

Von den Modell-Verbindungen (7a), (7b), (7c) und (7d)^[6], die leicht durch Bestrahlung der entsprechenden dimeren Dienone erhältlich sind^[8, 9], konnte (7b) innerhalb von 5 min quantitativ in (6b) rücküberführt werden^[10], während (7d) erst nach 30 min Stehen in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ zu 80% in (6d) überging. Weder (7a) noch (7c) ergaben selbst bei 17-stündigem Kochen unter Rückfluß die Ringöffnungsprodukte (6a) bzw. (6c). Offenbar wird die Leichtigkeit dieser Ringöffnungsreaktionen von den Stabilisierungsmöglichkeiten eines Carbenium-Ions an C-4' bestimmt. Überdies beschleunigt ein Substituent an C-6 in (7) die Reaktion, wahrscheinlich weil sich die Alkylgruppen an C-4' und C-6 abstoßen. Diese qualitativen Ergebnisse werden zur Zeit durch kinetische Messungen genauer fundiert.

Die Bestrahlung der Enone (3b), (3c) und (3e) führte zurück zu den Photodimeren (4b), (4c) bzw. (4e) in Ausbeuten von 87%, 84% bzw. 77%. Schließlich ergab die Pyrolyse von (3b) in Gegenwart eines zehnfachen Überschusses von N-Äthylmaleinimid das schon erwähnte Addukt (5b) in 13% Ausbeute – ein Befund, der erneut auf die Bedeutung des 2,4-Cyclohexadienons (2b) als labilem Zwischenprodukt hinweist.

Eingegangen am 23. August 1972 [Z 734]

[1] T. Iwakuma, H. Nakai, O. Yonemitsu, D. S. Jones, I. L. Karle u. B. Witkop, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5136 (1972); IV. IUPAC-Symposium on Photochemistry, Baden-Baden, Juli 1972, Abstracts S. 212.

[2] H. Hart, P. M. Collins u. A. J. Waring, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1005 (1966); J. D. Hobson, M. M. Al Holly u. J. R. Malpass, Chem. Commun. 1968, 764.

[3] D. H. R. Barton u. G. Quinkert, J. Chem. Soc. 1960, 1; O. L. Chapman u. J. D. Lassila, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2449 (1968); J. Griffiths u. H. Hart, ibid., 90, 3297 (1968).

[4] S. Naruto, O. Yonemitsu, N. Kanamaru u. K. Kimura, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4053 (1971).

[5] A. J. Waring, Advan. Alicycl. Chem. 1, 226 (1966).

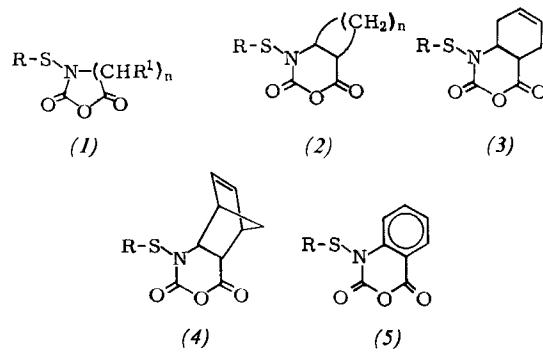
[6] H.-D. Becker, IV. IUPAC-Symposium on Photochemistry, Baden-Baden, Juli 1972, Abstracts S. 3.

[7] Bei 35°C erfolgt eine Aufspaltung der Signale der beiden olefinischen Protonen in je zwei Banden (4.94 und 5.20; 5.84 und 6.10), wahrscheinlich weil in achtgliedrigen Lactamringen das Umklappen der Konformationen gehindert ist; siehe K. Hemmi, H. Nakai, S. Naruto u. O. Yonemitsu, J. Chem. Soc. Perkin II, im Druck.

[8] E. Adler, T. Dahmen u. G. Westin, Acta Chem. Scand. 14, 1580 (1960).

[9] E. Adler, L. Junghahn, U. Lindberg, B. Berggren u. G. Westin, Acta Chem. Scand. 14, 1261 (1960).

[10] Die mit Perchlorsäure katalysierte Acetylierung von (7b) ergab das Diacetat von (6b).



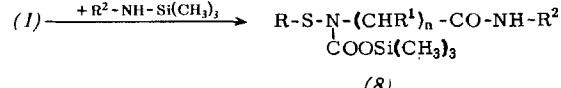
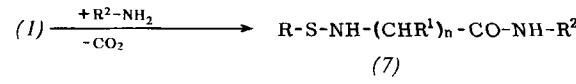
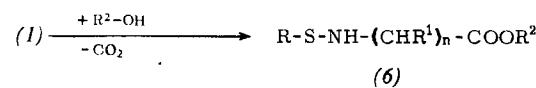
R = o-NO₂-C₆H₄, n = 1, 2

Tabelle 1. Eigenschaften der N-Sulfenyl-aminoäure-N-carbonsäure-anhydride (1)–(5) [a]. R = o-Nitrophenyl.

