

$C_5H_5$ ], das durch Photolyse von Tricarbonyl(cyclopentadienyl)mangan in Tetrahydrofuran (THF) erhältlich ist; als Nebenprodukt läßt sich weiterhin  $Te_2[Mn(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)]_3$  5 isolieren (Ausbeuten 47% 4 und 0.8% 5). Unseres Wissens sind dies die ersten Komplexe eines Metalls der 7. Nebengruppe mit substituentenfreiem Tellur.

Die IR- und NMR-Spektren von 4 und 5 stimmen nahezu überein (Tabelle 2). Im Massenspektrum von 5 konnte das Signal des Molekülions nicht beobachtet werden.

Tabelle 2. Spektroskopische Daten der Komplexe 4 und 5.

	$Te[Mn(CO)_2(C_5H_5)]_3$ 4	$Te_2[Mn(CO)_2(C_5H_5)]_3$ 5
IR: $\nu(CO)$ [ $cm^{-1}$ ] in Etherlösung	1998 m, 1992 m (sh), 1994 s, 1982 m (sh), 1935 vs, 1940 s, 1928 vs, 1919 vs, 1901 s, 1886 m (sh)	1919 vs, 1901 s, 1886 m (sh)
$^1H$ -NMR: $\delta(C_5H_5)$ in $[D_6]Aceton$ , 25 °C	5.23 (s)	5.23 (s)
$^{13}C$ -NMR: $\delta(C_5H_5)$ , $\delta(CO)$ in $[D_6]Aceton$ , -80 °C	87.8 (s), 232.0 (s)	
MS: $m/z$	658 $[M]^+$	658 $[M - Te]^+$ 612 $[M - Mn(CO)_2(C_5H_5)]^+$

Die Kristallstrukturanalyse von 4 (Fig. 1) ergibt ein gleichschenkliges (in erster Näherung gleichseitiges) Dreieck der drei Manganatome. Das zentrale Telluratome befindet sich nur 3.4(1) pm über dem Schwerpunkt der  $Mn_3$ -Ebene. Die Bindungslängen und -winkel innerhalb der  $[Mn(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)]$ -Reste zeigen keine Besonderheiten; Mangan-Mangan-Wechselwirkungen können ausgeschlossen werden.

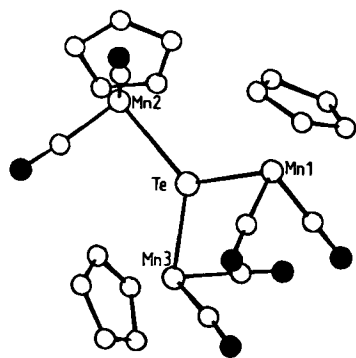


Fig. 1. Molekülstruktur von 4 im Kristall (schwarz, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ).

Obwohl keine Vergleichsdaten für  $MnTe$ -Bindungslängen vorliegen, erscheint die Annahme formaler  $Mn=Te$ -Doppelbindungen für das  $\mu_3$ - $TeMn_3$ -Gerüst des diamagnetischen Komplexes 4 nach der Edelgasregel plausibel. Die Summe der Einfachbindungs-Kovalenzradien<sup>[3]</sup> von Tellur (137 pm) und Mangan (117 pm) ist größer als die gefundenen  $MnTe$ -Abstände (Mittelwert 248.5 pm).

Eingegangen am 6. August 1982 [Z 128]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 10-22

- [1] T. J. Greenough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, J. Trotter, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3543.  
[2] W. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 451.  
[3] Vgl. L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968/1976, S. 244-245; *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, NY 1960.

