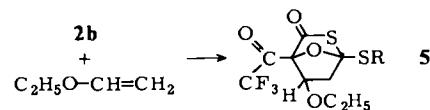


mit Dodecan und Eicosan als internem Standard analysiert.

Eingegangen am 21. Oktober 1981 [Z 181]

- [1] a) J. Tsuji: *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer, Berlin 1980; b) *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 151.
- [2] a) D. Medema, R. van Helden, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 90 (1971) 324; b) Fr. Pat. 2079319 (1971), Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.
- [3] P. Grenouillet, D. Neibecker, I. Tkatchenko, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3189.
- [4] Y. Takahashi, T. S. Ito, S. Sakai, Y. Ishii, J. J. Bonnet, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* 65 (1974) 253.
- [5] D. Neibecker, B. Castro, *J. Organomet. Chem.* 134 (1977) 105.

dessen Konstitution durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten gesichert ist^[4].



Das bicyclische Primäraddukt **5b**^[5] aus **2b** und Ethylvinylether ist isolierbar. **2a** bildet mit Ethylvinylether nur ein öliges Isomerengemisch.

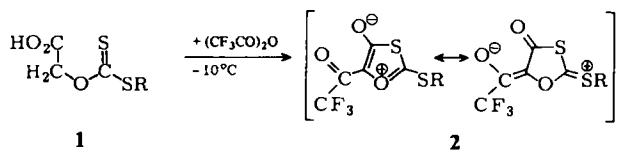
Eingegangen am 28. Dezember 1981,
in veränderter Fassung am 13. August 1982 [Z 186]

Stabile 1,3-Oxathiolylium-4-olate – Synthese und Cycloadditionen einer neuen Klasse mesoionischer Heteroarene**

Von Hans Gotthardt*, Sabine Schoy-Tribbensee und
Ulrich Feist

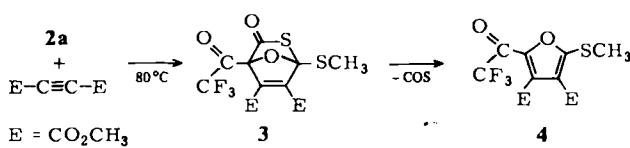
Mesoionische Heteroarene sind wertvolle Synthone für Heterocyclen-Synthesen^[1]. Wir berichten über Herstellung und Cycloadditionen isolierbarer 1,3-Oxathiolylium-4-olate vom Typ **2**.

Setzt man Methylthio(thiocarbonyloxy)essigsäure **1a** bei -10°C in Ether mit Trifluoroessigsäureanhydrid um (Molverhältnis 1:2.17), so erhält man nach Umkristallisation aus Benzol/n-Hexan 65% **2a**^[2] in gelben Kristallen (ähnliche Bildungsweise: 1,3-Dithiolylium-4-olate^[3a]).



a, $\text{R} = \text{CH}_3$; **b**, $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$

1b reagiert analog **1a** zum mesoionischen Heteroaren **2b** (37–40%)^[2]. Die Konstitution von **2a** und **2b** wurde aus Bildungsweise, spektroskopischen Daten und chemischen Reaktionen abgeleitet. Mesoionische Oxathiolylium-Derivate waren bisher nur in situ bei [3+2]-Cycloadditionen erzeugt worden^[3b].



Die neuen Heteroarene **2** gehen mit aktivierten Alkinen und Enolethern Cycloadditionen ein. So reagiert **2a** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester beim Erwärmen in Benzol auf 80°C über das nichtisolierbare [3+2]-Primäraddukt **3** unter Kohlenoxidsulfid-Abspaltung in 68proz. Ausbeute zum kristallinen 2-Trifluoracetylfurand-Derivat **4**,

[*] Prof. Dr. H. Gotthardt, S. Schoy-Tribbensee, U. Feist
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität – Gesamthochschule
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [1] Mesoionische Arene: W. Baker, W. D. Ollis, *Q. Rev. Chem. Soc.* 11 (1957) 15; M. Ohta, H. Kato in J. P. Snyder: *Nonbenzenoid Aromatics*, Bd. 1, Academic Press, New York 1969, S. 117; W. D. Ollis, C. A. Ramsden, *Adv. Heterocycl. Chem.* 19 (1976) 1.

