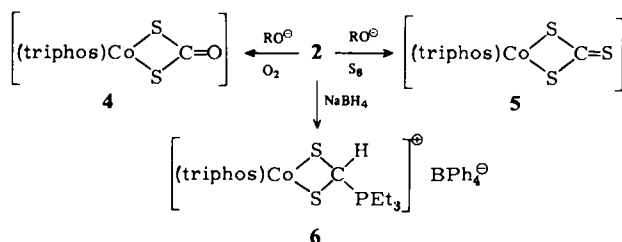


Die hohe Reaktivität des Liganden $\text{Et}_3\text{P}-\text{CS}_2$ ermöglicht es, den Cobaltkomplex **2** vielfältig umzuwandeln. Die Bindung C^1-P kann durch Nucleophile wie Alkoxid-Ionen gespalten werden; in Gegenwart von O_2 oder S_8 entsteht dabei **4** bzw. **5** mit den Liganden S_2CO^{2-} bzw.



$\text{S}_2\text{CS}_2^{2-}$. Es gelingt auch, Nucleophile an die C^1-P -Bindung zu addieren; so reagiert **2** mit NaBH_4 zum Hydrid-Addukt **6**.

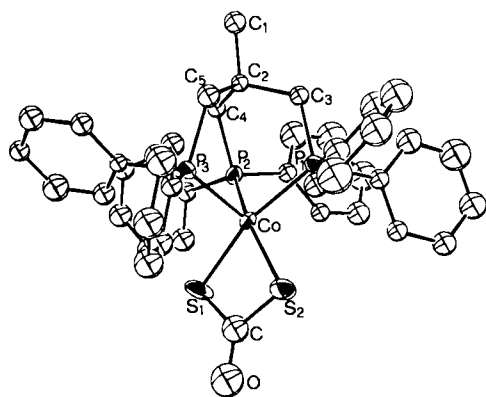


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **4** im Kristall; Schwingungseilipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel [°]: $\text{Co}-\text{P}(1-3)=2.246-2.271(7)$, $\text{Co}-\text{S}1=2.260(7)$, $\text{Co}-\text{S}2=2.250(6)$, $\text{C}-\text{S}1=1.70(3)$, $\text{C}-\text{S}2=1.69(3)$, $\text{C}-\text{O}=1.27(3)$ Å, $\text{S}1-\text{Co}-\text{P}1=165.6(3)$, $\text{S}2-\text{Co}-\text{P}2=155.5(4)$, $\text{S}1-\text{Co}-\text{S}2=75.5(3)$, $\text{S}1-\text{C}-\text{S}2=109.1(16)$, $\text{S}1-\text{C}-\text{O}=124.7(22)$, $\text{S}2-\text{C}-\text{O}=126.2(21)^\circ$ [4].

Nach einer Röntgen-Strukturanalyse^[4] (Fig. 1) enthält **4** ein fünffach koordiniertes Cobaltatom; es ist von den drei P-Atomen des triphos-Liganden und den beiden S-Atomen des $\text{S}_2\text{CO}_2^{2-}$ -Liganden verzerrt quadratisch-pyramidal umgeben.

Eingegangen am 4. Mai 1981 [Z 5]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 471-476

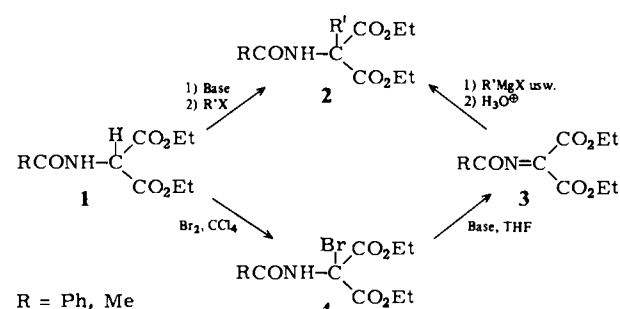
[4] Automatisches Diffraktometer Philips PW 1100. Kristallographische Daten: $a=20.294(8)$, $b=17.954(7)$, $c=10.218(4)$ Å; orthorhombisch, Raumgruppe $\text{Pn}2_1\text{a}$, $Z=4$; 1065 beobachtete Intensitäten, $I \geq 3\sigma(I)$, Verfeinerung bis $R=0.063$ bzw. $R_w=0.056$.

