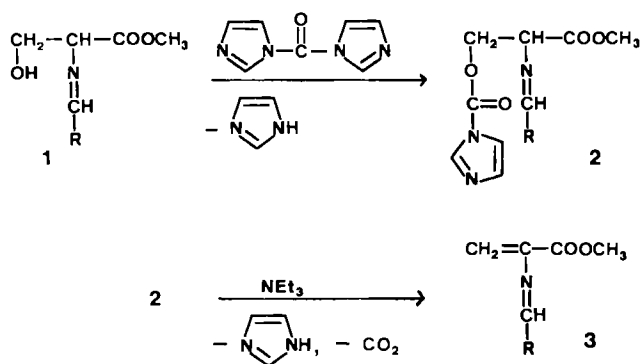


Synthese von *N*-(Arylmethylen)dehydroalaninestern**

Von Günter Wulff* und Helmut Böhnke

In der Natur spielen Dehydroamino­säuren eine bedeutende Rolle^[1]. So wird bei der Biosynthese einiger Amino­säuren *N*-Pyridoxyliden-dehydroalanin als reaktive Zwischenstufe formuliert, die in einer Michael-Addition mit Nucleophilen reagiert. Ähnlich könnten *N*-(Arylmethylen)dehydroalaninester in einer biomimetischen α -Amino­säuresynthese als wertvolles Äquivalent für das Synthons $^o\text{CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$ dienen.

Während an der CC-Doppelbindung substituierte *N*-(Arylmethylen)dehydroamino­säureester bekannt und stabil sind^[2,3], konnten die präparativ interessanten, hochreaktiven Stammverbindungen (z. B. *N*-Benzyliden-dehydroalaninmethylester **3a**) bisher nur ¹H-NMR-spektroskopisch in Lösung nachgewiesen werden^[3].



a, R = C₆H₅; b, R = 4-(C₆H₅)C₆H₄

Uns gelang es nun auf einem sehr einfachen Weg, die reaktiven Verbindungen **3a** und **3b** herzustellen und zu charakterisieren^[4]. Aus der Schiff-Base des Serinmethylesters **1**^[5] wurde **3** durch Modifizierung eines neueren Verfahrens^[6] synthetisiert. Dabei setzte sich das aus **1** und *N,N'*-Carbonyldiimidazol erhaltene Urethan **2** – ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen – mit Triethylamin innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur quantitativ (NMR-spektroskopisch) zur Dehydroverbindung **3** um. Nach Abtrennung von Imidazol ließen sich **3a** und **3b** durch Kristallisation bei tieferer Temperatur erhalten; sie konnten jedoch auch in Lösung direkt weiter verarbeitet werden^[7].

Während sich **3a** beim Erwärmen auf Raumtemperatur zu einer farblosen, viskosen Flüssigkeit zersetzt, handelt es sich bei **3b** um einen weißen, kristallinen Feststoff, der bei Raumtemperatur handhabbar ist und unter Schutzgas einige Zeit im Tiefkühlschrank aufbewahrt werden kann. Damit eignet sich **3b** gut für weitere Untersuchungen über die Eigenschaften der *N*-(Arylmethylen)dehydroalaninester. **3b** addiert – unter gleichen experimentellen Bedingungen – Diethylamin zehnmal schneller als der stabilere *N*-Acetyl-dehydroalaninmethylester^[8]. Durch Einführung von Substituenten in die Arylgruppe läßt sich eine weitere Steigerung der Reaktivität erreichen^[9]. Ein zusätzlicher Vorteil der Verwendung von Verbindungen des Typs **3** liegt darin, daß sich die Schutzgruppe für die Aminfunktion leicht abspalten läßt, z. B. durch äquimolare Mengen HCl in Wasser/Diethylether bei Raumtemperatur.