- [2] **2a**: $\text{Fp} = 103.5\text{--}104.5^{\circ}\text{C}$ (Zers.); IR (CHCl_3): 1740, 1633 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 410 (3.85), 280 nm (4.27); $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz , CDCl_3 , TMS): $\delta = 2.97$ (s, SCH_3); $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CCl_4): $\delta = -74.8$ (s, CF_3). – **2b**: $\text{Fp} = 56\text{--}57^{\circ}\text{C}$ (Zers., Petrolether); IR (CCl_4): 1752, 1640 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 411 (3.60), 284 (sh, 4.02), 266.5 nm (4.28); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.78$ (s, $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$); $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -73.2$ (s, CF_3).
- [3] a) H. Gotthardt, C. M. Weissuhn, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2021; b) H. Gotthardt, C. M. Weissuhn, K. Dörhöfer, *ibid.* 111 (1978) 3336.
- [4] **4**: $\text{Fp} = 112\text{--}112.5^{\circ}\text{C}$ (Cyclohexan); IR (KBr): 1740, 1711, 1702, 1690 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.67$ (s, SCH_3), 3.83 (s, OCH_3), 3.91 (s, OCH_3).
- [5] **5b**: $\text{Fp} = 74\text{--}76^{\circ}\text{C}$ (Petrolether); IR (KBr): 1780, 1728 sh, 1709 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.17$ (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, CH_3), 1.56 (s, 3 CH_3), 2.45, 2.63 (AB von ABX, $J_{\text{AB}} = 12.8\text{ Hz}$, CH_3), 3.59, 3.69 (2q, $J = 7.2\text{ Hz}$, CH_2), 4.33 (X von ABX, $J_{\text{AX}} = -9.0\text{ Hz}$, $J_{\text{BX}} = 3.0\text{ Hz}$, CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 194.69$ (d, $J = 5.5\text{ Hz}$, $\text{C}=\text{O}$), 182.81 (dq, $J = 38.3\text{ Hz}$, $J = 2.5\text{ Hz}$, $\text{CF}_3-\text{C}=\text{O}$), 114.55 (q, $J = 292\text{ Hz}$, CF_3) und weitere Signale; $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -74.0$ (s, CF_3).

Einfache Herstellung von *N*-Acyl-2-(diethoxyphosphoryl)-glycinestern und ihre Verwendung zum Aufbau von Dehydroaminosäureestern**

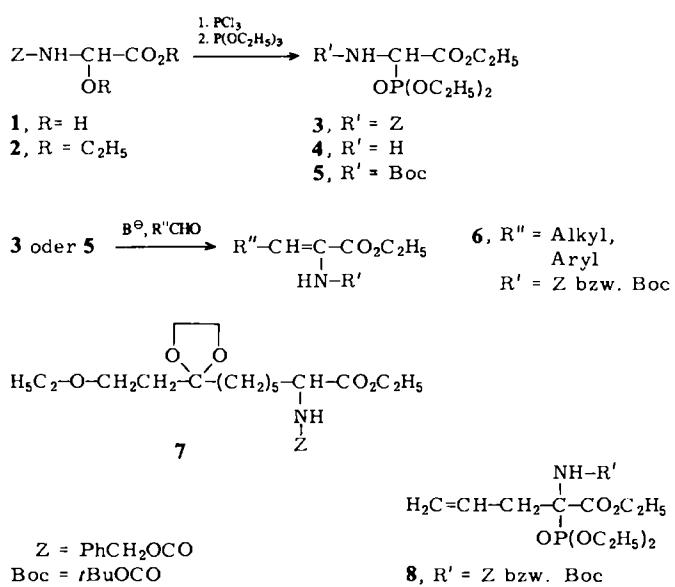
Von Ulrich Schmidt*, Albrecht Lieberknecht,
Ute Schanbacher, Thomas Beutler und Jochen Wild

