

### NPS-L-Phenylalanin-NCA (1c)

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 eingedunstet. Durch Zutropfen von Tetrachlorkohlensstoff/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 NH<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>-Entwicklung); durch Einengen und Kühlen der getrockneten organischen Phase scheiden sich 8.8 g (94%) kristallines Produkt ab; Fp=185–187°C,  $[\alpha]_D^{20} = 30.5^\circ \pm 0.5$  (Fp=188 bis 190°C<sup>[4]</sup>,  $[\alpha]_D^{20} = 32^\circ$ <sup>[4]</sup>).

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).

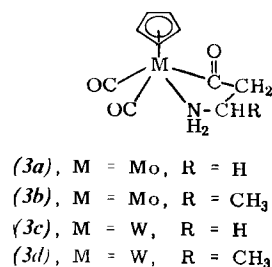
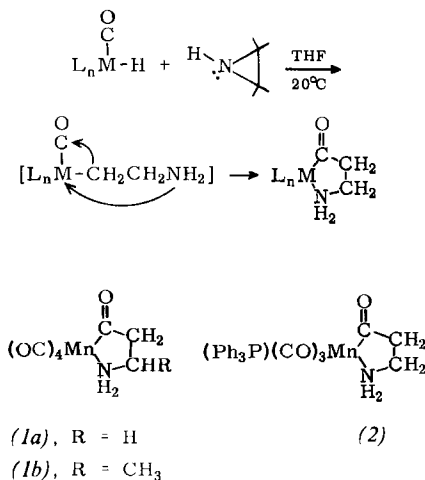
[6] E. Wünsch u. R. Spangenberg, *Chem. Ber.* 105, 740 (1972).

## Reaktionen von Carbonylmetallhydriden mit Aziridin und Propylensulfid<sup>[1]</sup>

Von Wolfgang Beck, Wolfgang Danzer und Roland Höfer<sup>[\*]</sup>

Die Umsetzung von Hydridotetracarbonylkobalt mit Äthylenoxid führt zu β-Hydroxyäthyl- oder β-Hydroxy-

propionyltetracarbonylkobalt<sup>[2]</sup>. Mit Aziridin reagieren die Carbonylhydride HMn(CO)<sub>5</sub>, HMn(CO)<sub>4</sub>PPh<sub>3</sub> und HM(CO)<sub>3</sub>(π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (M=Mo, W) unter Bildung von β-Aminopropionyl-Chelatkomplexen<sup>[3]</sup> 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 ν(M)—C≡O-Banden; im IR-Spektrum von (1a) und (1b) treten die für oktaedrische cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub>-Komplexe zu fordernden vier νCO-Schwingungen auf. Für (2) sind drei Stereoisomere möglich (davon ist ein Isomeres dissymmetrisch), die sich aufgrund des IR-Spektrums nicht eindeutig unterscheiden lassen. Die Amino- und die Keto-

Tabelle 1. IR-Absorptionen (cm<sup>-1</sup>) von Aminopropionyl-Chelatkomplexen.

	ν(M)—C≡O [a]	νNH <sub>2</sub> [b]	ν>C=O, δNH <sub>2</sub> [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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; [b] fest in KBr.

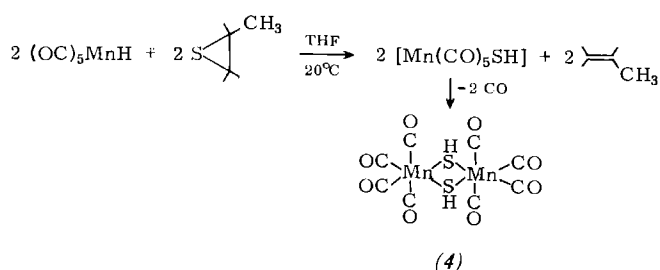
[\*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. W. Danzer und Dipl.-Chem. R. Höfer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1

Gruppen werden durch die Absorptionen bei 3300 (ν<sub>as</sub>NH<sub>2</sub> und ν<sub>s</sub>NH<sub>2</sub>) und 1600 cm<sup>-1</sup> (ν>C=O und δNH<sub>2</sub>) ausgewiesen. Komplexe des gleichen Typs wurden auf anderem

Weg von King et al.<sup>[4]</sup> aus 2-Chloräthyltrimethylamin und Carbonylmetallaten erhalten.

Besondere Beachtung verdienen die Verbindungen (3), die durch den Aminoacyl-Liganden dissymmetrisch sind. In (3b) und (3d) besitzt der Aminoacyl-Ligand am C-Atom zusätzlich ein chirales Zentrum, so daß zwei Diastereomerenpaare entstehen könnten. Das Auftreten nur eines Dubletts für die Methylprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (3b) und (3d) weist darauf hin, daß sich nur ein Enantiomerenpaar (Dd, Ll) bildet. Optisch aktive Verbindungen des Typs  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{L-L}')$  mit anderen Chelat-Liganden konnten kürzlich von Brunner et al. in die optischen Antipoden getrennt werden<sup>[5]</sup>.

