

IR-spektroskopische Untersuchung der Umsetzung von **1** mit **2e** zeigte, bildet sich bei -78°C zunächst rasch **3e**, das sich ab ca. -30°C in **4e** umwandelt. - 3) Die Ringschluß-Reaktionen setzen sinngemäß genügend elektrophile CO-Liganden voraus. Dies erklärt, warum das Cobalt-Analogon von **1** mit **2a-e** keine Cycloaddukte vom Typ **4** ergibt.

Eingegangen am 15. April,
ergänzt am 1. Juli 1981 [Z 10]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 434-456

- [1] W. A. Herrmann, J. M. Huggins, B. Reiter, Ch. Bauer, *J. Organomet. Chem.* **214** (1981) C 19.
- [5] W. A. Herrmann, Ch. Bauer, Chem. Ber., im Druck.
- [7] W. A. Herrmann, Ch. Bauer, G. Kriechbaum, H. Kunkely, M. L. Ziegler, D. Speth, E. Guggolz, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [9] W. A. Herrmann, Ch. Bauer, B. Balbach, M. L. Ziegler, noch unveröffentlicht.
- [10] b) Zusammenfassung: W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.*, im Druck; *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 65.

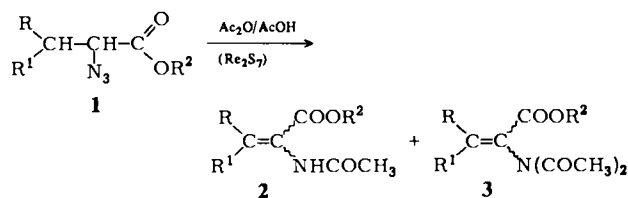
Eine einfache, allgemein anwendbare Synthese von *N*-Acetyl-dehydro- α -amino-säuren**

Von *Franz Effenberger** und *Thomas Beißwenger*

Für die Synthese von α -Aminosäuren werden Dehydroaminosäuren als Edukte benutzt. So konnte z. B. über die Addition von aciden Verbindungen wie Malonsäure-Derivaten, Indol, Imidazol und Thiolen an Dehydroaminosäuren eine Reihe von Aminosäuren hergestellt werden^[1]. Besondere Bedeutung hat die enantioselektive Hydrierung von *N*-Acyl-dehydroaminosäuren bzw. -aminosäureestern in Gegenwart von optisch aktiven Metallkomplex-Katalysatoren, die mit sehr hoher optischer Ausbeute *N*-Acylaminosäuren bzw. -aminosäureester ergibt^[2].

Die bisher bekannten Synthesen von Dehydroaminosäuren sind entweder aufwendig, nicht allgemein anwendbar oder basieren auf Aminosäuren als Ausgangsverbindungen^[1]. Bei der durch Alkoholat katalysierten Herstellung von Brenztraubensäureester aus 2-Azidopropionsäureester wurde kürzlich der postulierte intermediäre 2-Iminopropionsäureethylester durch vorsichtige Acetylierung als *N*-Acetyl-dehydroalaninethylester abgefangen^[3].

Wir haben jetzt aus 2-Azidocarbonsäureestern 1 durch Erwärmen in Acetanhydrid oder Acetanhydrid/Essigsäure in Gegenwart katalytischer Mengen Rheniumheptasulfid die *N*-Acetyl- 2 und/oder *N,N*-Diacetyl-dehydro- α -amino-säureester 3 erhalten (Tabelle 1). Die Azidocarbonsäure-ester 1 sind nahezu quantitativ aus den entsprechenden α -Halogen-Derivaten in einer Phasentransfer-Reaktion mit Aliquat 336 als Katalysator zugänglich. Die ausschließliche Bildung von 2 kann durch ein kleineres Verhältnis $\text{Ac}_2\text{O}/\text{AcOH}$, vorteilhafterweise in Gegenwart von HCl, erreicht werden. Günstiger ist die Aufarbeitung des Gemisches 2+3 mit Wasser (praktisch kein Ausbeuteverlust).