Ein Phosphoryl-glycinester dient als Baustein bei Cephalosporin-Synthesen^[1]. Für die Herstellung von *N*-Acyl-phosphorylglycinestern sind mehrere, aber nicht einfache Wege bekannt^[1–3]. Wir beschreiben eine effektive, dreistufige Synthese dieser Verbindungen, die sich als Edukte für Dehydroaminosäuren anbieten; diese wiederum lassen sich leicht und in vielen Fällen mit hoher optischer Induktion zu Aminosäuren hydrieren. Der in Schema 1 gezeigte Weg ist somit eine neue Aminosäure-Synthese, die unter milden Bedingungen aus Aldehyden die um zwei Kohlenstoffatome längeren Aminosäureester

[*] Prof. Dr. U. Schmidt, Dr. A. Lieberknecht, U. Schanbacher,
Th. Beutler, J. Wild
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung
der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Über Aminosäuren und Peptide. 36. Mitteilung: Über Dehydroaminosäure, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt. – 35. Mitteilung: U. Schmidt, M. Dietsche, *Angew. Chem.* 94 (1982) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 143; 15. Mitteilung: U. Schmidt, E. Ötlicher, J. Häusler, H. Poisel, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* 37 (1979) 251.

oder *tert*-Butoxycarbonylaminosäureester ergibt und im Gegensatz zu fast allen anderen Synthesen eine saure Hydrolyse vermeidet.



Schema 1.

Das α -Hydroxyglycin **1** – leicht zugänglich aus Glyoxylsäurehydrat und Carbaminsäurebenzylester^[4] – wurde mit Ethanol/Schwefelsäure zum α -Ethoxyglycin-ethylester **2** umgesetzt. Sukzessive Reaktion mit PCl_3 und Triethylphosphit führte zum 2-Benzylloxycarbonylamino-2-diethoxyphosphoryl-essigsäure-ethylester **3** (Ausbeute 80%). Durch katalytische Hydrogenolyse der Schutzgruppe und Acylierung sind *N*-Acyl-2-(diethoxyphosphoryl)-glycinester mit verschiedenen *N*-Schutzgruppen zugänglich.

Der Phosphorylester **3** lässt sich mit NaH in Tetrahydrofuran (THF) metallieren und mit aromatischen Aldehyden bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten zu *N*-Benzyloxycarbonyl-dehydroaminosäureestern **6a–6d** (Tabelle 1) umsetzen. Eine sterische Hinderung der Kondensation durch einen *o*-Substituenten ist nicht erkennbar. Für den Aufbau aliphatischer Dehydroaminosäureester ist die Metallierung von **3** mit Lithiumdiisopropylamid und die Kondensation mit aliphatischen Aldehyden bei -70°C vorzuziehen. Analog sind aus dem Phosphorylester **5** aromatische und aliphatische *N*-*tert*-Butoxycarbonyl-dehydroaminosäureester zugänglich. Die Kondensationsprodukte entstehen als *E/Z*-Gemische und können in die (*Z*)-Olefine umgelaufen werden.

Tabelle 1. Synthese der Dehydroaminosäureester **6**. Methode A: NaH in THF, Raumtemperatur; Methode B: Lithiumdiisopropylamid in THF, -60°C .

R''	R'	Methode	Ausb. [%]
6a	C_6H_5	Boc	A 73
6b	C_6H_5	Z	A 81
6c	$2-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	Z	A 82
6d	$2-\text{CH}_3\text{O}-\text{S}-\text{Z}-\text{C}_6\text{H}_4$	Z	A 85
6e	$n-\text{C}_3\text{H}_7$	Z	B 80
6f	$i-\text{C}_3\text{H}_7$	Z	B 80

Die Dehydroaminosäureester **6** können katalytisch quantitativ zu den entsprechenden Aminosäureestern hydriert werden. Infolge der sehr milden Bedingungen lassen sich auf diesem Weg Aminosäuren mit säurelabilen Funk-

tionen wie z. B. **7** (Ausbeute aus dem entsprechenden Aldehyd: 62%) synthetisieren. Die metallierten Phosphorylester **3** und **5** können auch ohne Schwierigkeiten, z. B. zu **8**, *C*-alkyliert werden.

