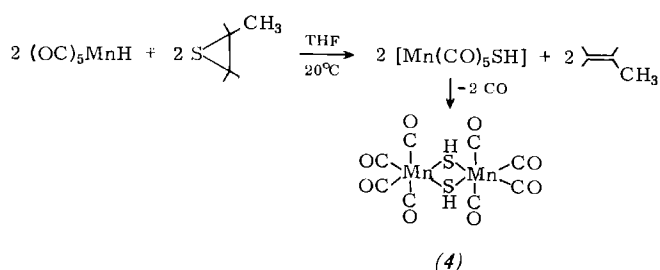


Weg von King et al.<sup>[4]</sup> aus 2-Chloräthyltrimethylamin und Carbonylmetallaten erhalten.

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  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L}-\text{L}')$  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 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  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SPh}]_2$ <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  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  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).

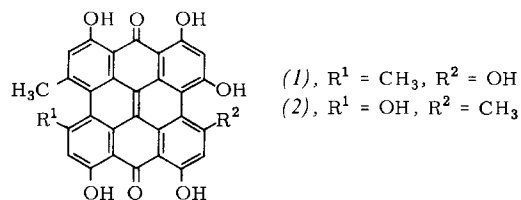
[6] W. Hieber u. W. Schropp, Jr., Z. Naturforsch. 14b, 460 (1954).

[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).

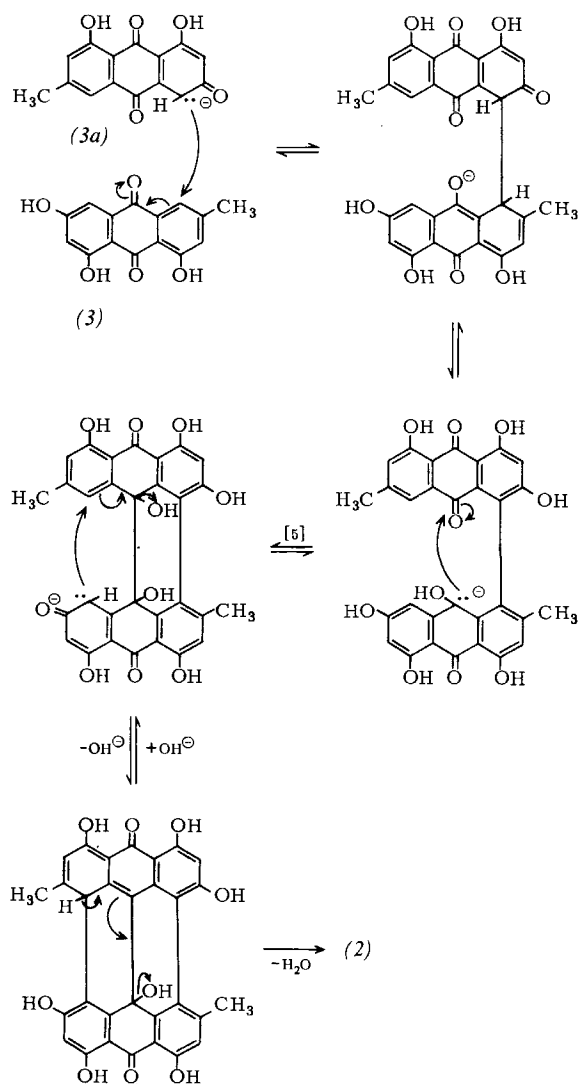
## Alkalische Kondensation von Emodin zu Isohypericin, eine einfache Synthese des meso-Naphthodianthron-Systems<sup>[\*\*]</sup>

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.

Erhitzt man 0.5 mmol (3) mit 1 mmol Hydrochinon in 3 ml 0.6 N KOH unter Stickstoff im Einschlußrohr 3 Wochen auf 110°C, so können nach Ansäuern, Ausschütteln mit Essigester und Chromatographie an Cellulosepulver (Eluent: Essigester/Aceton 1:1) schwarzviolette Kristalle isoliert werden (Ausb. 35%), deren rote Lösungen in Pyridin oder Methanol wie die von (1) intensiv rot fluoreszieren. Dünnschichtchromatographisch ist die so erhaltene Verbindung von authentischem (1) nicht zu unterscheiden<sup>[2]</sup>. Da sich die Absorptionsspektren beider Verbindungen in Methanol, THF und konzentrierter Schwefelsäure weitgehend gleichen, im Alkalischen jedoch voneinander abweichen<sup>[3]</sup>, kann unsere Verbindung nur Isohypericin (2) sein. Dies wird durch das Massenspektrum des orangefarbenen Hexaacetats bestätigt, das ausgehend vom Molekülion m/e = 756 sechs konsekutive Keten-Abspaltungen zeigt. Führt man die Synthese von (2) ohne Zusatz von Hydrochinon durch, so entstehen als Nebenprodukte 2,5'-Bis(emodin) und Spuren Norxanthorin<sup>[4]</sup>.

Die Reaktionsbedingungen schließen einen oxidativen Kopplungsschritt bei der Bildung des *meso*-Naphthodianthron-Systems aus. Seine Entstehung wird zwanglos erklärt, wenn man als Primärschritt die Michael-Addition eines Emodin-Anions (3a) an ein Molekül Emodin (3) annimmt, worauf in einer Folge einfacher Tautomerisierungs-, Kondensations- und Eliminierungsschritte (2) entsteht.

