

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].

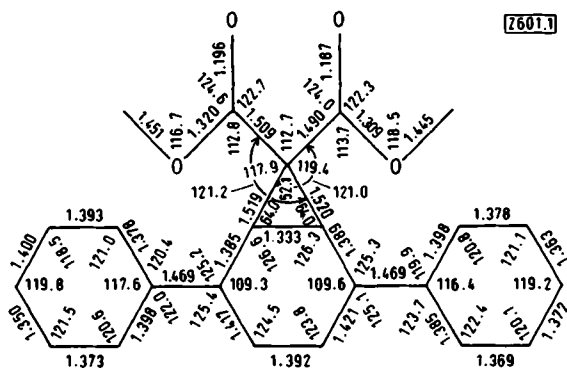


Abb. 1. Bindungslängen und -winkel von (4). Der Maximalwert aller Standardabweichungen beträgt 0.008 Å bzw. 0.5°.

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 verdreht.

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).

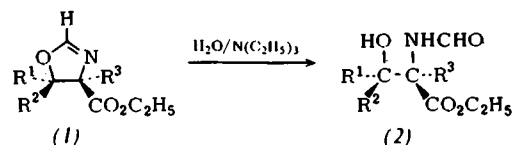
N-Formyl- β -hydroxy- α -aminosäure-äthylester (β -substituierte *N*-Formylserinester) aus 4-Äthoxycarbonyl-2-oxazolin^[1]

Von Dieter Hoppe und Ulrich Schöllkopf^[*]

4-Äthoxycarbonyl-2-oxazolin (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 -aminosäure-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

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	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.

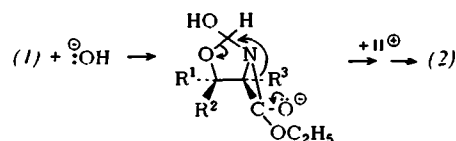
[d] Mit Wasser ausgefällt.

[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 -aminosäure-äthylester (2) werden isoliert, indem man das überschüssige Wasser im Vakuum abzieht und sie destilliert oder mit Tetrachlorkohlenstoff oder Äther aufnimmt und auskristallisieren läßt; schwerlösliche Ester (2) werden mit Wasser ausgefällt. Durch Erhitzen mit 5N Salzsäure sind sie in β -Hydroxy- α -aminosäuren (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.

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

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*-(2*h*) vom $F_p=105^\circ\text{C}$ auskristallisierten. NMR-Spektrum (CDCl_3): $\tau=5.0$ ($-\text{CHOH}$); 8.6^[5] und 8.73 (s/ $-\text{CH}_3$); 5.75 und 5.90^[5] sowie 8.70 und 8.83^[5] ($-\text{OCH}_2-\text{CH}_3$). 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.

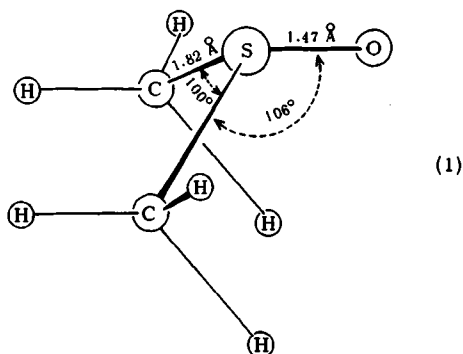
Eingegangen am 27. Januar 1972 [Z 606]

- [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. Sletzing, J. Org. Chem. 33, 1758 (1968); b) S. H. Pines, S. Karady, M. A. Kozlowski u. M. Sletzing, *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*^(*)

Bei Sulfoxiden^[2] R^1-SO-R^2 wie



[*] 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 oberen fünf besetzten Molekülorbitale von Dimethylsulfoxid im CSC- und CSO-Winkelbereich 90° – 120° das Korrelationsdiagramm der Abbildung 1.

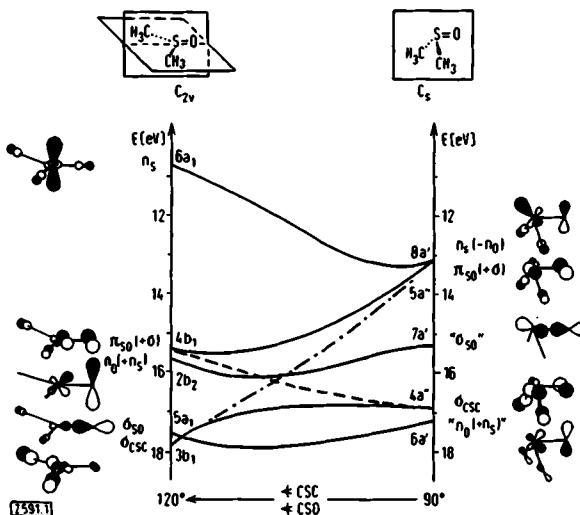


Abb. 1. Korrelationsdiagramm für Dimethylsulfoxid.

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 \neq CSC wird das n_5 -Elektronenpaar durch zunehmende Beimischung von n_0^- - und σ -Anteilen stabilisiert, das zweitoberste $\pi_{50}(\sigma)$ -Orbital durch weitere Abnahme des π -Anteils destabilisiert. Die nächstfolgenden Molekülorbitale lassen sich grob als $n_0(+n_5)$, σ_{50} 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.

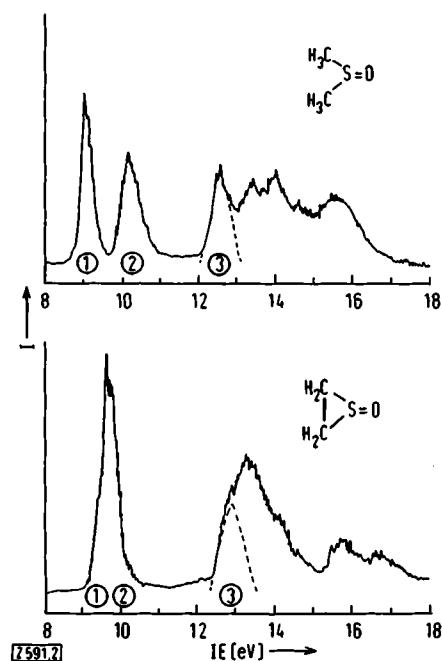


Abb. 2. PE-Spektren von Dimethylsulfoxid und Äthylensulfoxid.