

mit Dodecan und Eicosan als internem Standard analysiert.

Eingegangen am 21. Oktober 1981 [Z 181]

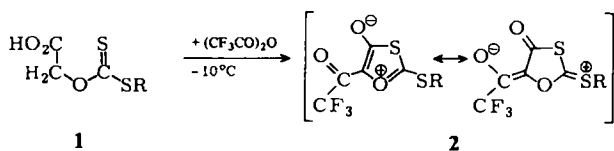
- [1] a) J. Tsuji: *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer, Berlin 1980; b) *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 151.  
 [2] a) D. Medema, R. van Helden, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 90 (1971) 324; b) Fr. Pat. 2079319 (1971), Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.  
 [3] P. Grenouillet, D. 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.

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

Von Hans Gotthardt\*, Sabine Schoy-Tribensee und  
Ulrich Feist

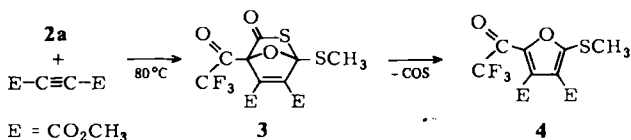
Mesoionische Heteroarene sind wertvolle Synthone für Heterocyclen-Synthesen<sup>[1]</sup>. Wir berichten über Herstellung und Cycloadditionen isolierbarer 1,3-Oxathiolium-4-olate vom Typ 2.

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



**a**, R = CH<sub>3</sub>; **b**, R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

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

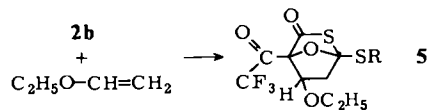


Die neuen Heteroarene **2** gehen mit aktivierten Alkinen und Enolethern Cycloadditionen ein. So reagiert **2a** mit Acetylcyclohexanon-dimethylester beim Erwärmen in Benzol auf 80 °C über das nichtisolierbare [3+2]-Primäraddukt **3** unter Kohlenoxidsulfid-Abspaltung in 68proz. Ausbeute zum kristallinen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

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

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

dessen Konstitution durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten gesichert ist<sup>[4]</sup>.



Das bicyclische Primäraddukt **5b**<sup>[5]</sup> 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]

- [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**: Fp = 103.5–104.5 °C (Zers.); IR (CHCl<sub>3</sub>): 1740, 1633 cm<sup>-1</sup> (C=O); UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 410 (3.85), 280 nm (4.27); <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 2.97 (s, SCH<sub>3</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>F): δ = –74.8 (s, CF<sub>3</sub>). – **2b**: Fp = 56–57 °C (Zers., Petrolether); IR (CCl<sub>4</sub>): 1752, 1640 cm<sup>-1</sup> (C=O); UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 411 (3.60), 284 (sh, 4.02), 266.5 nm (4.28); <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.78 (s, SC(CH<sub>3</sub>)); <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –73.2 (s, CF<sub>3</sub>).  
 [3] a) H. Gotthardt, C. M. Weissshuhn, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2021; b) H. Gotthardt, C. M. Weissshuhn, K. Dörhöfer, *ibid.* 111 (1978) 3336.  
 [4] **4**: Fp = 112–112.5 °C (Cyclohexan); IR (KBr): 1740, 1711, 1702, 1690 cm<sup>-1</sup> (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.67 (s, SCH<sub>3</sub>), 3.83 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.91 (s, OCH<sub>3</sub>).  
 [5] **5b**: Fp = 74–76 °C (Petrolether); IR (KBr): 1780, 1728 sh, 1709 cm<sup>-1</sup> (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.17 (t, J = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.56 (s, 3 CH<sub>3</sub>), 2.45, 2.63 (AB von ABX, J<sub>AB</sub> = 12.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.59, 3.69 (2 q, J = 7.2 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.33 (X von ABX, J<sub>AX</sub> = –9.0 Hz, J<sub>BX</sub> = 3.0 Hz, CH); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 194.69 (d, J = 5.5 Hz, C=O), 182.81 (dq, J = 38.3 Hz, J = 2.5 Hz, CF<sub>3</sub>–C=O), 114.55 (q, J = 292 Hz, CF<sub>3</sub>) und weitere Signale; <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –74.0 (s, CF<sub>3</sub>).

