

änderungen der Bindungswinkel und -längen müssen im Vergleich zum *p*-Terphenyl gesehen werden, von dem eine sehr genaue Röntgenstrukturanalyse bekannt ist^[6]. Die Bindungslängen ergeben *keinen* Hinweis für eine Bevorzugung der Kekulé-Struktur (3). Der ungesättigte dreigliedrige Ring hat die gleichen Abmessungen wie Cyclopropen^[7].

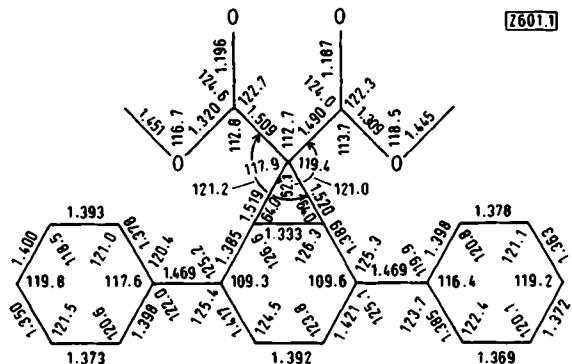


Abb. 1. Bindungslängen und -winkel von (4). Der Maximalwert aller Standardabweichungen beträgt 0.008 Å bzw. 0.5°.

Das Benzocyclopropen-System ist nicht ganz eben; der dreigliedrige und der sechsgliedrige Ring bilden einen Winkel von $1.5 \pm 0.5^\circ$. Die Ebenen der beiden Phenylsubstituenten sind im Kristall um 3.1° bzw. 8.2° gegenüber der Ebene des Benzolringes im Benzocyclopropen-System verdrillt.

Eingegangen am 18. November 1971 [Z 601]

- [1] E. Vogel, S. Korte, W. Grimme u. H. Günther, Angew. Chem. 80, 279 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 289 (1968).
- [2] M. Cooper u. S. L. Manatt, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1605 (1970).
- [3] J. B. Pawlizek u. H. Günther, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2050 (1971); H. Günther u. J. B. Pawlizek, Org. Magn. Res. 3, 267 (1971).
- [4] H. Dürr u. L. Schrader, Angew. Chem. 81, 426 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 446 (1969).
- [5] D. Sayre, Acta Cryst. 5, 60 (1952); J. Karle u. I. L. Karle, ibid. 21, 849 (1966); R. E. Long, Dissertation, University of California at Los Angeles 1965.
- [6] H. M. Rietveld, E. N. Maslen u. C. J. B. Clews, Acta Cryst. B 26, 693 (1970).
- [7] J. D. Dunitz u. V. J. Schomaker, J. Chem. Phys. 20, 1708 (1952); R. H. Kasai, R. J. Myers, D. F. Eggers u. K. B. Wiberg, ibid. 30, 512 (1959).

N-Formyl- β -hydroxy- α -aminoäure-äthylester (β -substituierte N-Formylserinester) aus 4-Äthoxycarbonyl-2-oxazolinen^[1]

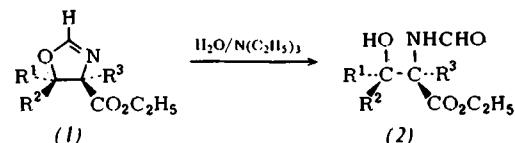
Von Dieter Hoppe und Ulrich Schöllkopf^[1]

4-Äthoxycarbonyl-2-oxazoline (1) erhält man bequem und in guten Ausbeuten aus Isocyanalkansäure-äthylestern und Carbonylverbindungen im schwach basischen alkoholischen Medium^[2]. Ihre Umwandlung in N-Formyl- β -hydroxy- α -aminoäure-äthylester (2) gelingt nahezu quantitativ durch Erwärmen von 1 mol (1) mit 2–3 mol Wasser und 0.03 mol Triäthylamin (gegebenenfalls unter Zusatz von wenig Äthanol).