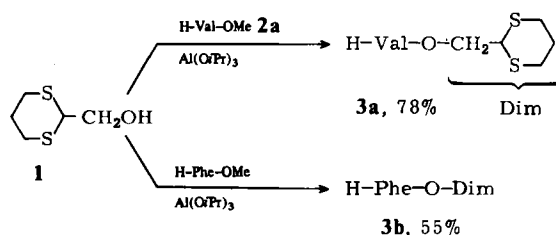
## 1,3-Dithian-2-yl-methylester als Zweistufen-Schutzgruppe für die Carboxyfunktion bei der Peptidsynthese\*\*

Von Horst Kunz\* und Herbert Waldmann

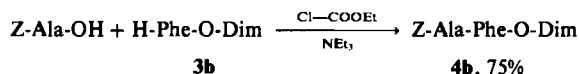
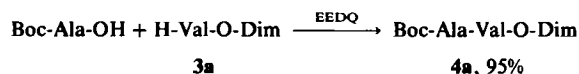
Zur Synthese empfindlicher Peptide, insbesondere der Glycopeptide, benötigt man Schutzgruppen, die unter sehr milden Bedingungen ablösbar sind<sup>[1]</sup>. Wir haben nun das auf der Aminoseite erprobte Zweistufen-Schutzgruppenprinzip der 1,3-Dithian-2-yl-methoxycarbonyl-(Dmoc)-Gruppe<sup>[2]</sup> in abgewandelter Form auf die Carboxyfunktion übertragen.

Zur Herstellung der Aminosäure-1,3-dithian-2-yl-methyl-(Dim)-ester 3 können die sauer katalysierte Veresterung oder die Chlorsulfit-Methode<sup>[3]</sup> wegen der mangelnden Stabilität des Dithian-methanols 1 in Gegenwart starker Säuren nicht herangezogen werden.

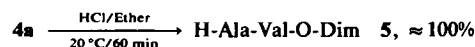
Dagegen ergibt die Umesterung der Aminosäure-methylester 2 mit 1 in Gegenwart von Aluminiumisopropoxid<sup>[3]</sup> glatt die gewünschten Aminosäure-Dim-ester 3<sup>[4]</sup>.



Die als Hydrochloride  $^1H$ -NMR-spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisierten Dim-Ester 3 können, da sie in Gegenwart nicht zu starker Säuren und Basen stabil sind, mit Z- und Boc-Aminosäuren nach dem Mischanhydrid-Verfahren bzw. in Gegenwart von Ethyl-2-ethoxy-1,2-dihydro-1-chinolin-carboxylat (EEDQ)<sup>[5]</sup> zu geschützten Dipeptid-Dim-estern 4 verknüpft werden.



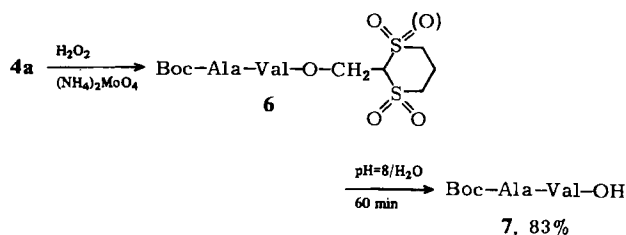
Wie die Dmoc-Derivate<sup>[2]</sup> sind auch die Dim-Ester gegen Trifluoressigsäure bzw. Chlorwasserstoff in Dichlormethan oder Ether bei Raumtemperatur stabil, so daß die Boc-Gruppe des Dipeptidesters 4a leicht und selektiv abgespalten werden kann.



Zur Freisetzung der Carboxyfunktion aus den gegen Triethylamin beständigen Dim-Estern 4 wird die Dithiangruppe mit Wasserstoffperoxid/Ammonium-molybdat zur Sulfoxidsulfon- oder Disulfon-Form 6 oxidiert. 6 ist so baselabil, daß bereits bei pH=8 und Raumtemperatur in einer ElcB-Reaktion vollständige C-terminale Deblockierung eintritt.

[\*] Prof. Dr. H. Kunz, H. Waldmann  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - H. W. dankt für ein Stipendium der Adolf-Todt-Stiftung.