[*] Prof. Dr. F. Effenberger, Th. Beißwenger
Institut für Organische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde vom BMFT innerhalb eines Degussa-Förderungsvorhabens unterstützt (BCT 312).

Tabelle 1. *N*-Acetyl- 2 und *N,N*-Diacetyl-dehydro- α -aminosäureester 3 aus 2-Azidocarbonsäureestern 1. Solv. = Solventien. A: in Ac_2O , B: in $\text{Ac}_2\text{O}/\text{AcOH}$ (3/7), C: in $\text{Ac}_2\text{O}/\text{AcOH}$ (2/3)/HCl, D: in $\text{Ac}_2\text{O}/\text{AcOH}$ (1/1), E: in $\text{Ac}_2\text{O}/\text{AcOH}$ (1/4)/HCl.

	R	R ¹	R ²	Solv.	2	Ausb. [%]		Solv.	2
						+	3		
a	H	H	Me	A	39	+	40	B	71
b	H	<i>n</i> -Pr	Me	A	20	+	75	C	91
c	H	Ph	Et	D	33	+	57	E	90
d	Me	Me	Me	A			93	C	90
e	H	PhS	Me					C	77

Z/E-Isomerengemische von 2, $R^1=H$, $R\neq H$, lassen sich mit Chlorwasserstoff in Ether^[1] quantitativ in die für die enantioselektive Hydrierung^[2] geeigneten Z-Isomere umwandeln. Ebenfalls ohne Schwierigkeiten und mit hohen Ausbeuten verläuft die alkalische Verseifung von **2** zu N-Acetyl-dehydroamino-säuren^[4].

Eingegangen am 11. November 1981 [Z 20]

- [1] U. Schmidt, J. Häusler, E. Öhler, H. Poisel, *Progr. Chem. Org. Nat. Prod.* **37** (1979) 251, zit. Lit.
- [2] V. Čaplar, G. Comisso, V. Šunjić, *Synthesis* **1981**, 85; H. Brunner, *Chem. Unserer Zeit* **14** (1980) 177.
- [3] P. A. Manis, M. V. Rathke, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 4952.
- [4] U. Schöllkopf, R. Meyer, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1469.

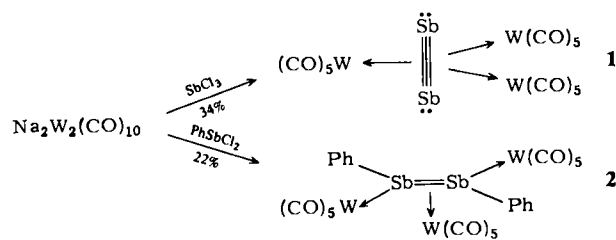
Antimon-Homologe von Distickstoff und Azobenzol als Komplex-Liganden:

Herstellung und Struktur von $[\text{Sb} \equiv \text{Sb}(\text{W}(\text{CO})_5)_3]$ und $[\text{PhSb} \equiv \text{SbPh}(\text{W}(\text{CO})_5)_3]^{**}$

Von *Gottfried Huttner**, *Ute Weber*, *Beate Sigwarth* und
Olaf Scheidsteeger

Das Homologe des Distickstoffs $\text{:Sb}\equiv\text{Sb:}$ ist nur bei hohen Temperaturen in der Gasphase existenzfähig, das Homologe des Azobenzols $\text{Ph}-\text{Sb}\equiv\text{Sb}-\text{Ph}$ ist als monomeres Molekül im freien Zustand nicht beständig.