Wir untersuchen derzeit die Übertragung der neuen *meso*-Naphthodianthron-Synthese auf einfachere Hydroxy-anthrachinone.

Eingegangen am 6. Oktober 1972 [Z 738]

[1] H. Brockmann, E. H. v. Falkenhausen, R. Neff, A. Dorlars u. G. Budde, Chem. Ber. 84, 865 (1951).

[2]  $R_f = 0.40$  auf Kieselgelfertigplatten F 254 (E. Merck, Darmstadt); Laufmittel: Benzol/Ameisensäureäthylester/Ameisensäure = 13/5/4.

[3] Im Dianion von (1) besteht eine starke Wechselwirkung der beiden räumlich benachbarten  $\beta$ -ständigen Phenolat-Gruppen, die bei (2) nicht möglich ist.

[4] R. Arnold, geplante Dissertation, Technische Hochschule München.

[5] K. Brederick, L. Banzhaf u. E. Koch [Chem. Ber. 105, 377 (1972)] berichteten kürzlich über die Kondensation substituierter Anthrahydrochinone mit Formaldehyd zu 10-Hydroxy-10-hydroxymethyl-9-anthronen.

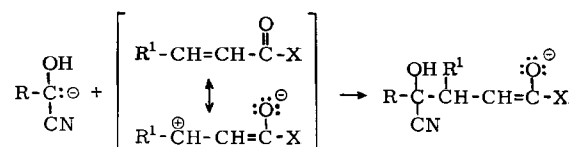
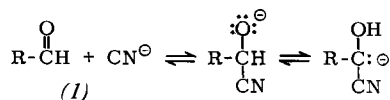
## Eine neue Methode zur Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen

Von Hermann Stetter und Manfred Schreckenberg<sup>[\*]</sup>

Bekannt ist die radikalische Addition von Aldehyden an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen<sup>[1]</sup>. Dabei werden nur in seltenen Fällen präparativ günstige Ergebnisse erhalten.

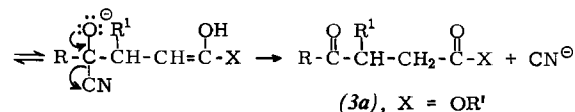
Wir fanden, daß man Aldehyde (1) glatt an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester (2a), Ketone (2b) und Nitrile unter dem katalytischen Einfluß von Cyanid-Ionen addieren kann, wobei  $\gamma$ -Keto-carbonsäureester (3a),  $\gamma$ -Diketone (3b) bzw.  $\gamma$ -Keto-nitrile erhalten werden.

[\*] Prof. Dr. H. Stetter und cand. chem. M. Schreckenberg  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
51 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1



(2a), X = OR'

(2b), X = Alkyl, Aryl



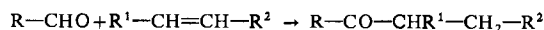
(3a), X = OR'

(3b), X = Alkyl, Aryl

Die Reaktion kann in polaren Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid durchgeführt werden. Bei den angegebenen Beispielen wurden folgende Reaktionsbedingungen eingehalten:

Zu einer Lösung von 0.5 mol Aldehyd und 0.1–0.5 mol Natriumcyanid in 150–250 ml Dimethylformamid tropft man unter Rühren bei ca. 35°C eine Lösung von 0.5 mol der ungesättigten Carbonylverbindung oder des entsprechenden Nitrils in 100 ml Dimethylformamid, wobei im Falle des Acrylnitrils ein Überschuß von 0.35 mol vorteilhaft ist. Man rührt noch bis zur Beendigung der Reaktion (1–4 Std.). Die Aufarbeitung kann durch Eingießen in Wasser und Extraktion mit Chloroform erfolgen.

Tabelle 1. Beispiele für die Reaktion von aromatischen Aldehyden mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen oder Nitrilen.



| R                                  | R <sup>1</sup>                   | R <sup>2</sup>                   | Fp [°C]<br>Kp [°C/Torr] | Ausb. [%] |
|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------|-----------|
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | H                                | CN                               | 76                      | 80        |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | CH <sub>3</sub>                  | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 119–121/0.5             | 33        |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 150–155/0.8             | 32        |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    | COCH <sub>3</sub>                | 60–61                   | 67        |
| p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | H                                | CN                               | 73                      | 70        |
| p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | CH <sub>3</sub>                  | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 34 [a]                  | 56        |
| p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 190/1.5                 | 35        |
| p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    | COCH <sub>3</sub>                | 64                      | 90        |

[a] Kp = 121 °C/0.2 Torr.

Anstelle von Benzaldehyden können auch Benzoinen und anstelle der ungesättigten Verbindungen auch Mannich-Basen mit dem gleichen Erfolg in die Reaktion eingesetzt werden. Tabelle 1 enthält einige Beispiele mit aromatischen Aldehyden. Beispiele mit aliphatischen und heterocyclischen Aldehyden werden in Kürze veröffentlicht.

Eingegangen am 11. Oktober 1972 [Z 739]

[1] G. Sosnovsky: Free Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry. Macmillan, New York 1964, S. 125 ff.