

mit Dodecan und Eicosan als internem Standard analysiert.

Eingegangen am 21. Oktober 1981 [Z 181]

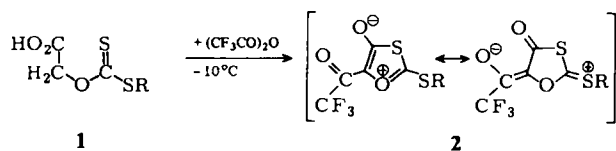
- [1] a) J. Tsuji: *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer, Berlin 1980; b) *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 151.
 [2] a) D. Medema, R. van Helden, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 90 (1971) 324; b) Fr. Pat. 2079319 (1971), Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.
 [3] P. Grenouillet, D. Neibecker,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

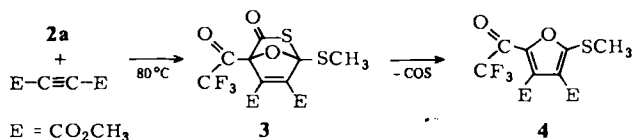
Mesoionische Heteroarene sind wertvolle Synthone für Heterocyclen-Synthesen^[1]. Wir berichten über Herstellung und Cycloadditionen isolierbarer 1,3-Oxathiolium-4-olate vom Typ 2.

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**^[2] in gelben Kristallen (ähnliche Bildungsweise: 1,3-Dithiolium-4-olate^[3a]).



a, R = CH₃; **b**, R = C(CH₃)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 Oxathiolium-Derivate waren bisher nur in situ bei [3+2]-Cycloadditionen erzeugt worden^[3b].

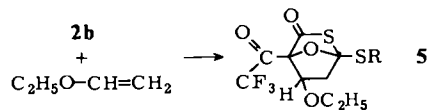


Die neuen Heteroarene **2** gehen mit aktivierten Alkinen und Enolethern Cycloadditionen ein. So reagiert **2a** mit Acetylcyclohexanon-dimethylester beim Erwärmen in Benzol auf 80 °C über das nichtisolierbare [3+2]-Primäraddukt **3** unter Kohlenoxidsulfid-Abspaltung in 68proz. Ausbeute zum kristallinen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

- [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 (CHCl₃): 1740, 1633 cm⁻¹ (C=O); UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ε) = 410 (3.85), 280 nm (4.27); ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 2.97 (s, SCH₃); ¹⁹F-NMR (CDCl₃, CCl₃F): δ = –74.8 (s, CF₃). – **2b**: Fp = 56–57 °C (Zers., Petrolether); IR (CCl₄): 1752, 1640 cm⁻¹ (C=O); UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ε) = 411 (3.60), 284 (sh, 4.02), 266.5 nm (4.28); ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.78 (s, SC(CH₃)₃); ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –73.2 (s, CF₃).
 [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⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.67 (s, SCH₃), 3.83 (s, OCH₃), 3.91 (s, OCH₃).
 [5] **5b**: Fp = 74–76 °C (Petrolether); IR (KBr): 1780, 1728 sh, 1709 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.17 (t, J = 7.2 Hz, CH₃), 1.56 (s, 3 CH₃), 2.45, 2.63 (AB von ABX, J_{AB} = 12.8 Hz, CH₂), 3.59, 3.69 (2 q, J = 7.2 Hz, CH₂), 4.33 (X von ABX, J_{AX} = –9.0 Hz, J_{BX} = 3.0 Hz, CH); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 194.69 (d, J = 5.5 Hz, C=O), 182.81 (dq, J = 38.3 Hz, J = 2.5 Hz, CF₃–C=O), 114.55 (q, J = 292 Hz, CF₃) und weitere Signale; ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –74.0 (s, CF₃).

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^[1]. Für die Herstellung von N-Acyl-phosphoryl-glycinestern 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. 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.