chem. 101* (1989) 1742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1671.
- [3] P. Pyykö, N. Runeberg, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, im Druck.
- [4] G. J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 863.
- [5] Als Hauptprodukte zu Versuchen der Direktfluorierung von HCN mit F₂ oder ClF₃ konnten lediglich $(\text{CN})_2$ bzw. ClCN isoliert werden.
- [6] $\Delta H_{298}^0(\text{HCN}^+ + \text{H} \rightarrow \text{HCN}^+)$ gleichgesetzt mit $\Delta H_{298}^0(\text{NH}_3^+ + \text{H} \rightarrow \text{NH}_4^+) = -391 \text{ kJ mol}^{-1}$ [7]; $\Delta H_{298}^0(\text{FCN}^+ + \text{F} \rightarrow \text{FCNF}^+)$ entspricht – FPDE [23] gleichgesetzt mit $\Delta H_{298}^0(\text{NF}_3^+ + \text{F} \rightarrow \text{NF}_4^+) = -418 \text{ kJ mol}^{-1}$ [7]; Ionisierungsenergien: HCN = 1312 kJ mol⁻¹ [4], FCN = 1284 kJ mol⁻¹ [9]; Bindungsenergien: C-H (HCN) = 524 kJ mol⁻¹ [22a], F-F = 158 kJ mol⁻¹ [8], C-F (FCN) = 464 kJ mol⁻¹ [22b], H-F = 568 kJ mol⁻¹ [8].
- [7] R. Bougon, T. Bui Huy, J. Burgess, K. O. Christe, R. D. Peacock, *J. Fluorine Chem.* 19 (1982) 263.
- [8] D. A. Johnson: *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge 1982, Anhang.
- [9] V. H. Dibeler, S. K. Liston, *J. Chem. Phys.* 47 (1964) 4548.
- [10] **2**: Raman (–20°C, 647.09 nm, 40 mW, rel. Int. in Klammern): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 243 (1) ν_5 -FCNF⁺, 370 (4) ν_5 -AsF₆⁻, 456 (3) ν_4 -FCNF⁺, 518 (2), 574 (2) ν_2 -AsF₆⁻, 684 (7) ν_1 -AsF₆⁻, 729 (8) ν_2 -FCNF⁺, 2587 (10) ν_1 -FCNF⁺, IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 390 s (ν_4 -AsF₆⁻), 700 s (ν_3 -AsF₆⁻), 1378 m-s (ν_5 -FCNF⁺), 1460 s br.
- [11] **2**: ^{19}F -NMR (HF, –10°C, 188.31 MHz, gegen CFCl_3): $\delta = 0.04$ (CFCl_3), –62 bis –68 (s, br; AsF₆⁻), –98.8 (s, FCNF⁺), –105.0 (s, FCNF⁺), –196.6 (HF).
- [12] AsF₅-Nachweis durch Gas-IR. Da **2** keine Protonen enthält und auch nicht durch **1** verunreinigt ist (Abwesenheit der ν -CN-Bande von **1** bei 2116 cm⁻¹ [4] im Raman-Spektrum von **2**), greifen weder **2** noch dessen Zersetzungspunkte Glas an.

- [13] D. D. DesMarteau, W. Y. Lam, B. A. O'Brien, A. Shi-Ching Chang. *J. Fluorine Chem.* 25 (1984) 387.
[14] J. C. Brahms, W. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8940.
[15] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986.
[16] D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 970.
[17] H. Bürger, S. Sommer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 456.
[18] H. Bürger, W. Schneider, S. Sommer, W. Thiel, H. Willner, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
[19] K. O. Christe, R. D. Wilson, W. W. Wilson, R. Bau, S. Sukumar, D. D. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3795.
[20] C. H. Dungan, J. R. Van Wazer: *Compilation of Reported ¹⁹F NMR Chemical Shifts*, Wiley, New York 1970.
[21] W. C. Firth, Jr., *J. Org. Chem.* 33 (1968) 3489.
[22] a) D. Koschel in *Gmelin: Handbuch der Anorganischen Chemie, Kohlenstoff Teil D 1, 8. Aufl.*, Springer, Berlin 1971, S. 175; b) D. Koschel in *Gmelin: Handbuch der Anorganischen Chemie, Kohlenstoff Teil D 3*, Springer, Berlin 1976, S. 179.
[23] FDPE = Fluor Plus Detachment Energy. Siehe K. O. Christe, D. A. Dixon, *J. Fluorine Chem.* 54 (1991) 2.

Gezielte Synthese von Peptiden aus α -Aminosäureestern an Metallzentren **

Von Wolfgang Beck * und Roland Krämer

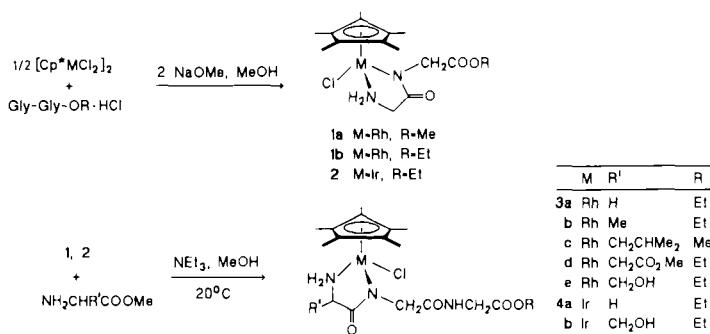
Professor Viktor Gutmann zum 70. Geburtstag gewidmet

Die erste gezielte Synthese von Peptiden aus nicht aktivierten α -Aminosäureestern an einem Metallzentrum gelang mit Cobalt(III)-Aminkomplexen^[1]. Das Cobaltatom wirkt dabei als Aminoschutzgruppe und aktiviert gleichzeitig die Carboxygruppe^[1]. Der präparative Aufwand für die Darstellung von Oligopeptiden ist jedoch relativ hoch, da das Peptid vom Metall abgespalten und isoliert werden muß, bevor es mit einem weiteren α -Aminosäureester-Cobaltkomplex umgesetzt werden kann^[2].

