

Hydantoinring erklärt werden, der erst im alkalischen Medium vollständig zerlegt wird. Umgekehrt eignet sich dieses Verfahren, ähnlich der von Wessely versuchten Methode^[3d], zur Bestimmung der ersten beiden Aminosäuren eines in der Sequenz unaufgeklärten Peptids.

Arbeitsvorschriften

(3c) nach klassischer Methode (A): Eine Lösung von 2 g (2.9 mmol) H-Trp-Leu-Asp(CH₂Ph)-Phe-NH₂·HCl [(1c)·HCl] in 50 ml wasserfreiem Dimethylformamid (DMF) wurde mit Triethylamin neutral gestellt und im Lauf von 30 min bei Raumtemperatur in eine Lösung von 0.55 g (3.6 mmol) (2) in 50 ml DMF unter Feuchtigkeitsausschluß getropft. Man ließ über Nacht stehen, verrührte die Reaktionsmischung mit der ca. zehnfachen Menge Wasser und isolierte den weißen Niederschlag. Nach Auflösen in Methanol, Ausfällen durch Eintropfen in Wasser und Trocknen wurden 1.9 g (94 %) Hydantoinpeptid-benzylester erhalten. Diesen Ester behandelte man in eisessigsaurer Lösung unter Verwendung von Pd/Kohle als Katalysator mit H₂; Ausbeute 1.05 g (3c) (64 %).

(3c) nach der Festphasenmethode (B): An 15 g eines 2proz. mit Divinylbenzol vernetzten Benzhydrylamin-Polystyrolharzes (Firma Pierce, USA) kuppelte man nach Standardmethode^[2] nacheinander Boc-Phe-OH, Boc-Asp(CH₂Ph)-OH, Boc-Leu-OH und Boc-Trp-OH. Danach wurde das Harz 24 h mit einer Lösung von 13 g (2) (80 mmol) ≈ 16 Äquiv. bez. auf Boc-Phe-beladenes Harz in 150 ml DMF bei Raumtemperatur behandelt. Das Hydantoinpeptid wurde vom getrockneten Harz anschließend mit flüssigem HF in Gegenwart von 10 % Anisol abgespalten (1 h bei 0°C)^[2]. Nach Entfernung von HF und Anisol wurde das Produkt mit Eisessig herausgelöst, das Solvens abgezogen, der Rückstand in Methanol aufgenommen, mit Aktivkohle entfärbt und durch Zugabe von Ether gefällt; Ausbeute 2.9 g (3c) (94 % bez. auf Boc-Phe-beladenes Harz). HPLC: Gehalt an (3d) < 0.4 %.

Eingegangen am 23. März 1978 [Z 971]

- [1] H. A. Staab, Justus Liebigs Ann. Chem. 609, 75 (1957).
- [2] J. M. Stewart, J. D. Young: Solid Phase Peptide Synthesis. W. H. Freeman, San Francisco 1969.
- [3] a) F. Wessely, K. Schlögl, G. Körger, Monatsh. Chem. 83, 1156 (1952); b) R. Tomatis, S. Salvadori, Farmaco, Ed. Sci. 32, 592 (1977); c) J. Pless, J. Org. Chem. 39, 2644 (1974); d) F. Wessely, K. Schlögl, E. Wawersich, Monatsh. Chem. 83, 1439 (1952); e) S. Goldschmidt, M. Wick, Justus Liebigs Ann. Chem. 575, 217 (1952).
- [4] J. H. Poupaert, M. Claesen, J. Degelaen, P. Dumont, S. Toppet, Bull. Soc. Chim. Belg. 86, 465 (1977).
- [5] Massenspektren: Dr. H. J. Förster, Ingelheim.
- [6] Aufschluß: 3 N p-Toluolsulfinsäure, 0.2 % Tryptamin, 110°C, 2 h; vgl. T. Y. Liu, Y. H. Chang, J. Biol. Chem. 246, 2842 (1971).
- [7] Aufschluß: 4.2 N NaOH, 3.3 % Thiodiglykol, 110°C, 72 h; vgl. T. E. Hugli, S. Moore, J. Biol. Chem. 247, 2828 (1972).