Verb.	n	R ¹	Ausb. [%]	Fp [°C]
(1a)	1	H	92	168–170
(1b) (D, L)	1	CH(CH ₃) ₂	88	125–127
(1c) (L)	1	CH ₂ —C ₆ H ₅	93	151–153
(1d)	2	H	72	130–132
(2a)	1		85	142–145
(2b)	2		95	126–128
(3)			92	188–191
(4)			94	142–144
(5)			86	231–233

[a] Die C-, H- und N-Analysenwerte stimmen mit den berechneten Werten überein ($\pm 0.3\%$).

Die NPS-NCAs (1)–(5) (Tabelle 1) sind im Gegensatz zu den unsubstituierten NCAs nicht polymerisierbar und daher wesentlich lagerbeständiger, doch decarboxylieren sie in der Schmelze mehr oder minder schnell. Die elektro-



N-Sulfenyl-aminoäure-N-carbonsäureanhydride

Von Hans R. Kricheldorf^[*]

Während die Acylierung von Aminoäure-N-carbonsäure-anhydriden (NCAs) mit Carbonsäure-, Sulfonsäure- und Phosphorsäure-chloriden nicht gelingt und die Silylierung zur Umlagerung des Anhydridringes führt^[1–3], lassen sich α - wie β -Aminoäure-NCAs mit reaktiven Sulfenylchloriden schnell und quantitativ acylieren. Besonderes Interesse beanspruchen hierbei die o-Nitrophenylsulfenyl-(NPS-)Derivate, weil sich die o-Nitrophenylsulfenylgruppe schonend abspalten lässt^[4–6].

[*] Dr. H. R. Kricheldorf
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

phile Reaktivität der Carbonylgruppen entspricht derjenigen der Grundkörper. So werden mit Alkoholen NPS-Aminoäureester (6), mit Aminen NPS-Aminoäureamide (7) und mit N-silylierten Aminen die Carbamidsäuresilylester (8) gebildet. NPS-NCAs eignen sich daher für die Peptidsynthese, wobei die racemisierungsfreie Herstellung, die Reaktivität und die gute Kristallinität dieser aktivierten Aminoäurederivate von Vorteil sind.

Die IR-Spektren aller NPS-NCAs (KBr) zeigen eine meist kurze, breite Bande bei 2.8–2.9 μm (3440 – 3540 cm^{-1}) sowie zwei Carbonylbanden, die im Falle (1), $n=1$, bei 5.40 μm (1850 cm^{-1}) und 5.60 μm (1785 cm^{-1}), im Falle (1), $n=2$, bei 5.48 μm (1825 cm^{-1}) und 5.70 μm (1755 cm^{-1}), im Falle (2)–(4) bei 5.55 μm (1800 cm^{-1}) und 5.70 μm (1755 cm^{-1}) und im Falle (5) bei 5.63 μm (1780 cm^{-1}) und 5.75 μm (1740 cm^{-1}) liegen.

NPS-L-Phenylalanin-NCA (Ic)

0.1 mol L-Phenylalanin-NCA und 0.1 mol *o*-Nitrophenylsulfenylchlorid werden in 300 ml trockenem Essigester oder THF gelöst und unter Eiskühlung 0.1 mol Triäthylamin oder *N*-Methylmorpholin zugetropft. Nach 30 min wird die Lösung filtriert und das Filtrat im Vakuum weitgehend eingeengt. Durch Zutropfen von Tetrachlorkohlenstoff/Petroläther unter Eiskühlung werden 32 g (93%) kristallines (*1c*) erhalten.

NPS-D,L-Valinamid

Die Lösung von 0.025 mol NPS-D,L-Valin-NCA (*1b*) in 100 ml trockenem Essigester wird mit der Lösung von ca. 0.03 mol NH₃ in 50 ml THF 5 min bei +25°C gerührt und danach 5 min zum Sieden erhitzt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit 5-proz. Citronensäurelösung ausgeschüttelt und die abgetrennte, getrocknete organische Phase eingedunstet, wobei 6.2 g (92%) kristallines Produkt vom Fp = 166–168°C erhalten werden.

NPS-L-Phenylalanylglycin

Die Lösung von 0.025 mol NPS-L-Phenylalanin-NCA (*1c*) in 150 ml trockenem Essigester wird mit der Lösung von 0.025 mol *N*-Trimethylsilyl-glycintrimethylsilylester in 80 ml trockenem Dioxan vermischt und das Gemisch 2 min zum Sieden erhitzt; Anschließend wird die Reaktionslösung mit konz. Ammoniumsulfatlösung geschüttelt (CO_2 -Entwicklung); durch Einengen und Kühlen der getrockneten organischen Phase scheiden sich 8.8 g (94 %) kristallines Produkt ab; $\text{Fp} = 185\text{--}187^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = 30.5^\circ \pm 0.5$ ($\text{Fp} = 188$ bis 190°C ^[4], $[\alpha]_D^{20} = 32^\circ$ ^[4]).

