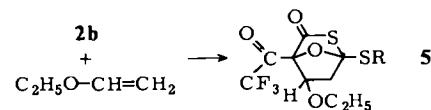


mit Dodecan und Eicosan als internem Standard analysiert.

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<sup>[4]</sup>.



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

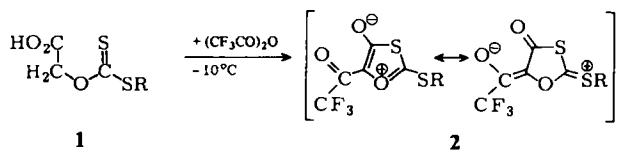
Eingegangen am 28. Dezember 1981,  
in veränderter Fassung am 13. August 1982 [Z 186]

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

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

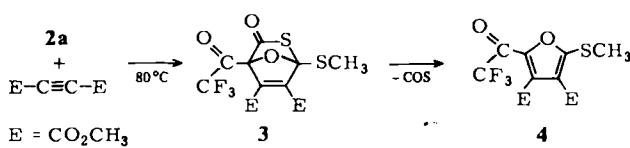
Mesoionische Heteroarene sind wertvolle Synthone für Heterocyclen-Synthesen<sup>[1]</sup>. Wir berichten über Herstellung und Cycloadditionen isolierbarer 1,3-Oxathiolylium-4-olate vom Typ **2**.

Setzt man Methylthio(thiocarbonyloxy)essigsäure **1a** bei  $-10^{\circ}\text{C}$  in Ether mit Trifluoroessigsäureanhydrid 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-Dithiolylium-4-olate<sup>[3a]</sup>).



**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%)<sup>[2]</sup>. 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<sup>[3b]</sup>.



Die neuen Heteroarene **2** gehen mit aktivierten Alkinen und Enolethern Cycloadditionen ein. So reagiert **2a** mit Acetyldicarbonsäure-dimethylester beim Erwärmen in Benzol auf  $80^{\circ}\text{C}$  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 ( $\text{CHCl}_3$ ): 1740, 1633  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ); UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg $\epsilon$ ) = 410 (3.85), 280 nm (4.27);  $^1\text{H-NMR}$  ( $90\text{ MHz}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 2.97$  (s,  $\text{SCH}_3$ );  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4\text{F}$ ):  $\delta = -74.8$  (s,  $\text{CF}_3$ ). – **2b**:  $\text{Fp} = 56\text{--}57^{\circ}\text{C}$  (Zers., Petrolether); IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1752, 1640  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ); UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg $\epsilon$ ) = 411 (3.60), 284 (sh, 4.02), 266.5 nm (4.28);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.78$  (s,  $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -73.2$  (s,  $\text{CF}_3$ ).
- [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 ( $\text{KBr}$ ): 1740, 1711, 1702, 1690  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.67$  (s,  $\text{SCH}_3$ ), 3.83 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.91 (s,  $\text{OCH}_3$ ).
- [5] **5b**:  $\text{Fp} = 74\text{--}76^{\circ}\text{C}$  (Petrolether); IR ( $\text{KBr}$ ): 1780, 1728 sh, 1709  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.17$  (t,  $J = 7.2\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1.56 (s,  $3\text{CH}_3$ ), 2.45, 2.63 (AB von ABX,  $J_{\text{AB}} = 12.8\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 3.59, 3.69 (2q,  $J = 7.2\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 4.33 (X von ABX,  $J_{\text{AX}} = -9.0\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{BX}} = 3.0\text{ Hz}$ , CH);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 194.69$  (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,  $J = 292\text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_3$ ) und weitere Signale;  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -74.0$  (s,  $\text{CF}_3$ ).

## 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<sup>[1]</sup>. Für die Herstellung von *N*-Acyl-phosphorylglycinestern 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. 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.