Propylensulfid setzt sich mit Hydridopentacarbonylmangan in einer „Entschwefelungsreaktion“ unter Einschlebung von Schwefel in die Mn—H-Bindung zu (4), einem dimeren, SH-verbrückten Komplex um:



Di- $\mu$ -hydrogensulfido-oktacarbonyldimangan (4) (Punktgruppe  $D_{2h}$  mit SH als Punktmasse) ist der erste Komplex mit SH-Brücken und zeigt wie der entsprechende Phenylthio-Komplex  $[\text{Mn(CO)}_4\text{SPh}]_2$ <sup>[6]</sup> vier  $\nu\text{CO}$ -Banden (2077, 2018, 2004, 1972  $\text{cm}^{-1}$ ; Lösung in  $\text{CCl}_4$ ). Die beobachteten drei  $\nu\text{SH}$ - (2571, 2531, 2481  $\text{cm}^{-1}$ ) oder  $\nu\text{SD}$ -Banden (1867, 1841, 1806  $\text{cm}^{-1}$ ; fest in KBr) lassen auf das Vorliegen der *syn*- und *anti*-Isomeren (*syn* und *anti* bezogen auf die Stellung der H-Atome) schließen. Im Massenspektrum von (4) beobachtet man wie erwartet die vollständige Reihe der Ionen  $\text{H}_2\text{S}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_n^+$  ( $n=0-8$ ),  $\text{HS}_2\text{Mn}_2^+$ ,  $\text{S}_2\text{Mn}_2^+$ ,  $\text{SMn}_2^+$ ,  $\text{Mn}_2^+$ .

Die Umsetzung von  $\text{HMn(CO)}_5$  mit *trans*-2,3-Butensulfid ergibt neben (4) ausschließlich *trans*-2,3-Buten, d. h. die beiden C—S- $\sigma$ -Bindungen des Dreirings werden wie bei der stereospezifischen Übertragung von Schwefel aus Butenepisulfiden auf Phosphane synchron geöffnet (cheletrope Reaktion)<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 30. Oktober 1972 [Z 735]

[1] 1. Mitteilung über Reaktionen von Hydridokomplexen mit gespannten Heterocyclen.

[2] R. F. Heck, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1460 (1963).

[3] Auch  $\text{HCo(CO)}_4$  reagiert mit Aziridin in Tetrahydrofuran zu Aminopropionyl-Komplexen, wobei die Abspaltung des Chelatliganden (z. B. mit  $\text{H}^+$  oder  $\text{H}_2/\text{CO}$ ) zur Zeit untersucht wird.

[4] R. B. King u. M. B. Bisnette, Inorg. Chem. 5, 293 (1966).

[5] H. Brunner u. W. A. Herrmann, Angew. Chem. 84, 442 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 418 (1972).

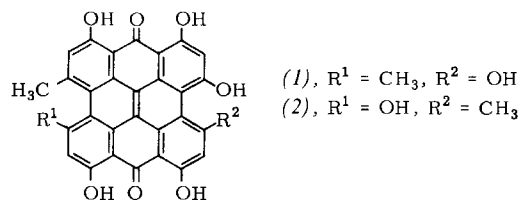
[6] W. Hieber u. W. Schropp, Jr., Z. Naturforsch. 14b, 460 (1954).

[7] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969); D. B. Demsey u. M. J. Boskin, J. Amer. Chem. Soc. 82, 4736 (1960).

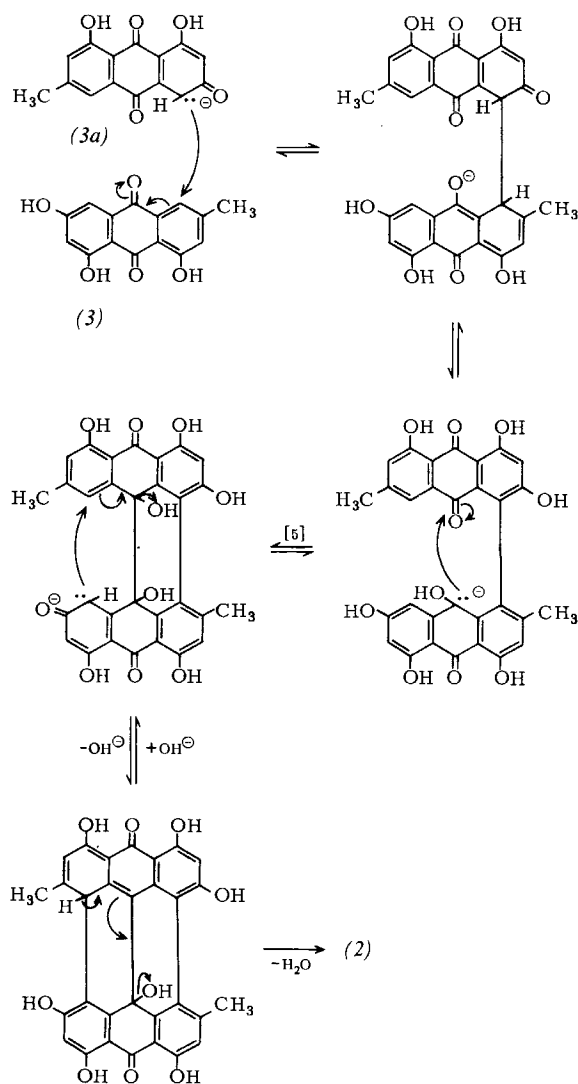
## Alkalische Kondensation von Emodin zu Isohypericin, eine einfache Synthese des meso-Naphthodianthron-Systems<sup>[\*\*]</sup>

Von Wolfgang Steglich und Rüdiger Arnold<sup>[\*]</sup>

In ihrer Arbeit über die Konstitution des Hypericins (1) diskutieren Brockmann et al.<sup>[1]</sup> die Möglichkeit, daß bei der



oxidativen Dimerisierung von Emodin-9-anthron neben (1) auch „Isohypericin“ (2) entsteht. Wir haben nun gefunden, daß (2) auf einfache Weise aus Emodin (3) zugänglich ist.



[\*] Prof. Dr. W. Steglich und Stud.-Ref. R. Arnold  
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität  
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. H. Brockmann, Göttingen, sei für die Überlassung einer Hypericin-Probe herzlich gedankt.