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

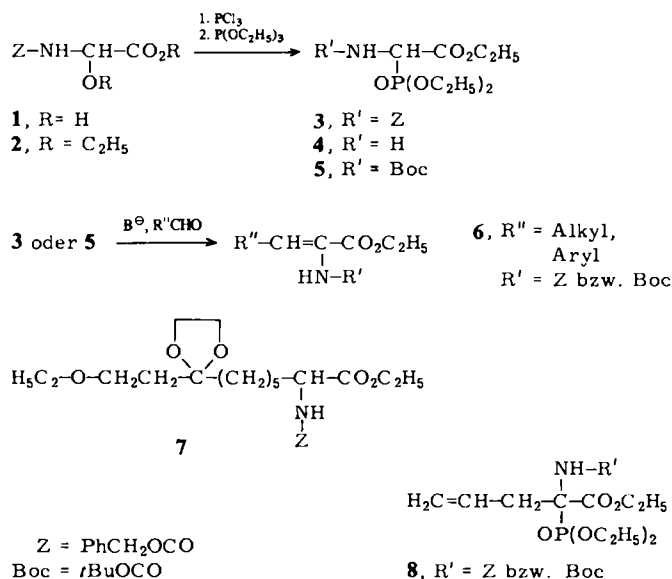
Von Ulrich Schmidt\*, Albrecht Lieberknecht,  
Ute Schanbacher, Thomas Beuttler und Jochen Wild

Ein Phosphoryl-glycinester dient als Baustein bei Cephalosporin-Synthesen<sup>[1]</sup>. Für die Herstellung von N-Acyl-phosphoryl-glycinestern sind mehrere, aber nicht einfache Wege bekannt<sup>[1–3]</sup>. 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. Beuttler, 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. Öhler, 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  $\alpha$ -Hydroxyglycin 1 – leicht zugänglich aus Glyoxylsäurehydrat und Carbaminsäurebenzylester<sup>[4]</sup> – wurde mit Ethanol/Schwefelsäure zum  $\alpha$ -Ethoxyglycin-ethylester 2 umgesetzt. Sukzessive Reaktion mit PCl<sub>3</sub> und Triethylphosphit führte zum 2-Benzoyloxycarbonylamino-2-diethoxyphosphoryl-essigsäure-ethylester 3 (Ausbeute 80%). Durch katalytische Hydrogenolyse der Schutzgruppe und Acylierung sind *N*-Acy-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*-Benzoyloxycarbonyl-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 umgelagert 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 <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Boc	A	73
6b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Z	A	81
6c	2-CH <sub>3</sub> O–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Z	A	82
6d	2-CH <sub>3</sub> O–5-Z-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Z	A	85
6e	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Z	B	80
6f	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	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

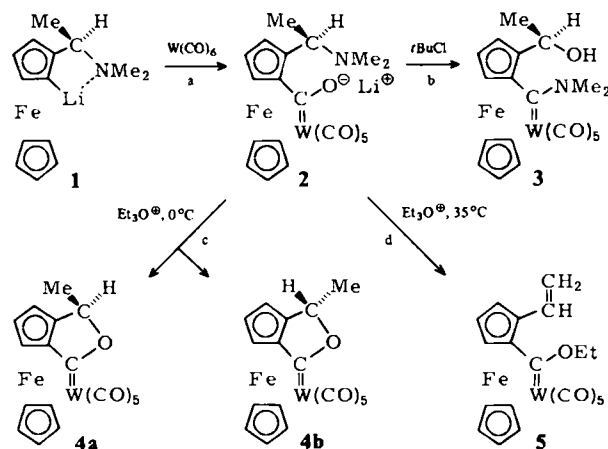
- [1] R. W. Ratcliffe, B. G. Christensen, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4645.  
[2] J. C. Scopes, A. F. Kluge, J. A. Edwards, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 376.  
[3] J. Rachón, U. Schöllkopf, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1693.  
[4] U. Zoller, D. Ben-Ishai, *Tetrahedron* 31 (1975) 863.

## Chirale zweikernige Carbenkomplexe aus (*R,R*)-1-(1-Dimethylaminoethyl)-2-lithioferrocen und Hexacarbonylwolfram\*\*

Von Rudolf Herrmann und Ivar Ugi\*

Professor Hermann Stetter zum 65. Geburtstag gewidmet

Aus (*R,R*)-1-(1-Dimethylaminoethyl)-2-lithioferrocen 1<sup>[6]</sup> und Hexacarbonylwolfram 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 Carbonylmittels beide Funktionen enthält, die zur Bildung eines Carbenkomplexes erforderlich sind<sup>[1]</sup>.



Schema 1. a: Et<sub>3</sub>O, 0 °C; b: Ausbeute ca. 25% 3; c: Et<sub>3</sub>O[BF<sub>4</sub>] oder FSO<sub>3</sub>Me, 20 h, Ausbeute ca. 15% Diastereomergemisch 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<sub>2</sub>N-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.