In den Verbindungen 1 und 2 sind diese reaktiven Spezies nun erstmals als Komplexliganden stabilisiert worden. Der Diantimon-Komplex 1 entsteht bei der reduktiven Enthalogenisierung von SbCl_3 mit $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$; aus



PhSbCl₂ bildet sich unter den gleichen Bedingungen (Tetrahydrofuran, 20°C; SiO₂, Toluol/*n*-Pentan als Eluens) das „Stibobenzol“-Derivat **2**. Beide Komplexe liegen als bei 20°C auch an Luft stabile rote Kristalle (Fp = 140 bzw. 110°C (Zers.)) vor. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten, ihr Bau durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert (Fig. 1).

Im sternförmigen Diantimon-Komplex **1** bildet die Sb₂-Hantel die Achse eines Sb₂W₃-Gerüsts mit idealisierter

[*] Prof. Dr. G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

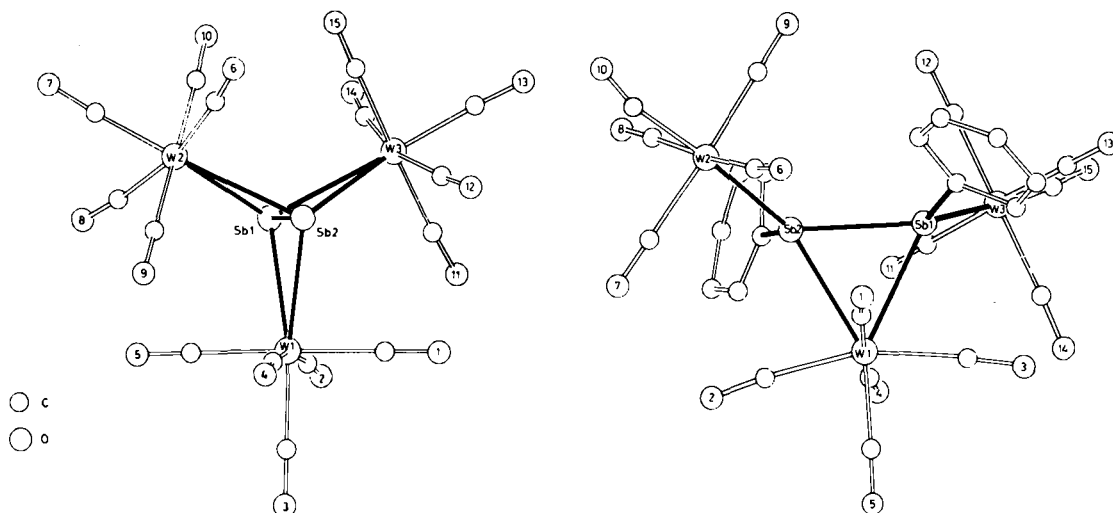


Fig. 1. Strukturen der neuen Komplexe 1 (links) und 2 (rechts) im Kristall.

D_{3h} -Symmetrie. Alle drei Bindungs-Elektronenpaare des $Sb \equiv Sb$ -Liganden sind koordinationschemisch aktiv und binden insgesamt drei $W(CO)_5$ -Einheiten. Diese neuartige Bindungssituation, in der ein N_2 -homologer Ligand „side-on“ als 6e-Donor an drei 16e-Fragmente koordiniert wird, haben wir vor kurzem für das zu 1 homologe Molekül $[As \equiv As\{W(CO)_5\}_3]$ erstmals beobachtet und analysiert^[6]. Trotz Aufweitung durch die koordinative Wechselwirkung ist der $Sb-Sb$ -Abstand im Diantimon-Liganden mit 266.3 pm gegenüber einer $Sb-Sb$ -Einfachbindung um 20 pm verkürzt^[1b]. Einen ähnlich kurzen $Sb-Sb$ -Abstand von 270.6 pm findet man für 2, in dem das Azobenzol-Homologe $PhSb \equiv SbPh$ über beide freien Elektronenpaare als σ -Ligand und über die Doppelbindung als π -Ligand koordiniert wird. Während ähnliche Koordinationsformen für „Arsenobenzol“ schon früher beobachtet wurden^[5b], ist 2 das erste Beispiel eines Komplex-stabilisierten „Stibobenzols“.

