

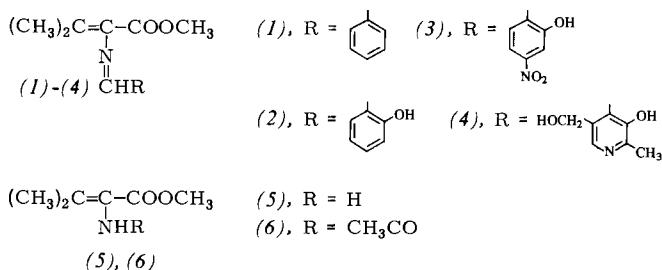
CAS-Registry-Nummern:
 (1a): 4070-48-8 / (1b): 2666-93-5 / (1c): 2577-46-0 / (2a): 62125-88-6 /
 (2b): 55739-09-8 / (2c): 62125-89-7 / (4a): 10409-27-5 /
 (4a)-HCl: 53267-36-0 / cis-(4b): 62125-90-0 / cis-(4b)-HCl: 62125-91-1 /
 trans-(4b): 62125-92-2 / trans-(4b)-HCl: 62125-93-3 /
 cis-(4c): 62125-94-4 / cis-(4c)-HCl: 62125-95-5 / trans-(4c): 62125-96-6 /
 trans-(4c)-HCl: 62125-97-7.

- [1] H. Poisel, *Chem. Ber.*, **110**, 948 (1977).
 [2] Vgl. H. Poisel, U. Schmidt, *Chem. Ber.* **108**, 2547 (1975); B. W. Bycroft, *Nature* **224**, 595 (1969); zit. Lit.
 [3] H. Poisel, U. Schmidt, *Angew. Chem.* **88**, 295 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 294 (1976).
 [4] H. Poisel, *Chem. Ber.* **110**, 942 (1977). – Ältere Synthese des Dehydrovalinesters aus dem entsprechenden α -Nitro- α , β -dehydrocarbonsäuremethylster: C. Shin, M. Masaki, M. Ohta, *J. Org. Chem.* **32**, 1860 (1967). Bei der analogen Synthese des Dehydroleucinesters [C. Shin, M. Masaki, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 3219 (1970)] erwies sich die Nitro-Vorstufe als schwierig zugänglich, das Produkt wurde nur ungenügend charakterisiert.
 [5] H. Poisel, U. Schmidt, *Chem. Ber.* **108**, 2547 (1975). – α -Imino-isovaleriansäureester aus α -Oxo-isovaleriansäureester und Phosphanimid: C. Shin, M. Masaki, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 1657 (1971).
 [6] Ein Überschuß von *tert*-Butylhypochlorit ist unbedingt zu vermeiden, da die *N*-Chlorverbindung (2) sehr leicht zur *N,N*-Dichlorverbindung weiterreagiert, deren Anwesenheit den Reaktionsverlauf erheblich stört.

Doppelbindungsaktivierung in Dehydroaminoäuren: Ein Modell pyridoxalhaltiger Enzyme in Eliminierungs-Additions-Reaktionen^{**}

Von Ulrich Schmidt und Erhard Prantz[†]

Als Zwischenstufe bei Eliminierungs- und Austauschreaktionen an pyridoxalhaltigen Enzymen^[2] im Aminosäuremetabolismus wird vielfach *N*-Pyridoxylidenaminoacrylsäure angenommen^[3]. Kurzlebige Zwischenstufen in pyridoxalhaltigen Enzymen mit einer Absorption bei 455–470 nm wurden als *N*-Pyridoxylidenaminoacrylsäure gedeutet^[3]. Es war uns bisher nicht möglich, Derivate dieser Säure herzustellen, um sie in biomimetische Versuche einzusetzen. Auch einfachere Modelle wie *N*-Salicylidienaminoacrylsäure-Derivate konnten nicht durch β -Eliminierung aus substituierten Serinen und Cysteinen gewonnen werden^[4].



