

### *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 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 ( $\text{CO}_2$ -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  $190^\circ\text{C}$ <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 Höser<sup>[a]</sup>  
 Die Umsetzung von Hydridotetracarbonylkobalt mit  
 Äthylenoxid führt zu  $\beta$ -Hydroxyäthyl- oder  $\beta$ -Hydroxy-

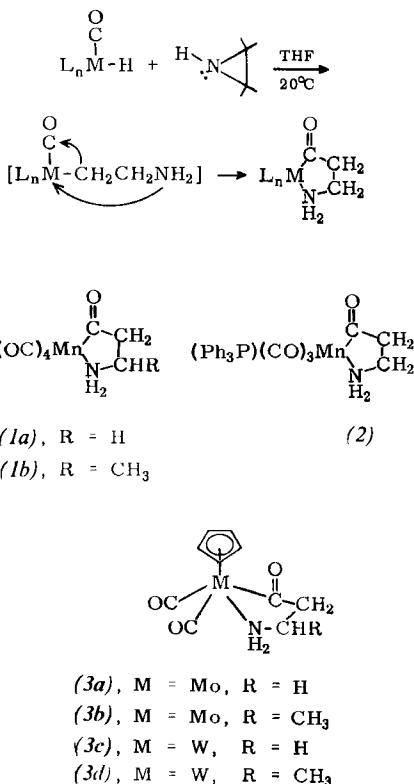
Tabelle 1. IR-Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von Aminopropionyl-Chelatkomplexen.

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

[a] Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; [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<sup>[2]</sup>. Mit Aziridin reagieren die Carbonylhydride  $\text{HMn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$  und  $\text{HM}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$  ( $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ) unter Bildung von  $\beta$ -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  $\beta$ -Aminoalkylkomplex entsteht. Zusätzlich erfolgt Wanderung der Alkylgruppe an den CO-Liganden und Bindung der Aminogruppe an das Metall.

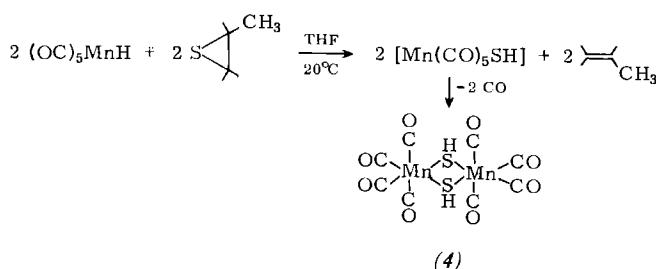
Die Struktur von (1), (2) und (3) als  $\beta$ -Aminoacyl-Chelatkomplexe ergibt sich aus den IR-Spektren (Tabelle 1). Die Komplexe (3) zeigen wie erwartet zwei  $\nu(M)-C\equiv O$ -Banden; im IR-Spektrum von (1a) und (1b) treten die für oktaedrische *cis*-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub>-Komplexe zu fordern den vier  $\nu CO$ -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 ( $\nu_{as}$ NH<sub>2</sub> und  $\nu_s$ NH<sub>2</sub>) und 1600 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$ C=O und  $\delta$ NH<sub>2</sub>) ausgewiesen. Komplexe des gleichen Typs wurden auf anderem

Weg von King et al.<sup>[4]</sup> aus 2-Chloräthyldimethylamin und Carbonylmethallen 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  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L}-\text{L}')$  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 Einschiebung 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  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SPh}]_2$ <sup>[6]</sup> vier vCO-Banden (2077, 2018, 2004, 1972  $\text{cm}^{-1}$ ; Lösung in  $\text{CCl}_4$ ). Die beobachteten drei vSH- (2571, 2531, 2481  $\text{cm}^{-1}$ ) oder vSD-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  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  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  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  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).

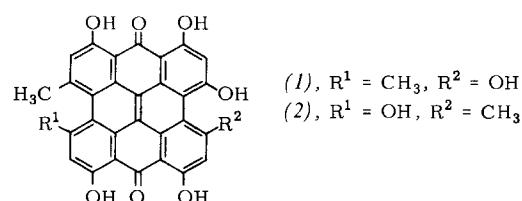
[6] W. Hieber u. W. Schropp, Jr., Z. Naturforsch. 14b, 460 (1954).

[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).

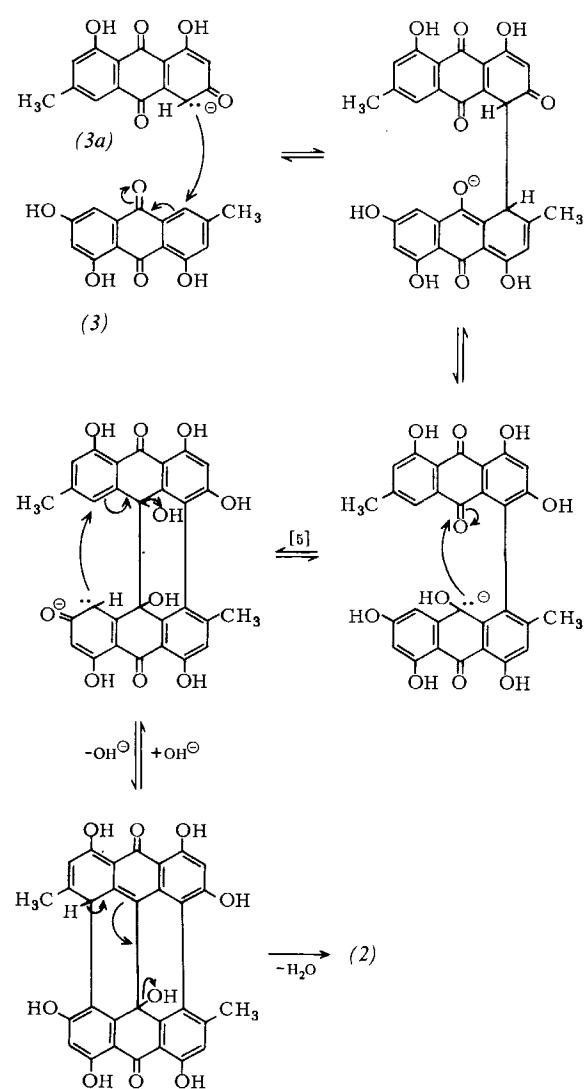
## Alkalische Kondensation von Emodin zu Isohypericin, eine einfache Synthese des *meso*-Naphthodianthon-Systems<sup>[\*\*]</sup>

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-antron 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.