Alkalische Hydrolyse ist bei 2-Oxazolinen unüblich^[3]. Bei den Verbindungen (1) gelingt sie wohl deshalb unter

[*] Dr. D. Hoppe und Prof. Dr. U. Schöllkopf
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

relativ milden Bedingungen, weil die negative Ladung, die beim Angriff eines Hydroxid-Ions an C-2 am benachbarten Stickstoff auftritt, im Nachbargruppeneffekt von der 4-ständigen Carbonylgruppe übernommen werden kann.



(2)	R ¹	R ²	R ³	Hydrolyse (Std.) [a]	Ausb. (%) [b]
(a)	H	H	H	0.1	90 [c]
(b)	CH ₃	H	H	0.5	68
(c)	(CH ₃) ₂ CH	H	H	1	91
(d)	C ₆ H ₅	H	H	1.5 [f]	51 [d]
(e)	CH ₃	CH ₃	H	3	80 [e]
(f)	—(CH ₂) ₅ —		H	6 [f]	92
(g)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	83
threo-(h)	C ₆ H ₅	H	CH ₃	6 [f]	20 [g]
erythro-(h)	H	C ₆ H ₅	CH ₃	6 [f]	56 [g]

[a] Bis (1) IR-spektroskopisch (1620 cm⁻¹) nicht mehr nachweisbar ist.

[b] Isoliertes Produkt.

[c] Rohprodukt.

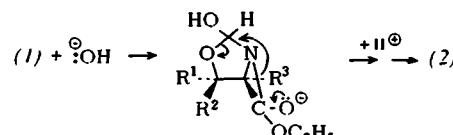
[d] Mit Wasser ausgefällt.

[e] Bei 0.05 Torr destilliert.

[f] 0.5 ml Äthanol pro g (1) zugesetzt.

[g] Nach chromatographischer Trennung der Diastereomeren.

Die Ebene, in der die Äthoxycarbonylgruppe liegt, muß hierfür senkrecht zu der des fünfgliedrigen Ringes stehen, was besonders durch *cis*-Substituenten am Ring erschwert wird. Mit dieser Vorstellung sind die unterschiedlichen Reaktionszeiten für die Hydrolyse (vgl. Tabelle) befriedigend zu deuten.



Wasserlösliche N-Formyl- β -hydroxy- α -aminoäure-äthylester (2) werden isoliert, indem man das überschüssige Wasser im Vakuum abzieht und sie destilliert oder mit Tetrachlorkohlenstoff oder Äther aufnimmt und auskristallisiert läßt; schwerlösliche Ester (2) werden mit Wasser ausgefällt. Durch Erhitzen mit 5N Salzsäure sind sie in β -Hydroxy- α -aminoäuren (β -substituierte Serine) überführbar.

N-Formyl-threonin-äthylester (2b)

5.4 g (34 mmol) *trans*-5-Methyl-4-äthoxycarbonyl-2-oxazolin^[2], 1.8 g Wasser und 0.1 g (0.1 mmol) Triäthylamin wurden 30 min auf 100°C erhitzt. Man destillierte das Wasser bei 1 Torr und 80°C Badtemperatur ab, fügte 10 ml Äther hinzu und ließ bei 0°C zur Kristallisation stehen. Man erhielt 3.9 g (68%) (2b) vom Fp = 74°C (aus Tetrachlorkohlenstoff/Chloroform 2:1). NMR-Spektrum (in CDCl₃): τ = 5.4 (m/C-2-H u. C-3-H); 5.6 (—OH); 8.75 ppm (d/J = 7 Hz, —CH₃).