Reaktion von Acyliminomalonestern mit C-Nucleophilen, eine Umpolung bei der Acylaminomalonesters-Synthese von α -Aminosäuren

Von Reiner Kober, Willi Hammes und Wolfgang Steglich*

Bei der Synthese von α -Aminosäuren nach Sörensen^[1] ist die Alkylierung eines Acylaminomalonesters (**1**→**2**) der entscheidende Schritt. Wie wir fanden, lassen sich Substi-

tutionsprodukte des gleichen Typs auch durch Addition von Organometall-Verbindungen und anderen C-Nucleophilen an Acyliminomalonestern **3**^[2] herstellen.



R = Ph, Me

Als Vorläufer von **3** haben sich die durch Bromierung von Acylaminomalonestern in 80–88% Ausbeute zugänglichen Bromester **4** bewährt. Mit Hünig-Basis in Tetrahydrofuran (THF) liefert z. B. **4** (R=Ph) quantitativ **3** (R=Ph), das durch IR-Banden bei 1696 und 1686 cm^{-1} (CHCl_3) charakterisiert ist^[4]. Tropft man zu dieser Lösung bei -78 bis -100°C die äquimolare Menge einer vorgekühlten Grignard-Verbindung in THF, so entstehen in 50–85% Ausbeute die C-Additionsprodukte **2** (Tabelle 1). **4** läßt sich auch direkt mit zwei Äquivalenten $\text{R}'\text{MgX}$ zu **2** umsetzen.

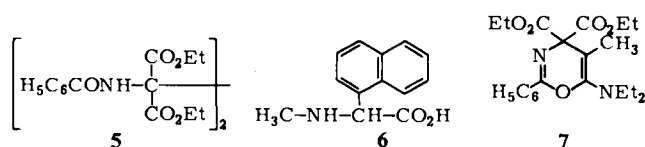
Tabelle 1. Ausbeuten der bei der Umsetzung von **3** oder **4** mit C-Nucleophilen entstehenden Produkte **2** und deren Schmelzpunkte (Auswahl) [a].

	R	R'	C-Nucleophil	Ausb. [%]	Fp [°C]
2a	Ph	Me	MeLi MeMgBr	78 70	47
2b	Ph	<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -BuLi	66	54
2d	Ph	1-Naphthyl	1-Naphthyl-MgBr	70–77	145–146
2e	Ph	2-Pyridyl	2-Pyridyl-Li	50	114–115
2f	Ph'	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$	54	86–87
2g	Ph	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CMgBr}$	61	51–52
2h	Ph	O_2NCH_2-	$\text{MeNO}_2/\text{EtN}(\text{Pr})_2$	88	77
2j	Me	2-Oxo-1-cyclopentyl	1-Morpholino-cyclopenten	72	120.5
2m	Ph	$\text{MeO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{CN})-$	$\text{MeO}_2\text{CCH}_2\text{CN}/\text{Base}$	92	Öl
2o	Ph	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})-$	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Et}$	97.5	120–123
2p	Ph	$\text{Et}_2\text{NCO}-\text{CH}(\text{Me})-$	$\text{Me}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{NEt}_2$	68	Harz

[a] Alle Verbindungen ergaben passende Elementaranalysen und spektroskopische Daten. [b] $\text{Ph}'=p$ -Chlorphenyl.

Die *N*-Benzoylgruppe und Arbeiten bei tiefer Temperatur verhindern Nebenreaktionen wie Addition der Organometall-Komponente an den Stickstoff, Angriff auf die Estergruppen sowie radikalische Reduktion zu **1** und Dimerisierung zu **5**.