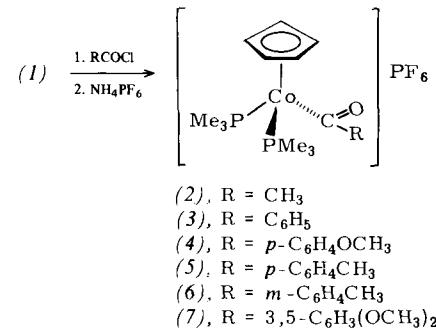
Reduktive Eliminierungsreaktionen kationischer Acyl-cobalt-Komplexe: Umwandlung einer Co^{III}—COR- in eine Co^I—CO-Bindung^[1]

Von Helmut Werner und Werner Hofmann^[*]

Die Cobaltverbindung C₅H₅Co(PMe₃)₂ (1), die ein stark nucleophiles Metallatom besitzt und bereits mit schwachen

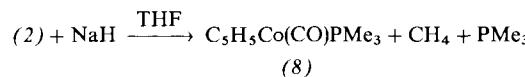
[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. W. Hofmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Protonensäuren wie H₂O oder MeOH den Hydrido-Komplex [C₅H₅(PMe₃)₂CoH]⁺ bildet^[2], reagiert mit Acylchloriden zu den Kationen [C₅H₅(PMe₃)₂Co(COR)]⁺, die als Hexafluorophosphate isoliert werden können.

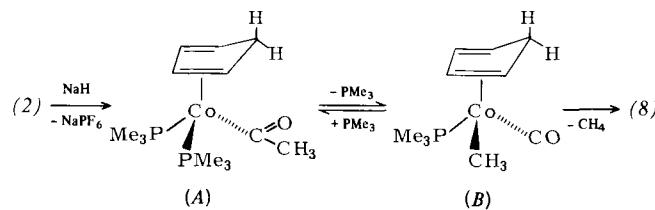


Die gelben, luftstabilen Salze (2)–(7), die durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektren charakterisiert sind, verhalten sich auch gegenüber starken Säuren wie z. B. CF₃COOH völlig inert. Dies läßt darauf schließen, daß im Gegensatz zu vergleichbaren Acyl-Metallkomplexen – z. B. Acylmetallcarbonylen, in denen eine Ladungsverteilung M^{δ+}—COR^{δ-} anzunehmen ist – in den Kationen [C₅H₅(PMe₃)₂Co(COR)]⁺ eine „umgepolte“ Acylgruppierung^[3] vorliegt.

Diese Aussage wird durch die Reaktivität von (2)–(7) gegenüber starken Basen und Nucleophilen gestützt, wobei die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte entscheidend von dem Rest R der Acylgruppe abhängt. Aus (2) und NaH in Tetrahydrofuran entsteht *quantitativ* der neutrale Carbonylkomplex (8); außerdem wird je ein Äquivalent Methan und PMe₃ gebildet.



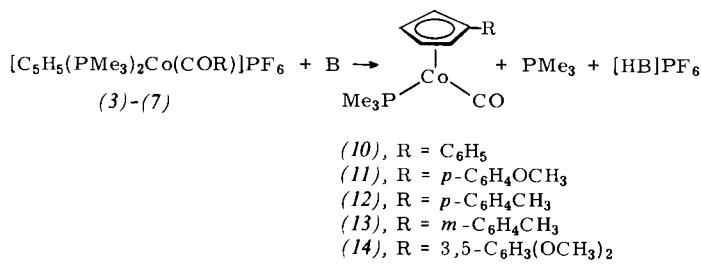
Als Mechanismus dieser neuartigen *reduktiven Eliminierung* nehmen wir an, daß das Hydridion am Cyclopentadienylring angreift und primär die Zwischenstufe (A) entsteht. Daraus bildet sich unter Dissoziation einer Co—PMe₃-Bindung und gleichzeitiger Wanderung von CH₃ an das Metall der Carbonylmethyl-Komplex (B), aus dem durch Methan-Abspaltung das Derivat (8) des Dicarbonylcyclopentadienylcobalts hervorgeht. Aus (2) und Phenyllithium in Ether entsteht folgerichtig C₅H₄PhCo(CO)PMe₃.