(2b) wurde mit 5N Salzsäure in Threonin übergeführt. *allo*-Threonin war weder IR-spektroskopisch noch dünn-schichtchromatographisch nachweisbar.

erythro- und threo-N-Formyl-3-phenyl-2-methyl-serin-äthylester (2h)^[4, 5]

4.7 g (20 mmol) 4-Äthoxycarbonyl-5-phenyl-4-methyl-2-oxazolin^[2] (*cis:trans* = 2.5:1), 1.0 ml Wasser, 2.5 ml Äthanol und 0.1 g Triäthylamin wurden unter Rückfluß 6 Std. auf 100°C erhitzt. Man destillierte das Solvens im Wasserstrahlvakuum bei 100°C ab und chromatographierte den Rückstand (5.0 g) über 200 g Kieselgel (0.05–0.2 mm, Säulendurchmesser 3 cm) mit Essigsäure-äthylester/Chloroform (6:4). Die Fraktionen (je 20 ml) wurden dünnenschichtchromatographisch (Kieselgel F 1500 LS254, Schleicher und Schüll, gleiches Solvens) untersucht. Aus den Fraktionen mit der schneller wandernden Substanz ($R_f = 0.26$) blieben nach dem Vertreiben des Solvens im Wasserstrahlvakuum 2.8 g (56%) *erythro*-(2h) als zähes Öl zurück, das mit Äther/Pentan (2:1) bei –10°C langsam kristallisierte ($F_p = 74^\circ\text{C}$). NMR-Spektrum (CDCl_3): $\tau = 4.15$ und 4.85 ($d/J = 8.5$ Hz, –CHOH); 8.35 (s –CH₃)^[5]; 5.77 und 8.72 ppm (–OCH₂–CH₃)^[5].

Beim Einengen der Fraktionen mit der langsamer laufenden Komponente ($R_f = 0.19$) sowie der Mischfraktionen ergaben sich 1.5 g Öl, aus dem beim Versetzen mit 10 ml Äther 1.0 g (20%) *threo*-(2h) vom $F_p = 105^\circ\text{C}$ auskristallisierte. NMR-Spektrum (CDCl_3): $\tau = 5.0$ (–CHOH); 8.6 ^[5] und 8.73 (s –CH₃); 5.75 und 5.90 ^[5] sowie 8.70 und 8.83 ^[5] (–OCH₂–CH₃). Da die Signalgruppen in CD_3OD ihr Intensitätsverhältnis ändern, nehmen wir an, daß die Aufspaltungen durch die Konkurrenz von intra- und intermolekularer Wasserstoffbrücken-Bildung verursacht werden.

Eingegangen am 27. Januar 1972 [Z 606]

[1] Synthesen mit α -metallierten Isocyaniden. 12. Mitteilung. – 11. Mitteilung: U. Schöllkopf u. R. Schröder, Angew. Chem. 84, 289 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 311 (1972).

[2] D. Hoppe u. U. Schöllkopf, Angew. Chem. 82, 290 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 300 (1970).

[3] Übersicht: J. W. Cornforth in R. C. Elderfield: Heterocyclic Compounds. Bd. 5, Wiley, New York 1957, S. 386.

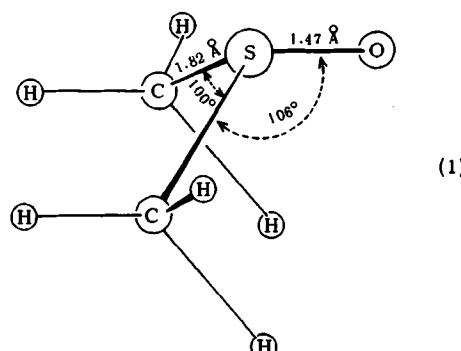
[4] Weniger ergiebige Zugänge zu 3-Phenyl-2-methyl-serinen: a) S. H. Pines, S. Karady u. M. Sletzinger, J. Org. Chem. 33, 1758 (1968); b) S. H. Pines, S. Karady, M. A. Kozlowski u. M. Sletzinger, ibid. 33, 1962 (1968).

[5] Die relativen chemischen Verschiebungen sind denen der *N*-Acetyl-Verbindungen sehr ähnlich; vgl. [4b].