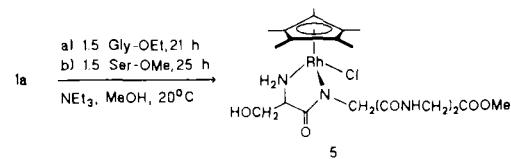
Mehrere Metallsalze, insbesondere von Kupfer(II), katalysieren die Bildung von Peptiden (bis zu Tetrapeptiden) aus α -Aminosäureestern^[3]. Dabei können unterschiedliche α -Aminosäureester nicht in einer definierten Sequenz verknüpft werden; statt dessen entstehen Gemische der entsprechenden Peptide^[3, 4]. Ein interessantes Modell für die präbiotische Entstehung von Peptiden ist die vor kurzem beschriebene Cu^{II}-katalysierte Peptidsynthese aus α -Aminosäuren in wäßriger NaCl-Lösung^[5].

Wir fanden nun einen Weg, Metall-koordinierte Peptidester gezielt am Aminoende zu verlängern. Im Zuge unserer Arbeiten über chirale metallorganische Verbindungen mit α -Aminosäuren^[6] erhielten wir die Diglycinester-Komplexe **1** und **2** mit deprotoniertem Amid-N-Atom.

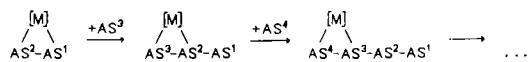
Diese Chelatkomplexe reagieren mit α -Aminosäureestern wie Gly-OEt, L-Ala-OMe, L-Leu-OMe, L-Asp-(OMe)₂ oder L-Ser-OMe in Gegenwart von Triethylamin bei 20 °C zu den entsprechenden Tripeptidester-Komplexen **3** bzw. **4** in Ausbeuten von 70–90% (kristalline Produkte)^[7]. **3b** wurde auch in einer Eintopfreaktion aus $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), Gly-Gly-OEt · HCl und Ala-OMe mit Na_2CO_3 als Base hergestellt (80% Ausbeute). Aus den Komplexen **3b**, **c** (siehe *Experimentelles*) lassen sich mit 0.2 N methanolischer



HCl-Lösung die Tripeptidester L-Ala-Gly-Gly-OEt · HCl bzw. L-Leu-Gly-Gly-OMe · HCl unter Rückbildung von $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ abspalten und isolieren. Die Tripeptide in **3b**, **c** bilden sich nahezu racemisierungsfrei. Zum Vergleich wurde **3a**, das sich unter den zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen nicht rein isolieren läßt, direkt aus Gly-Gly-Gly-OEt und $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ synthetisiert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert^[8]. Der Tetrapeptidester-Komplex **5** entsteht über einen Triglycinmethylester-Komplex als Zwischenstufe, wenn zu **1a** nacheinander Gly-OEt und Ser-OMe zugesetzt werden.



Als Nebenprodukte entstehen noch zu ca. 15% weitere Peptidester-Komplexe. Unabhängig davon wurde **5** auch aus $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Rh}(\text{Gly-Gly-Gly-OMe} - \text{H}^+)]$ und Ser-OMe in Gegenwart von NEt₃ erhalten und dessen Struktur röntgenographisch bestimmt^[9]. Gemäß dem in Schema 1 dargestellten Prinzip sollten sich noch längere Peptidketten in einem Eintopfverfahren am Komplex aufbauen lassen.



Schema 1. AS = α -Aminosäurebaustein; AS¹ = C-terminale Aminosäure; [M] = Metallkomplexfragment.

Für den Mechanismus der Peptidbildung ist eine Templat-Reaktion plausibel. Die Synthese des Tripeptids am Metallzentrum erfordert Komplexe mit drei zugänglichen, hier facial angeordneten Koordinationsstellen. Der entscheidende Schritt ist ein – auch von Yamada et al. für die Peptidbildung an Cu^{II} vorgeschlagener^[3c] – nucleophiler Angriff des koordinierten Amino-Anions in **B** auf die Carbonylgruppe des N-koordinierten Aminosäureesters. Die Base fungiert nur als Katalysator. Die Zwischenstufe **C** (M = Rh, R = Et, R' = CH₂CO₂Me) konnte durch Reaktion von **1b** mit Asparaginsäuredimethylester und Natriummethanolat anstelle von NEt₃ gefaßt werden. Der Komplex $[\text{Cp}^*\text{Rh}\{\text{L-Asp}(\beta\text{-OMe})\text{-Gly-Gly-OEt} - 2\text{H}^+\}]$ **6** wurde durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert^[10] und enthält mit einem pyramidal umgebenen Brückenkopf-Peptid-N-Atom (Winkelsumme am N-Atom: 346.1°) ein ungewöhnliches Strukturelement^[11].

Besonders interessant erscheint die Frage, ob optisch aktive Dipeptidester-Komplexe ein Enantiomer eines α -Aminosäure-

[*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. R. Krämer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

[**] Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, 62. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Professor Dr. E. Wünsch, Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried, danken wir herzlich für Aminosäureanalysen und für wertvolle, ermutigende Diskussionen. – 61. Mitteilung: [16].