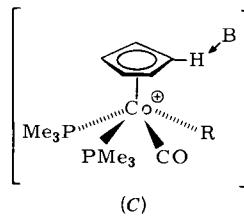
Die Reversibilität des Vorgangs (A) \rightleftharpoons (B) + PMe₃ bestätigt das Resultat der Umsetzung von (2) mit NaH in Gegenwart von PEt₃, bei der man neben (8) auch die entsprechende Triethylphosphoran-Verbindung C₅H₅Co(CO)PEt₃ (9) erhält.

Die Kationen der Salze (3)–(7) mit R = Aryl reagieren mit NaH in THF prinzipiell analog wie [C₅H₅(PMe₃)₂Co(CO-Me)]⁺. Unter Eliminierung von ArH und PMe₃ entsteht wiederum (8). Zusätzlich werden die ringsubstituierten Komplexe (10)–(14) gebildet. Wir führen dies darauf zurück, daß bei Verwendung von handelsüblichem NaH in THF das Reak-

tionssystem nie ganz basefrei ist und die Anwesenheit einer starken Base B die erwähnte Nebenreaktion bewirkt. Setzt man die Salze (3)–(7) z. B. mit DBU (= 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en) in THF oder Aceton um, so isoliert man quantitativ die Monocarbonylkomplexe (10)–(14).

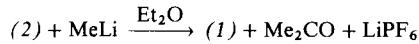


Den Mechanismus dieser ebenfalls unter *reduktiver Eliminierung* verlaufenden Ringsubstitution erklären wir so, daß primär durch Wechselwirkung der Base B mit einem Proton des Rings ein „Säure-Base-Addukt“ entsteht, aus dem heraus sich ein Übergangszustand (oder eine labile Zwischenstufe) der Konstitution (C) – möglicherweise mit einem η^3 -Cyclopentadienylliganden – bildet. Nachfolgende rasche Wanderung des Arylrestes R zum Ring und Abspaltung von HB^+ (sowie von PMe_3) führt zum Reaktionsprodukt. Eine ähnlich einfache Ringsubstitution, und zwar von (1) zu $\text{C}_5\text{H}_4\text{RCO}(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{iPr, tBu, SiMe}_3$ etc.), hatten wir kürzlich beschrieben^[4].



Die Reaktion des Acetyl-Komplexes (2) mit NaOH in THF bei 25°C ergibt die Methyl-Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoMe}]^+\text{PF}_6^-$ (15). Das entsprechende Iodid $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoMe}]^+\text{I}$ ist sehr leicht durch direkte Umsetzung von (1) mit MeI erhältlich^[2]. Ohne Basezusatz findet auch bei erhöhter Temperatur keine CO-Eliminierung aus dem Kation $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{Co}(\text{COMe})]^+$ statt. Daher erscheint es plausibel, daß die Bildung von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoMe}]^+$ aus $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{Co}(\text{COMe})]^+$ und OH^- über einen Übergangszustand ähnlich (C) verläuft.

Einen primären Angriff *am Metall* oder *am Acylkohlenstoffatom* haben wir bisher nur bei der Umsetzung von (2) mit Methylolithium in Ether beobachtet. Es entstehen dabei ausschließlich (1) und Aceton, ohne daß eine Bildung von (8) oder (15) festzustellen ist.



Arbeitsvorschrift

Die Salze (2)–(7) werden mit überschüssigem NaH in THF ca. 4 h bei 50°C gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand mit Pentan extrahiert, und man fällt die Verbindungen (8) und (10)–(14) durch Abkühlen der Pentanlösung auf –78°C aus. Ausbeute praktisch quantitativ.