Die „S=O-Bindung“^[1]

Von Hans Bock und Bahman Solouki^[a]

Bei Sulfoxiden^[2] $\text{R}^1\text{—SO—R}^2$ wie



[a] Prof. Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. B. Solouki
Chemische Institute der Universität
6 Frankfurt 70, Ludwig-Rehn-Straße 14

wird aus dem kurzen Abstand d_{SO} auf eine S=O-Doppelbindung und aus der pyramidalen C_s -Konformation auf ein Schwefel-Elektronenpaar n_s geschlossen. Da der Schwefel von insgesamt zehn Valenzelektronen umgeben ist, wird das π_{SO} -System mit einem 3d-Orbital formuliert. CNDO/2-Rechnungen unter Einschluß von 3d-Orbitalen^[3] ergeben für die obersten fünf besetzten Molekülorbitale von Dimethylsulfoxid im CSC- und CSO-Winkelbereich 90–120° das Korrelationsdiagramm der Abbildung 1.

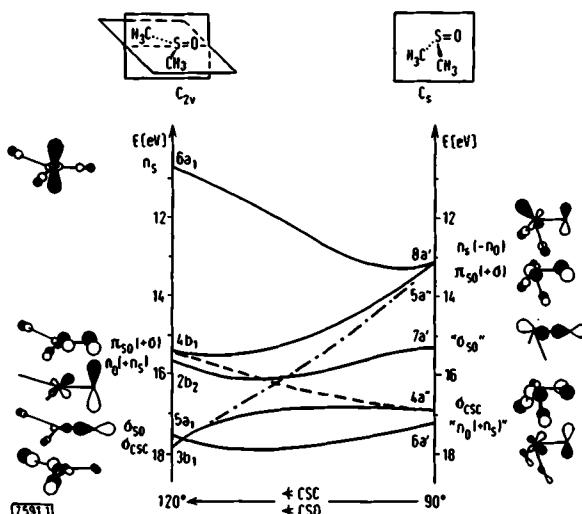


Abb. 1. Korrelationsdiagramm für Dimethylsulfoxid.

Aus den in Abbildung 1 skizzierten CNDO/2-Orbitalen ist ersichtlich, daß infolge der Elektronendelokalisation über das gesamte Molekülskelett eine Typisierung schwerfällt: Mit abnehmendem Zentralwinkel $\angle \text{CSC}$ wird das n_s -Elektronenpaar durch zunehmende Beimischung von n_{O} - und σ -Anteilen stabilisiert, das zweitoberste $\pi_{\text{SO}}(+\sigma)$ -Orbital durch weitere Abnahme des π -Anteils destabilisiert. Die nächstfolgenden Molekülorbitale lassen sich grob als $n_{\text{O}}(+n_s)$, σ_{SO} sowie σ_{CSC} charakterisieren, wobei die Leitlinien $4b_1 \rightarrow 5a''$ und $3b_1 \rightarrow 4a''$ gleicher irreduzibler Darstellung der „non crossing rule“^[4] folgen.

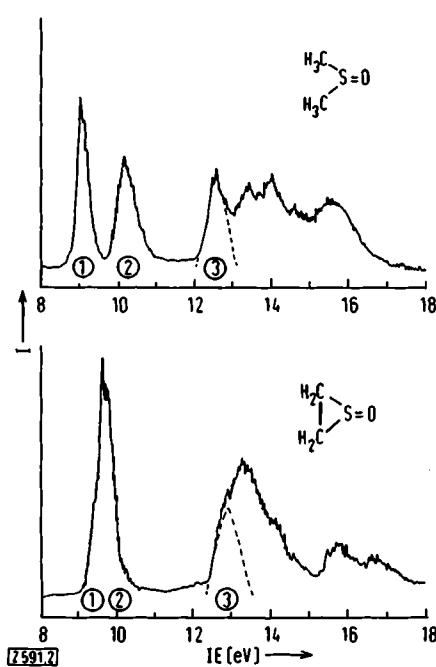


Abb. 2. PE-Spektren von Dimethylsulfoxid und Äthylsulfoxid.