Die neue Methode ermöglicht auch eine einfache Herstellung von *N*-Alkyl- α -aminosäuren. Dazu wird das nach Zugabe der Grignard-Verbindung zum Benzoyliminomalonestern **3** (R=Ph) erhaltene Rohprodukt mit Dimethylsulfat im Überschuß unter Zusatz von etwas NaH methyliert (60 h, 30°C). Nach Hydrolyse und Decarboxylierung mit 48proz. HBr wird so in guter Gesamtausbeute z. B. *N*-Methyl-2-(1-naphthyl)glycin **6** erhalten.



[*] Prof. Dr. W. Steglich, R. Kober, Dr. W. Hammes
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

Auch CH-acide Verbindungen wie Nitroalkane lassen sich in Gegenwart von Basen problemlos an **3** addieren. Mit Enaminen entstehen Addukte, die bei saurer Aufarbeitung 2-Oxoalkyl-Derivate (z. B. **2j**) ergeben. Diethyl(1-propinyl)amin reagiert mit **3** (R = Ph) zum isolierbaren Cycloaddukt **7**, das sich mit 1 N HCl zum Amid **2p** hydrolysieren läßt.

Mit dem neuen Verfahren können Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl- und Alkinyreste in Benzoylaminomalonestern eingeführt werden, wodurch der Anwendungsbereich der klassischen, auf Elektrophile beschränkten Sörensen-Synthese beträchtlich erweitert wird.

Eingegangen am 25. September 1981 [Z 27]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 542–548

- [1] Vgl. z. B. Zusammenfassung in J. P. Greenstein, M. Winitz: *Chemistry of the Amino Acids*, Wiley, New York 1961.
[2] Umsetzung von *N*-(2,2,2-Trihalogenethyliden)-carbonsäureamiden (*N*-Acyl-trihalogenacetaldiminen) mit C-Nucleophilen: F. Weygand, W. Steglich, W. Oettmeier, *Chem. Ber.* 103 (1970) 818; vgl. auch F. Weygand, W. Steglich, *ibid.* 98 (1965) 487.
[4] Vgl. F. Weygand, W. Steglich, I. Lengyel, F. Fraunberger, A. Meierhofer, W. Oettmeier, *Chem. Ber.* 99 (1966) 1944; Alkoxy-carbonyliminomalonester: D. von der Brück, R. Bühler, H. Plieninger, *Tetrahedron* 28 (1972) 791; D. Seyferth, H. Shih, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2336.

Ein neuer Weg zum Aufbau von Pyridin-Derivaten: Reaktion von *N*-Methylen-*tert*-butylamin (*N*-*tert*-Butylmethanimin) mit Enaminen**

Von Mitsuo Komatsu*, Hideo Ohgishi, Shigeki Takamatsu, Yoshiki Ohshiro und Toshio Agawa

Wir berichten über eine mechanistisch neuartige Methode zur Synthese 3,5-disubstituierter Pyridine^[2], die sich durch gute Ausbeuten und leicht verfügbare Edukte auszeichnet.

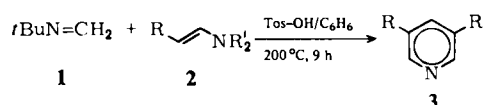


Tabelle 1. Synthese 3,5-disubstituierter Pyridine **3**.

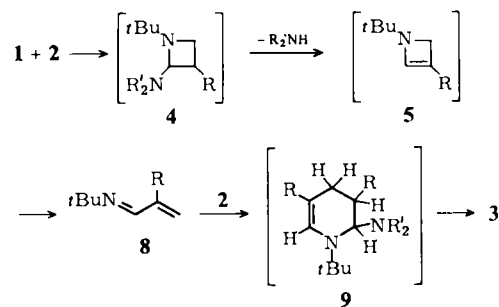
	R	NR ₂	Katalysator	Ausb. [%] [a]
a	Me	Piperidino	Tos-OH	67
b	Et	Piperidino	Tos-OH	72
c	<i>i</i> -Pr	Piperidino	Tos-OH	78
d	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	Piperidino	—	85
e	Ph	Morpholino	—	73
f	PhS	Dimethylamino	Tos-OH	87

[a] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt; Ausbeuten an isolierten Produkten sind 0–20% niedriger.