Eingegangen am 3. Februar 1982 [Z 187]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1682–1689

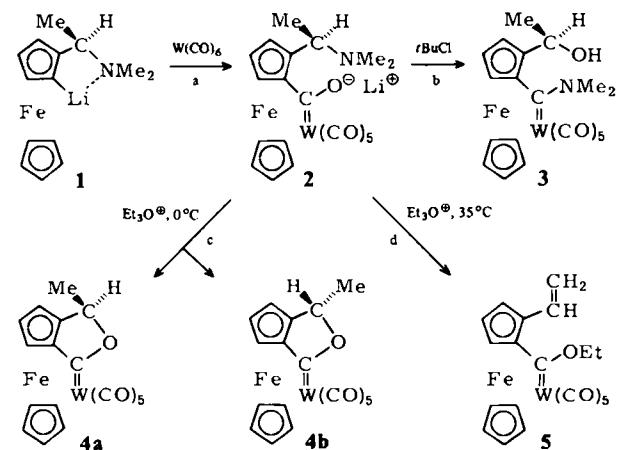
- [1] R. W. Ratcliffe, B. G. Christensen, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4645.
- [2] J. C. Scopes, A. F. Kluge, J. A. Edwards, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 376.
- [3] J. Rachón, U. Schöllkopf, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1693.
- [4] U. Zoller, D. Ben-Ishai, *Tetrahedron* 31 (1975) 863.

Chirale zweikernige Carbenkomplexe aus (*R,R*)-1-(1-Dimethylaminoethyl)-2-lithioferrocen und Hexacarbonylferrrocen**

Von Rudolf Herrmann und Ivar Ugi*

Professor Hermann Stetter zum 65. Geburtstag gewidmet

Aus (*R,R*)-1-(1-Dimethylaminoethyl)-2-lithioferrocen **1**^[6] und Hexacarbonylferrrocen entstehen die chiralen zweikernigen Carbenkomplexe **3**, **4a**, **4b** und **5**, deren relative Ausbeute von den Reaktionsbedingungen und Zusätzen abhängt (Schema 1). Bemerkenswert an diesen Umsetzungen ist, daß der Reaktionspartner **1** des Carbonylmetsalls beide Funktionen enthält, die zur Bildung eines Carbenkomplexes erforderlich sind^[1].



Schema 1. a: $\text{Et}_2\text{O}, 0^\circ\text{C}$; b: Ausbeute ca. 25%; c: $\text{Et}_3\text{O}[\text{BF}_4^-]$ oder FSO_2Me , 20 h, Ausbeute ca. 15% Diastereomerengemisch **4a/4b** (81:19); d: analog c, jedoch Erwärmen unter Rückfluß, Ausbeute ca. 10% **4a/4b** neben 4% **5**.

Das Produkt **3** bildet sich aus **2** in Gegenwart von Protonendonoren wie *tert*-Butylchlorid. Für diese Reaktion erscheint ein ungewöhnlicher Mechanismus plausibel, dessen Schlüsselschritt der Platzwechsel einer Hydroxygruppe und einer Dimethylaminogruppe über eine Carbinkomplex-Zwischenstufe ist; hierbei fungiert die Me_2N -Gruppe, die normalerweise keine nucleofugen Eigenschaften hat, als Austrittsgruppe eines alkylierenden Systems.

Die Bildung der diastereoisomeren furanoiden Carbenkomplexe **4a** und **4b** (81:19, NMR) erfolgt bevorzugt bei

[*] Prof. Dr. I. Ugi, Dr. R. Herrmann

Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

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