Damit bieten die Dim-Ester einen gegen Säuren und nicht zu starke Basen wirksamen Schutz der Carboxygruppe bei Synthesen und speziell bei Peptidsynthesen, der durch Oxidation der Schutzgruppe unter äußerst milden Bedingungen aufgehoben wird. Nicht anwendbar ist das Verfahren, wenn oxidable Gruppen im Molekül vorhanden sind, z. B. bei Cystein-, Methionin- und Tryptophan-Derivaten.

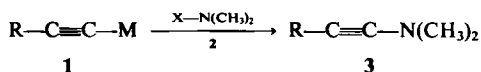
Eingegangen am 5. August,  
in veränderter Fassung am 9. September 1982 [Z 123]

- [1] H. Kunz, M. Buchholz, *Angew. Chem.* 93 (1981) 917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 894.  
[2] a) R. Barthels, H. Kunz, *Angew. Chem.* 94 (1982) 302; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 292; b) H. Kunz, R. Barthels, *Chem. Ber.* 115 (1982) 833.  
[3] M. Brenner, W. Huber, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1109.  
[4] L-Valin-1,3-dithian-2-yl-methylester-hydrochlorid (**3a** · HCl) 0.015 mol 1, 60 mg Aluminiumisopropoxid und 0.01 mol **2a** werden in einem Kolben mit Rückflußkühler 4 h bei 75 °C/12 Torr gehalten. Überschüssiges **2a** wird im Hochvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in Ether aufgenommen und mit wasserfreiem HCl/Ether versetzt. Das ausgefallene **3a** · HCl wird aus Aceton/Ether umgefällt. Ausbeute 2.25 g (78%),  $\text{Fp} = 180^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{25} + 3.3$  ( $c = 1$ , MeOH).  
[5] B. Belleau, G. Malek, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1651.

## 1-Alkinyllamine durch elektrophile Aminierung

Von Gernot Boche\*, Michael Bernheim und  
Manfred Nießner

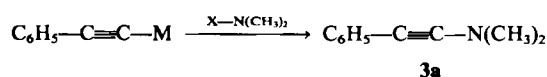
Die direkte Synthese von 1-Alkinyllaminen, z. B. **3**, aus 1-Alkinen sollte durch elektrophile Aminierung der leicht zugänglichen Acetylide **1**, etwa mit **2**, möglich sein.



M = Metall(derivat); X = anionische Austrittsgruppe

Tatsächlich wurde die erste gezielte Herstellung von 1-Alkinyllaminen 1960 nach diesem Schema durchgeführt<sup>[1]</sup>, doch war die Ausbeute (1.7%) so ungenügend, daß alternative Synthesewege erschlossen werden mußten<sup>[2]</sup>.

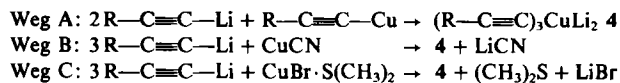
Als wir die Acetylide **1a-Li** und **1a-MgBr** mit **2** umsetzten<sup>[4e]</sup>, konnten wir die frühere Beobachtung<sup>[1]</sup> bestätigen: **1a-Li** ergab kein und **1a-MgBr** nur Spuren von **3a**.



**1a-Li:** M = Li **2a:** X = CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>  
**1a-MgBr:** M = MgBr **2b:** X = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>

[\*] Prof. Dr. G. Boche, Dr. M. Bernheim, M. Nießner  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Im Gegensatz dazu ließen sich die 1-Alkinyllcuprate **4**<sup>[6,7]</sup>, deren Herstellung aus Lithium-acetylen **1-Li** auf den Wegen A, B oder C erfolgen kann, elektrophil aminieren.



Dabei werden auch bei Überschuß an **2a** oder **2b** nur zwei der drei Acetylenreste von **4** aminiert, während einer als Kupferacetylid ausfällt und sich somit prinzipiell wiedergewinnen läßt [siehe Reaktionsgleichung (1) und Wege A-C].

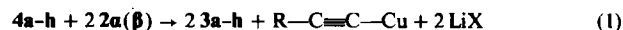


Tabelle 1 faßt die Ergebnisse zusammen; die Ausbeuten beziehen sich auf zwei aminierbare Acetylenreste.