Eingegangen am 4. Oktober 1972 [Z 737]

- [1] G. Greber u. H. R. Kricheldorf, Angew. Chem. 80, 1029 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 942 (1968).
 - [2] H. R. Kricheldorf u. G. Greber, Chem. Ber. 104, 3131 (1971).
 - [3] H. R. Kricheldorf, Chem. Ber. 104, 3146 (1971).
 - [4] L. Zervas, D. Borovas u. E. Gazis, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3660 (1963).
 - [5] W. Kessler u. B. Iselin, Helv. Chim. Acta 49, 1330 (1966).
 - [6] E. Wünsch u. R. Spangenberg, Chem. Ber. 105, 740 (1972).

Reaktionen von Carbonylmetallhydriden mit Aziridin und Propylensulfid^[1]

Von Wolfgang Beck, Wolfgang Danzer und Roland Höser^[a]
 Die Umsetzung von Hydridotetracarbonylkobalt mit
 Äthylenoxid führt zu β -Hydroxyäthyl- oder β -Hydroxy-

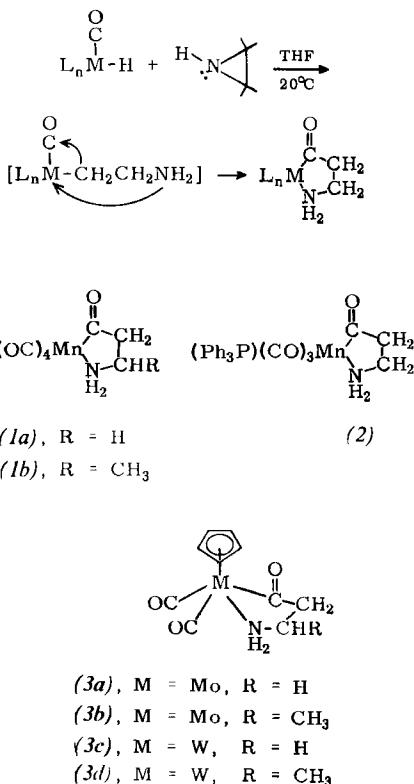
Tabelle 1. IR-Absorptionen (cm^{-1}) von Aminopropionyl-Chelatkomplexen.

	v(M)–C≡O [a]	vNH ₂ [b]	v>C=O, δNH ₂ [b]
(1a)	2067m, 1980Sch, 1964st, 1945st	3310m, 3250m	1622m, 1577m
(2)	2008m, 1915st, 1900Sch	3300s, 3260s	1622m, 1596m
(3a)	1935st, 1847st	3312m, 3240m	1598m, 1545m
(3c)	1938st, 1847st	3295m, 3215m	1600m, 1532m

[a] Lösung in CH_2Cl_2 ; [b] fest in KBr.

[*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. W. Danzer und
Dipl.-Chem. R. Höfer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

propionyltetracarbonylkobalt^[2]. Mit Aziridin reagieren die Carbonylhydride $\text{HMn}(\text{CO})_5$, $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ und $\text{HM}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W) unter Bildung von β -Aminopropionyl-Chelatkomplexen^[3] nach



Diese Reaktionen lassen sich formal als 1,3-Insertion von Aziridin in die Metall-H-Bindung auffassen, wobei man annehmen kann, daß unter Protonierung des Stickstoffs und Ringöffnung ein β -Aminoalkylkomplex entsteht. Zusätzlich erfolgt Wanderung der Alkylgruppe an den CO-Liganden und Bindung der Aminogruppe an das Metall.

Die Struktur von (1), (2) und (3) als β -Aminoacyl-Chelatkomplexe ergibt sich aus den IR-Spektren (Tabelle 1). Die Komplexe (3) zeigen wie erwartet zwei $\nu(M)-C\equiv O$ -Banden; im IR-Spektrum von (1a) und (1b) treten die für oktaedrische *cis*-M(CO)₄L₂-Komplexe zufordernden vier νCO -Schwingungen auf. Für (2) sind drei Stereoisomere möglich (davon ist ein Isomeres disymmetrisch), die sich aufgrund des IR-Spektrums nicht eindeutig unterscheiden lassen. Die Amino- und die Keto-

Gruppen werden durch die Absorptionen bei 3300 cm^{-1} ($\nu_{as}\text{NH}_2$ und $\nu_s\text{NH}_2$) und 1600 cm^{-1} ($\nu>\text{C=O}$ und δNH_2) ausgewiesen. Komplexe des gleichen Typs wurden auf anderem