

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. Krichbaum, 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.

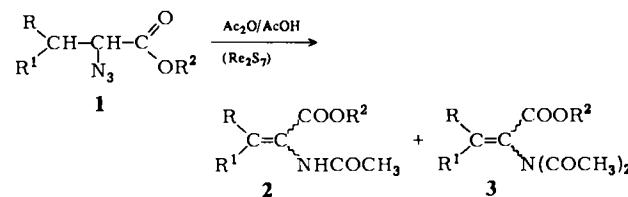
Eine einfache, allgemein anwendbare Synthese von N-Acetyl-dehydro- α -aminoäuren**

Von Franz Effenberger* und Thomas Beißwenger

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

Die bisher bekannten Synthesen von Dehydroaminoäuren sind entweder aufwendig, nicht allgemein anwendbar oder basieren auf Aminoäuren 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 Rhodiumheptasulfid die N-Acetyl- 2 und/oder N,N-Diacetyl-dehydro- α -aminoäurester 3 erhalten (Tabelle 1). Die Azidocarbonsäureester 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 -aminoäurester 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. [%]			
					+	3	Solv.	2
a	H	H	Me	A	39	+	B	71
b	H	n-Pr	Me	A	20	+	C	91
c	H	Ph	Et	D	33	+	E	90
d	Me	Me	Me	A			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-dehydroaminoäuren^[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. W. Rathke, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4952.
- [4] U. Schöllkopf, R. Meyer, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1469.

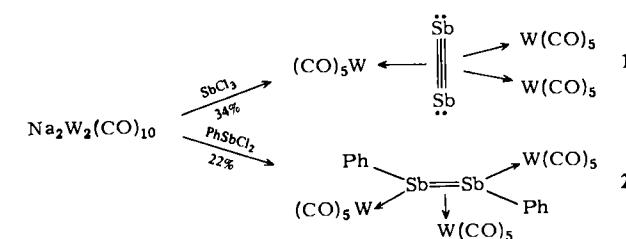
Antimon-Homologe von Distickstoff und Azobenzol als Komplex-Liganden:

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

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

Das Homologe des Distickstoffs $:\text{Sb}=\text{Sb}:$ ist nur bei hohen Temperaturen in der Gasphase existenzfähig, das Homologe des Azobenzols $\text{Ph}=\text{Sb}=\text{Sb}=\text{Ph}$ 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 Enthalogenierung von SbCl_3 mit $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$; aus



PhSbCl_2 bildet sich unter den gleichen Bedingungen (Tetrahydrofuran, 20°C ; SiO_2 , Toluol/n-Pentan als Eluens) das „Stibobenzol“-Derivat 2. Beide Komplexe liegen als bei 20°C auch an Luft stabile rote Kristalle ($\text{Fp} = 140$ 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 Sb_2 -Hantel die Achse eines Sb_2W_3 -Gerüstes mit idealisierter

[*] Prof. Dr. G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7700 Konstanz

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

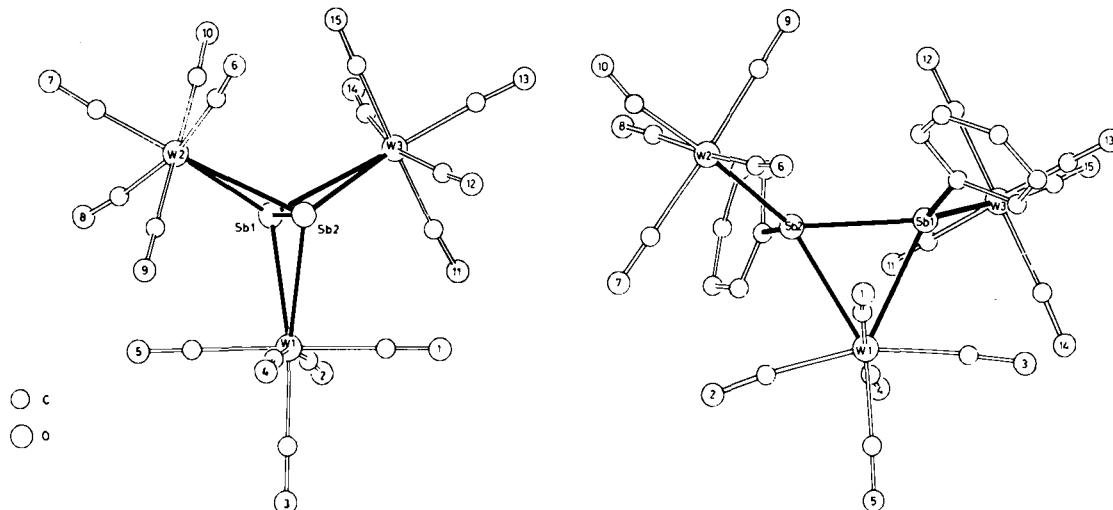


Fig. 1. Strukturen der neuen Komplexe **1** (links) und **2** (rechts) im Kristall.

D_{3h} -Symmetrie. Alle drei Bindungs-Elektronenpaare des $Sb \equiv Sb$ -Liganden sind koordinationschemisch aktiv und binden insgesamt drei $W(CO)_3$ -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 Moleköl $[As \equiv As \cdot W(CO)_3]_3$ 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^[5h], ist **2** das erste Beispiel eines Komplex-stabilisierten „Stibobenzols“.

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

- [1] b) B. J. Aylett: *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 **Gotfried Märkl, Dieter Rudnick, Reinhard Schulz** und **Armin Schweig***

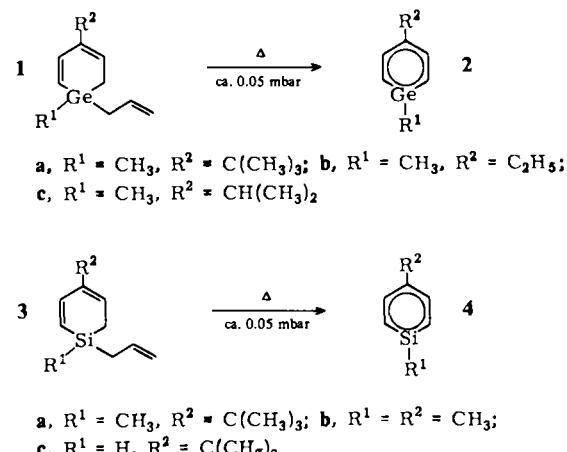
Wir berichten über den ersten, direkten spektroskopischen Nachweis 1,4-dialkylierter Germabenzole in der

[*] 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**–**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 Spektrensubtraktion gewonnen.

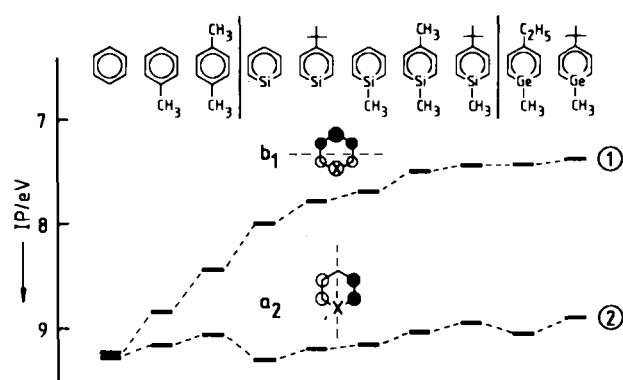


Fig. 4. Vertikale Ionisierungsenergien (IP) ($^3B_1(\pi)$ ① und $^3A_2(\pi)$ ②) von Benzol-, Silabenzol- und Germabenzol-Derivaten. Die Daten des unsubstituierten Silabenzols und des 1-Methyl-1-silabenzols wurden Lit. [7b] bzw. [6c] entnommen.