Die Reaktion von (3)–(7) mit überschüssigem DBU in Aceton bei 50°C erfordert ca. 1 h. Die rotbraune Lösung wird zur Entfernung des Überschusses an Base mit NH_4PF_6 versetzt und danach das Solvens abgezogen. Der ölige Rückstand wird mit Ether extrahiert und das entsprechende Produkt

(10)–(14) durch Fällung aus Ether/Pentan bei -78°C isoliert.

Eingegangen am 20. März 1978 [Z 967]

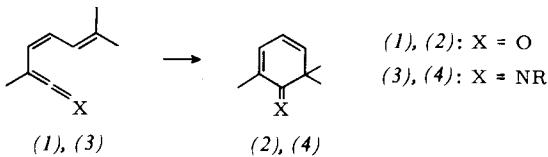
- [1] Basische Metalle, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG, Leverkusen, unterstützt. – 7. Mitteilung: *H. Werner, W. Bertleff*, *J. Chem. Res.*, im Druck.
 - [2] *H. Werner, W. Hofmann*, *Chem. Ber.* **110**, 3481 (1977).
 - [3] *D. Seebach*, *Angew. Chem.* **87**, 1 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 1 (1975).
 - [4] *H. Werner, W. Hofmann*, *Angew. Chem.* **89**, 835 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 794 (1977).

Dienylketenimine – ein Zugang zu linear konjugierten Cyclohexadieniminen^[**]

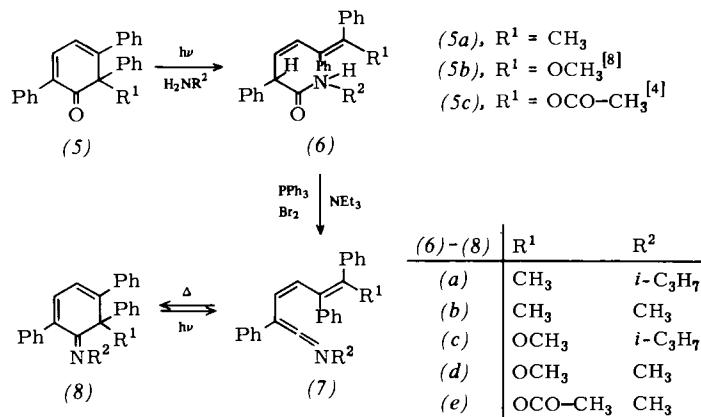
Von Heinz H. Eckhardt und Hartwig Perst^[*]

Während die Chemie linear konjugierter Cyclohexadienone gut untersucht ist^[1], blieb das Verhalten der analogen Cyclohexadienimine nahezu unbekannt. Dies dürfte vor allem auf das Fehlen eines allgemeinen Syntheseweges zurückzuführen sein; vermutlich sind deshalb bisher auch keine *N*-Alkyl- und *N*-Aryl-Derivate beschrieben worden^[2]. Wir fanden jetzt einen neuartigen Zugang zu dieser Reihe.

Ähnlich wie Dienylketene (1) zur Cyclisierung zu linear konjugierten Cyclohexadienonen (2) befähigt sind^[3, 4], sollten Dienylketenimine (3) in Cyclohexadienimine (4) übergehen können.



Derartige Umsetzungen konnten wir zunächst am Beispiel triarylierter Dienylketenimine (7) verwirklichen. Im Gegensatz zu den vielfach nachgewiesenen Dienylketen-Zwischenstufen^[3, 4] waren die Dienylketenimine (7) allerdings bisher unbekannt. Als potentielle Vorstufen bieten sich *N*-monosubstituierte Hexadiensäureamide (6) an. Diese sind ihrerseits bequem zugänglich als Abfangprodukte von Dienylketenen des Typs (1) über die photochemisch induzierte *cyclo/secō*-Isomerisierung linear konjugierter Cyclohexadienone (5) in Gegenwart primärer Amine^[3-5]. Die anschließende Dehydratisierung gelingt glatt mit Triphenylphosphoran, Brom und Triethylamin in siedendem Dichlormethan^[6]. Während Diarylketen-



[*] Prof. Dr. H. Perst, Dipl.-Chem. H. H. Eckhardt
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.