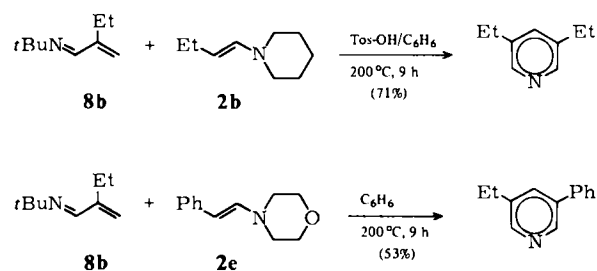
Die Pyridin-Derivate **3** lassen sich durch Erhitzen von *N*-Methylen-*tert*-butylamin **1**^[3] mit den Enaminen **2** (Molverhältnis 1:2) in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure (0.03 Äquiv.) erhalten (Tabelle 1). Enamine mit sterisch anspruchsvollen Substituenten (Ph, *c*-C₆H₁₁) setzen sich auch unkatalysiert um.

[*] Prof. Dr. T. Agawa, Prof. Dr. Y. Ohshiro, Dr. M. Komatsu, H. Ohgishi, S. Takamatsu
Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering,
Osaka University
Yamada-oka, Suita, Osaka 565 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Erziehungsministerium (Nr. 543 025) und der Watanabe-Stiftung unterstützt.



Zur Erklärung des Reaktionsverlaufs nehmen wir an, daß die Azadiene **8** als Zwischenstufe auftreten; in einer Cycloaddition^[4] reagieren diese mit den Enaminen **2** zu den Tetrahydropyridinen **9**, die sich schließlich unter thermischer oder säurekatalysierter Abspaltung von R₂NH, CH₂=C(CH₃)₂ und H₂ in die aromatischen Pyridin-Derivate **3** umwandeln.



In den Fällen, in denen der Substituent R weniger raumerfüllend ist, konnte die Zwischenstufe **8** in 13–53% Ausbeute isoliert werden, wenn die Reaktion unter schonenderen Bedingungen durchgeführt wurde. Daß **8b** mit 1-Butenylpiperidin zu 3,5-Diethylpyridin reagiert, ist ein Beleg für den vorgeschlagenen Mechanismus. Die Methode läßt sich auch zur Synthese unsymmetrisch 3,5-disubstituierter Pyridin-Derivate verwenden, wie die Umsetzung von **8b** mit *N*-Styryl-morpholin zu 3-Ethyl-5-phenylpyridin zeigt.

Eingegangen am 19. Juni 1981 [Z 6]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 483–488

- [2] 3,5-Dialkylpyridine wurden wenig untersucht, obwohl sie als Edukte für 3,5-Pyridindicarbonsäuren nützlich sind: D. Dietrich, H. Reiff, H. Ziemann, R. Braden, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1973, 111, zit. Lit.
[3] **1** wurde als Trimer, 1,3,5-Tri-*tert*-butylhexahydro-1,3,5-triazin, verwendet.
[4] C. M. Gladstone, F. H. Daniels, J. L. Wong, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1375; Y.-S. Cheng, F. W. Fowler, A. T. Lupo, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2090; zit. Lit.

„Dodecasile“ – eine neue Reihe polytyper Einschlußverbindungen von SiO₂

Von Hermann Gies, Friedrich Liebau* und Horst Gerke

Die bekannte Strukturanalogie zwischen H₂O und SiO₂, die sich in der Isotypie mehrerer Eis-Modifikationen mit solchen von SiO₂ zeigt, erstreckt sich auch auf Einschlußverbindungen (Clathrate) beider Oxide. So ist das seltene Mineral Melanophlogit ein den Clathrathydraten vom Typ I analoges „Clathrasil“ der Idealformel 46SiO₂·8M

[*] Prof. Dr. F. Liebau, H. Gies, Dr. H. Gerke
Mineralogisches Institut der Universität
Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel