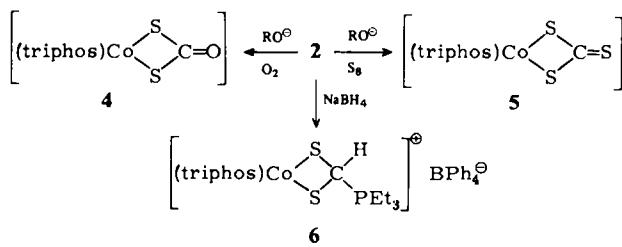


Die hohe Reaktivität des Liganden $\text{Et}_3\text{P}-\text{CS}_2$ ermöglicht es, den Cobaltkomplex **2** vielfältig umzuwandeln. Die Bindung C^1-P kann durch Nucleophile wie Alkoxid-Ionen gespalten werden; in Gegenwart von O_2 oder S_8 entsteht dabei **4** bzw. **5** mit den Liganden S_2CO_2^- bzw.



S_2CS_2^- . Es gelingt auch, Nucleophile an die C^1-P -Bindung zu addieren; so reagiert **2** mit NaBH_4 zum Hydrid-Addukt **6**.

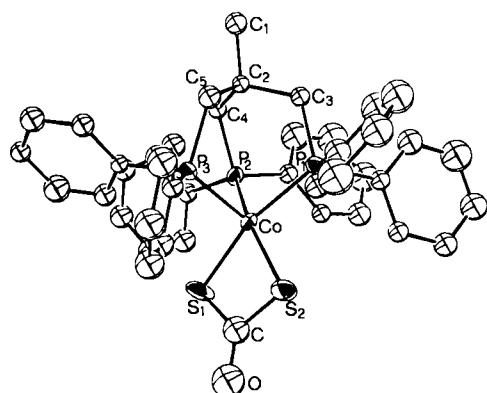


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **4** im Kristall; Schwingungselipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: $\text{Co}-\text{P}(1-3) = 2.246-2.271(7)$, $\text{Co}-\text{S}1 = 2.260(7)$, $\text{Co}-\text{S}2 = 2.250(6)$, $\text{C}-\text{S}1 = 1.70(3)$, $\text{C}-\text{S}2 = 1.69(3)$, $\text{C}-\text{O} = 1.27(3)$ Å, $\text{S}1-\text{Co}-\text{P}1 = 165.6(3)$, $\text{S}2-\text{Co}-\text{P}2 = 155.5(4)$, $\text{S}1-\text{Co}-\text{S}2 = 75.5(3)$, $\text{S}1-\text{C}-\text{S}2 = 109.1(16)$, $\text{S}1-\text{C}-\text{O} = 124.7(22)$, $\text{S}2-\text{C}-\text{O} = 126.2(21)$ ° [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 S_2CO_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. $R_w = 0.056$.

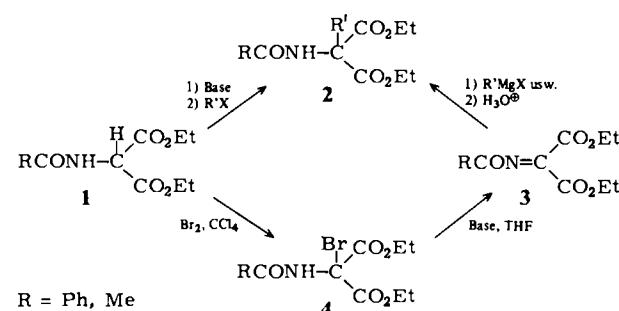
Reaktion von Acylaminomalonestern mit C-Nucleophilen, eine Umpolung bei der Acylaminomalester-Synthese von α -Aminosäuren

Von Reiner Kober, Willi Hammes und Wolfgang Steglich*

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

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

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



Als Vorläufer von **3** haben sich die durch Bromierung von Acylaminomalonestern in 80-88% Ausbeute zugänglichen Bromester **4** bewährt. Mit Hünig-Base in Tetrahydrofuran (THF) liefert z. B. **4** ($\text{R} = \text{Ph}$) quantitativ **3** ($\text{R} = \text{Ph}$), 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.

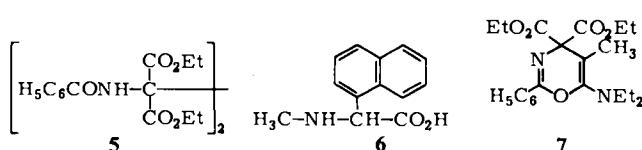
Tabelle 1. Ausbeuten der bei der Umsetzung von **3** oder **4** mit C-Nucleophilen entstehenden Produkte **2** und deren Schmelzpunkte (Auswahl) [a].

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

[a] Alle Verbindungen ergaben passende Elementaranalysen und spektroskopische Daten. [b] 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 Dimersierung zu **5**.

Die neue Methode ermöglicht auch eine einfache Herstellung von *N*-Alkyl- α -aminoäuren. Dazu wird das nach Zugabe der Grignard-Verbindung zum Benzoyliminomalonester **3** ($\text{R} = \text{Ph}$) 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.



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 1N HCl zum Amid **2p** hydrolysiert lässt.

Mit dem neuen Verfahren können Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl- und Alkinylreste in Benzoylaminomalonester 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. vor der Brück, R. Bühler, H. Plieninger, *Tetrahedron* 28 (1972) 791; D. Severth, 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 Aaawa*

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

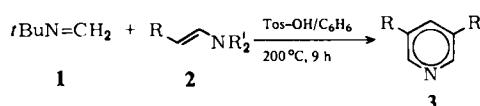


Tabelle 1. Synthese 3,5-disubstituierter Pyridine 3.

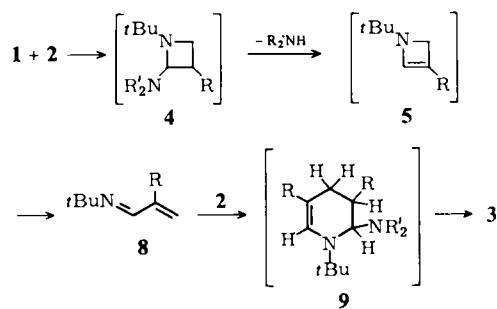
R	NR ₂	Katalysator	Ausb. [%] [a]	
a	Me	Piperidino	Tos-OH	67
b	Et	Piperidino	Tos-OH	72
c	<i>i</i> -Pr	Piperidino	Tos-OH	78
d	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	Piperidino	—	85
e	Ph	Morpholino	—	73
f	PhS	Dimethylamino	Tos-OH	87

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

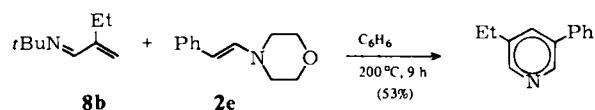
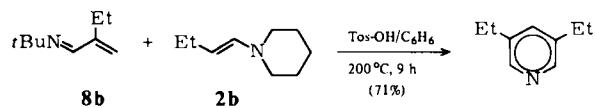
Die Pyridin-Derivate **3** lassen sich durch Erhitzen von *N*-Methylen-*tert*-butylamin **1^[3]** mit den Enaminen **2** (Molverhältnis 1:2) in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure (0.03 Äquiv.) erhalten (Tabelle 1). Enamine mit sterisch anspruchsvollen Substituenten (Ph, *c*-C₆H₁₁) setzen sich auch unkatalysiert 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 R_2NH , $CH_2=C(CH_3)_2$ und H_2 in die aromatischen Pyridin-Derivate **3** umwandeln.



In den Fällen, in denen der Substituent R weniger raumerschließend 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. Reiss, 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 SiO_2

Von Hermann Gies, Friedrich Liebau* und Horst Gerke

Die bekannte Struktur analogie zwischen H_2O und SiO_2 , die sich in der Isotypie mehrerer Eis-Modifikationen mit solchen von SiO_2 zeigt, erstreckt sich auch auf Einschlusverbindungen (Clathrate) beider Oxide. So ist das seltene Mineral Melanophlogit ein den Clathrathydraten vom Typ I analoges „Clathrasil“ der Idealformel $46\text{SiO}_2 \cdot 8\text{M}$

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