Im Rahmen unserer Synthesen von Dehydroaminoäure-Derivaten mit freier Aminogruppe^[1, 5] gelang es nun, Dehydrovalinester direkt mit Benzaldehyd, Salicylaldehyd, 4-Nitrosalicylaldehyd und Pyridoxal zu den Schiff-Basen (1) bis (4) zu kondensieren. Diese Verbindungen sind instruktive Modelle für die hohe Reaktionsfähigkeit der *N*-Pyridoxylidenaminoacrylsäure. Die überragende Reaktivität der *o*-hydroxyl-substituierten Verbindungen (2) bis (4) konnte bei Additionsreaktionen mit Phenylmethanithiol demonstriert werden:

[†] Prof. Dr. U. Schmidt, Mag. E. Prantz
 Organisch-chemisches Institut der Universität
 Währinger Straße 38, A-1090 Wien (Österreich)

[**] Dehydroaminoäuren, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich unterstützt.
 – 9. Mitteilung [1]. – Zugleich: Aminosäuren und Peptide, 23. Mitteilung.
 – 22. Mitteilung: [1].

In 0.2 M ethanolischer Lösung in Gegenwart eines mols Diazabicycloundecens als Katalysator addieren Dehydrovalinmethylster (5)^[5], *N*-Acetyldehydrovalinmethylster (6)^[6] und *N*-Benzylidendehydrovalinmethylster (1) nur sehr träge Phenylmethanithiol. Nach 1 h sind erst 10–15 % umgesetzt. Die Additionsreaktion an die *o*-hydroxyl-substituierten Schiff-Basen (2) und (3) ist dagegen schon nach 10 min zu etwa 50 % abgelaufen, und nach 1 h sind ca. 85–90 % umgesetzt.

Die Pyridoxylidenverbindung (4) kann wegen ihrer Schwerlöslichkeit in diese Versuchsreihe nicht einbezogen werden. In 0.02 M Lösung jedoch sind die Salicylidienverbindungen (2) und (3) nach 20 min zu 30%, die Pyridoxylidenverbindung (4) schon zu 50 % umgesetzt.

Diese Fakten zeigen, daß die Einführung von Elektronenacceptoren (Nitrogruppe) und auch der Übergang zum elektronenärmeren Pyridinsystem (Pyridoxylidenverbindung) die Reaktion nicht sehr wesentlich beschleunigen. Die signifikante Steigerung der Additionsfähigkeit im Aminoacrylsystem ist der *o*-Hydroxylgruppe zuzuschreiben.

Arbeitsvorschrift

N-Salicylidendehydrovalinmethylster (2): Aus einer Lösung von 1.29 g (0.01 mol) Dehydrovalinmethylster (5) und 1.22 g Salicylaldehyd in 50 ml wasserfreiem Benzol wird mit einem Wasserabscheider das gebildete Reaktionswasser azeotrop abdestilliert. (Verfolgung des Reaktionsfortschrittes dünn-schichtchromatographisch; Kieselgel/Chloroform. R_f von (2): 0.7.) Wenn dünn-schichtchromatographisch kein Ausgangsmaterial mehr zu erkennen ist, wird nach Abdestillieren des Benzols der Rückstand im Kugelrohr bei einer Badtemperatur von 140°C im Hochvakuum destilliert. Ausb. 1.75 g (75%), gelbes Öl, das im Kühlschrank kristallisiert (Schmelztemperatur 20–25°C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.00 (s mit Dublettcharakter, 6H); 3.8 (s, 3H); 6.78–7.44 (m, 4H); 8.06 (s, 1H); 10.26 (br, s, 1H).

(1): Hellgelbes Öl, Ausb. 72%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.98 (s, 3H); 2.08 (s, 3H); 3.8 (s, 3H); 7.2–7.9 (m, 5H); 8.12 (s, 1H).

(3): Fp = 156°C aus Benzol/Petrolether, Ausb. 82%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.08 (s, 6H); 3.88 (s, 3H); 7.2–7.76 (m, 3H); 8.36 (s, 1H); 11.06 (s, 1H).

N-Pyridoxyliden-dehydrovalinmethylster (4): Eine Lösung von 1.29 g Dehydrovalinmethylster (5) und 2.04 g Pyridoxalhydrochlorid in 150 ml Methanol wird 2 h bei 50°C gerührt. Schon nach ca. 1/2 h beginnt das Hydrochlorid von (4) auszufallen. Man engt auf 50 ml ein, filtriert, wäscht mit wasserfreiem Ether und trocknet im Vakuum (Ausb. 1 g, 32%). Die Suspension des Hydrochlorids in Dichlormethan wird zweimal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und zweimal mit Wasser durchgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand liefert aus Benzol umkristallisiert 0.87 g gelbe Kristalle vom Fp = 148°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.06 (s, 3H); 2.10 (s, 3H); 2.52 (s, 4H); 3.84 (s, 3H); 7.76 (s, 2H); 7.87 (s, 1H); 8.8 (s, 1H); 13.26 (br, s, 1H). UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} = 218, 295 nm; nach Zugabe von Aluminiumnitrat erscheint ein schwaches Maximum bei 485 nm, dessen Extinktion mit der Zeit zunimmt.

Eingegangen am 19. Januar 1977 [Z 662b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 62125-73-9 / (2): 62125-74-0 / (3): 62125-75-1 / (4): 62125-76-2 /
 (4)-HCl: 62125-77-3 / (5): 10409-27-5 / (6): 39239-88-8 /
 Benzaldehyd: 100-52-7 / Salicylaldehyd: 90-02-8 /
 4-Nitrosalicylaldehyd: 2460-58-4 / Pyridoxal: 66-72-8 /
 Phenylmethanithiol: 100-53-8.

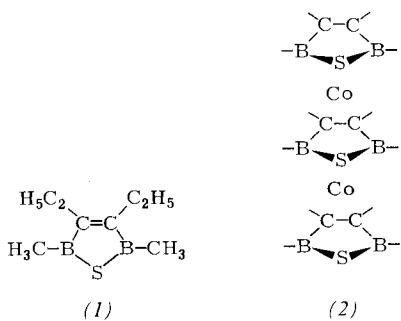
[1] U. Schmidt, E. Öhler, *Angew. Chem.* **89**, 344 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, Nr. 5 (1977).

- [2] Beispielsweise Aspartat-Aminotransferase, Cystathionin- γ -Synthetase und Tryptophanase.
- [3] Y. Karube, Y. Matsushima, J. Am. Chem. Soc. 98, 3725 (1976), zit. Lit.; vgl. A. E. Braunstein et al., Eur. J. Biochem. 53, 429 (1975).
- [4] K. Körte, U. Schmidt, Monatsh. Chem. 102, 207 (1971).
- [5] H. Poisel, U. Schmidt, Angew. Chem. 88, 295 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 294 (1976).
- [6] H. Poisel, U. Schmidt, Chem. Ber. 108, 2547 (1975).

μ -Thiadiborolen-bis(η -thiadiborolencobalt) – ein „homogener“ Tripeldecker-Sandwichkomplex mit drei heterocyclischen Liganden^[1]

Von Walter Siebert und Wilfried Rothermel^[*]

Die bisher bekannten Tripeldecker-Sandwichverbindungen bauen sich aus zwei durch den homocyclischen C_5H_5 ^[2] oder durch heterocyclische C_2B_3 ^[3], C_2B_2S ^[11] sowie C_4B -Liganden^[4] verbrückten Cyclopentadienylmetall-Fragmenten auf. Wir berichten hier über die Verbindung (1)·[Co(1)]₂ (2), in der erstmals drei Thiadiborolenringe (1) als μ - und als η -Liganden vorliegen. (2) entsteht aus (1) und $Co_2(CO)_8$ über den isolierbaren Zweikern-Komplex (1)₂· $Co_2(CO)_4$ ^[5].



Die Struktur eines Tripeldeckersandwichs folgt aus den analytischen und spektroskopischen Daten des luftbeständigen (2). Neben dem Molekül-Ion $L_3Co_2^+$ [$L=(1)$] ($I_{rel}=100$, bezogen auf ^{11}B , ^{10}B) treten im Massenspektrum (70 eV) unter anderem die Fragmente $L_2Co_2^+$ (73), L_2Co^+ (12), LCo^+ (7), L^+ (7), $\{L-CH_3\}^+$ (11), $(C_2H_5)_2C_2BCH_3^+$ (60) und $(C_2H_5)_2C_2B^+$ (25) auf. – Im 1H -NMR-Spektrum [$\delta=2.80$ (Q, 4; $J=7.6$ Hz), 2.1 (M, 8), 1.50 (T, 6), 0.96 (T, 12), 0.78

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dipl.-Chem. W. Rothermel
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg 1

(S, 6) und 0.73 (S, 12) ppm (in CS_2 rel. TMS ext.)] beweist das Quartett die magnetische Äquivalenz der Brückenligand-Methylenprotonen und somit auch die Tripeldecker-Anordnung. Für die CH_2 -Gruppen der beiden terminalen Liganden findet man wie bei Thiadiborolen-Einkernkomplexen^[6] ein Multiplett (ABX₃-System). – Zwei ^{11}B -NMR-Signale [$\delta=14$ (S, 2) und 30 (br. S, 4) ppm (in CS_2 rel. $BF_3 \cdot OEt_2$ ext.)] sind ebenfalls in Einklang mit (2): die B-Atome des zentralen Rings erfahren wie die in (1)·[Mn(CO)₃]₂ (22.5 ppm)^[7] und in (1)·[Fe(C₅H₅)₂] (12.0 ppm)^[11] eine starke elektronische Abschirmung.

In (2) kann die Elektronenbilanz durch den Aufbau des 30-Valenzelektronen-Tripeldeckers^[8] aus drei Thiadiborolen-Dianionen und zwei $Co-d^6$ -Kationen beschrieben werden. Einer Betrachtung von (2) als siebenatomigen Cluster ($Co_2C_2B_2S$) entspricht, daß nach der Regel für *closo*-Verbindungen^[9] die bindenden Molekülorbitale durch 16 Gerüstelektronen [2×1 (Co), 2×3 (C), 2×2 (B), 4 (S)] besetzt werden.

μ -(3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen)-bis(η -3,4-diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen-cobalt) (2)

$Co_2(CO)_8$ (1.30 mmol) und (1) (2.77 mmol) reagieren in 20 ml Toluol unter N_2 zu einer tiefblauen Lösung. Nach Zugabe von weiteren 2.7 mmol (1) wird 1.5 h unter Rückfluß erhitzt und die nun tiefrote Lösung filtriert. Aus dem eingeengten, mit Petrolether versetzten Filtrat scheiden sich bei $-10^\circ C$ schwarzglänzende Kristalle ab; $Fp=172$ bis $175^\circ C$ (Zers.). Ausbeute 0.57 g (71 %).

Eingegangen am 25. Februar 1977 [Z 684]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 54677-51-9 / (2): 62166-62-5 / $Co_2(CO)_8$: 10210-68-1

- [1] 3. Mitteilung über Tripeldecker-Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. Mitteilung: W. Siebert, T. Renk, K. Kinberger, M. Bochmann, C. Krüger, Angew. Chem. 88, 850 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 779 (1976).
- [2] H. Werner, A. Salzer, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. 2, 239 (1972).
- [3] D. C. Beer, V. R. Miller, I. G. Sneddon, R. N. Grimes, M. Mathew, G. J. Palenik, J. Am. Chem. Soc. 95, 3046 (1973).
- [4] G. E. Herberich, vorgetragen beim III. Int. Meet. Boron Chem., Ettal, Juli 1976.
- [5] W. Rothermel, Diplomarbeit, Universität Marburg 1976; W. Siebert, teilweise vorgetragen beim III. Int. Meet. Boron Chem., Ettal, Juli 1976.
- [6] W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger, C. Krüger, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [7] W. Siebert, K. Kinberger, Angew. Chem. 88, 451 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 434 (1976).
- [8] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 3219 (1976).
- [9] K. Wade, Chem. Brit. 11, 177 (1975), zit. Lit.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Mit Anwendungen der Mößbauer-Spektroskopie zum Studium der heterogenen Katalyse befassen sich J. A. Dumesic und H. Topsøe. Diese Technik erfüllt weitgehend den Wunsch, reale Katalysatoren (d.h. nicht nur Einkristalle oder Filme)

in situ untersuchen zu können (d.h. nicht im Ultrahochvakuum). Die Mößbauer-Spektroskopie ist nicht auf katalytische Systeme beschränkt, die Eisen oder Zinn enthalten, sondern kann auf Systeme mit „Mößbauer-Atomen“ oder „Mößbauer-Isotopen“ wie Antimon, Europium, Nickel, Ruthenium, Gold und Wolfram übertragen werden. Die Technik kann überdies so variiert werden, daß sich auch Informationen über Systeme erhalten lassen, die überhaupt kein „Mößbauer-Atom“ enthalten. [Mößbauer Spectroscopy Applications to Heterogeneous Catalysis. Adv. Catal. 26, 121–246 (1977); 255 Zitate]

[Rd 941 –F]