Eingegangen am 30. November 1981 [Z 16]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 411-424

- [1] b) B. J. Aylet: *Organometallic Compounds*, Vol. 1, Teil 2, Chapman and Hall, London 1979, und dort zitierte Literatur.
[5] b) G. Huttner, H.-G. Schmid, A. Frank, O. Orama, *Angew. Chem.* 88 (1976) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 234.
[6] B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 226 (1982) C5.

1,4-Dialkylgermabenzole – Erzeugung und Nachweis in der Gasphase**

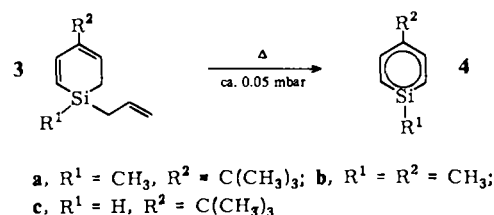
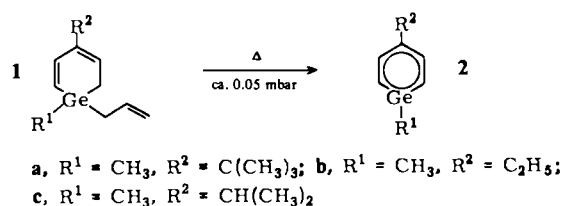
Von Gottfried Märkl, Dieter Rudnick, Reinhard Schulz und Armin Schweig*

Wir berichten über den ersten, direkten spektroskopischen Nachweis 1,4-dialkylierter Germabenzole in der

[*] Prof. Dr. A. Schweig, R. Schulz
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Prof. Dr. G. Märkl, Dr. D. Rudnick
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] 95. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 94. Mitteilung: G. Gross, R. Schulz, A. Schweig, C. Wentrup, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1078; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1021.

Gasphase durch VTPES-Experimente (Variable Temperature Photoelectron Spectroscopy)^[3a, 4a].



Die Germabenzol- 2 und die Silabenzol-Derivate 4 wurden aus den Allylcyclohexadienen 1 bzw. 3 nach der Methode von Barton et al.^[6a, b] durch Gasphasenpyrolyse (450–550 °C, ca. 0.05 mbar) erzeugt. Da bei diesen Reaktionen nur ein partieller Umsatz (Ausnahme: $3b \rightarrow 4b$) zu erzielen war, wurden die PE-Spektren von 2 und 4 im Bereich ihrer beiden Ionisationsbanden (7–9.5 eV) aus den Produkt- und Eduktspektren durch Spektrsubtraktion gewonnen.

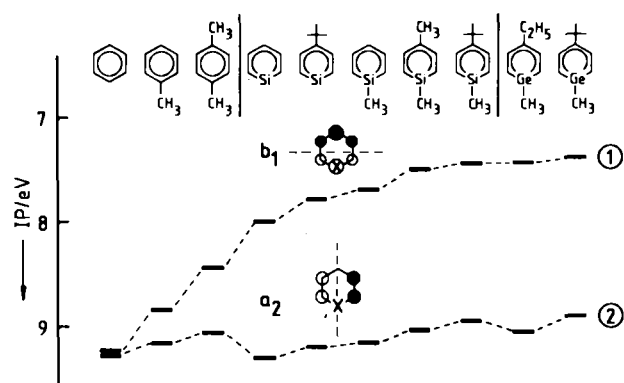


Fig. 4. Vertikale Ionisierungsenergien (IP) ($^2B_1(\pi)$ ① und $^2A_2(\pi)$ ②) von Benzol-, Silabenzol- und Germabenzol-Derivaten. Die Daten des unsubstituierten Silabenzols und des 1-Methyl-1-silabenzols wurden Lit. [7b] bzw. [6c] entnommen.