Tabelle 1. Umsetzungen der nach Weg A, B oder C hergestellten 1-Alkinyllcuprate **4a-h** mit **2a** oder **2b** zu 1-Alkinyllaminen **3a-h**. Die Produkte **3a, f**, **g** sind beschrieben; **3b, c, d, e, h** wurden durch <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektroskopie sowie C,H,N-Analyse charakterisiert; mit **2a** können Acetylen-Kupplungsprodukte in ≈ 20proz. Ausbeute entstehen.

	1-Alkinyllcuprat R	Weg	Aminierungs- reagens	1-Alkinyllamin Ausb. [%]
<b>4a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	A	<b>2a</b>	<b>3a</b> 52 [a]
		A	<b>2a</b>	83 [b, c]
		B	<b>2a</b>	26 [a]
		C	<b>2b</b>	70 [b]
<b>4b</b>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	A	<b>2a</b>	<b>3b</b> 69 [b, d]
		A	<b>2b</b>	72 [b, d]
		C	<b>2b</b>	87 [b, d]
<b>4c</b>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	A	<b>2a</b>	<b>3c</b> 60 [a]
		A	<b>2b</b>	67 [a]
		B	<b>2b</b>	78 [a]
		C	<b>2b</b>	66 [a]
<b>4d</b>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	A	<b>2b</b>	<b>3d</b> 67 [b]
		B	<b>2b</b>	82 [a]
<b>4e</b>	Cyclohexyl	B	<b>2b</b>	<b>3e</b> 44 [a]
		C	<b>2b</b>	75 [b]
<b>4f</b>	tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	B	<b>2b</b>	<b>3f</b> 71 [b]
		C	<b>2b</b>	60 [a]
<b>4g</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si	C	<b>2b</b>	<b>3g</b> 45 [a, e]
		C	<b>2b</b>	67 [a]
<b>4h</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S	B	<b>2b</b>	<b>3h</b> 17 [b]
		C	<b>2b</b>	45 [a]

[a] Isoliertes **3**. [b] <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch aus dem Rohprodukt bestimmte Ausbeute. [c] Als Phenyllessigsäure-dimethylamid isoliert. [d] Völlige Abtrennung des Diethylethers ist mit Ausbeuteverlusten verbunden. [e] CuBr statt CuBr · S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Somit können Acetylene via Lithiumverbindung **1** und Cuprat **4** direkt in die 1-Alkinyllamine **3** umgewandelt werden.

Eingegangen am 9. August,  
in veränderter Fassung am 27. September 1982 [Z 129]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 34-38

- [1] V. Wolf, F. Kowitz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 638 (1960) 33, setzten die Grignard-Verbindung von Phenylacetylen mit Diethylchloramin zu *N,N*-Diethylphenylethylamin um.  
[2] a) H. G. Viehe, M. Reinstein, *Angew. Chem.* 76 (1964) 537; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 506; b) J. Ficini, C. Barbara, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1964, 871; c) *ibid.* 1965, 2787; d) R. Bujile, A. Halleux, H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 78 (1966) 593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 584; f) H. G. Viehe: „Ynamines“ in: *Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York 1969, S. 861-912.  
[4] Neuere zur elektrophilen Aminierung von „Carbanionen“: z. B. e) G. Boche, F. Bosold, M. Nießner, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3255.  
[6] Die Formel von **4**, (R-C≡C)<sub>3</sub>CuLi<sub>2</sub>, gibt lediglich die stöchiometrischen Verhältnisse wieder.  
[7] a) G. H. Posner, *Org. React.* 19 (1972) 1; b) *ibid.* 22 (1975) 253; c) G. M. Whitesides, W. F. Fischer, J. San Filippo, R. W. Bashe, H. O. House, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 4871; d) E. J. Corey, D. Floyd, B. H. Lipshutz, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 3418.