Eingegangen am 12. Januar 1984 [Z 680]

[*] Prof. Dr. G. Wulff, Dipl.-Chem. H. Böhnke
Institut für Organische Chemie II der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

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

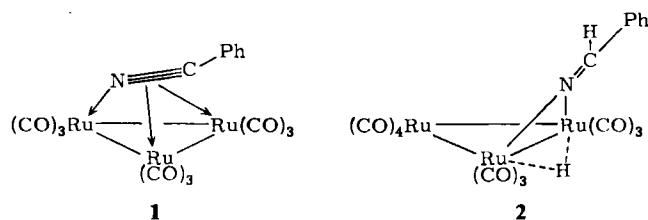
- [1] Neuere Übersichten: C. H. Stammer, *Chem. Biochem. Amino Acids Pept. Proteins* 6 (1982) 33; E. Gross, *Adv. Exp. Med. Biol.* 86 B (1977) 131; U. Schmidt, J. Häusler, E. Öhler, H. Poisel, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* 37 (1979) 251; H. G. Floss, J. C. Vederas in C. Tamm: *New Comprehensive Biochemistry, Vol. 3: Stereochemistry*, Elsevier, Amsterdam 1982, S. 161.
- [2] Zum Beispiel: E. Öhler, E. Prantz, U. Schmidt, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1058.
- [3] E. Öhler, U. Schmidt, *Chem. Ber.* 112 (1979) 107.
- [4] Das ¹H-NMR-Spektrum von **3a** stimmt mit dem in [3] beschriebenen Spektrum überein. Die Struktur von **3b** wurde durch ¹H-NMR- und Massenspektrum sowie Elementaranalyse gesichert.
- [5] **1a** wurde nach J. W. Davis, US-Pat. 3718688 (1973) hergestellt; analog wurde **1b** synthetisiert. Die Struktur wurde ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch sowie durch Elementaranalyse gesichert. Obwohl prinzipiell auch racemisches Serin eingesetzt werden kann, wurde aus Kostengründen L-Serin verwendet.
- [6] R. Andruszkiewicz, A. Czerwiński, *Synthesis* 1982, 986.
- [7] *Arbeitsvorschrift* am Beispiel von **3b**: 560 mg (2.0 mmol) **1b** [5] und 320 mg (2.0 mmol) *N,N'*-Carbonyldiimidazol wurden unter N₂ in 10 mL wasserfreiem Diethylether und 2 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe von 1 mL Triethylamin wurde der Ansatz weitere 2–3 min bei Raumtemperatur gerührt, mit 50 mL kaltem *n*-Pentan versetzt, 30 min auf –15°C gekühlt und bei dieser Temperatur filtriert. **3b** kristallisiert bei –90°C aus; Ausbeute: 325 mg (62%); Fp (im abgeschmolzenen Röhrchen) = 60–61°C (Zers.).
- [8] E. Rothstein, *J. Chem. Soc.* 1949, 1968.
- [9] Versuche zur Herstellung des *N*-Salicyliden-dehydroalaninmethylesters zeigten, daß dieser noch erheblich reaktiver als **3a** ist.

Stufenweise Hydrierung von Benzonitril an einem Ru₃-Cluster**

Von Wolfgang Bernhardt und Heinrich Vahrenkamp*

Nitrile können metallkatalysiert, z. B. über Raney-Nickel, mit H₂ unter Druck zu Aminen reduziert werden. Einzelne Schritte dieser Reaktion ließen sich modellhaft an Fe₃-Clustern untersuchen^[1]. Wir berichten hier über andere Teilschritte, die an Ru₃-Clustern ablaufen.

In der Absicht, den $\mu_3\text{--}\eta^2$ -Benzonitrilkomplex **1** zu erhalten, setzten wir nach der Vorschrift von Keller et al.^[2] für den entsprechenden Fe₃-Komplex^[1] Ru₃(CO)₁₂ und PhCN in Ligroin 30 min bei 130°C unter Durchleiten von H₂ um. Anstelle von **1** isolierten wir jedoch nach Chromatographie über Silicagel den orangefelben $\mu_2\text{--}\eta^1$ -Komplex **2**^[3] mit 41% Ausbeute.



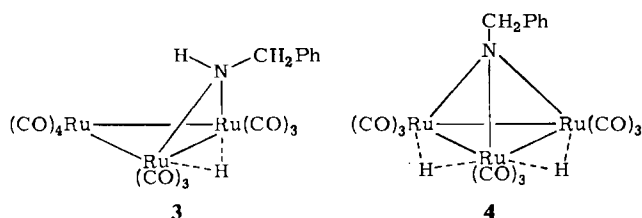
Der CN-haltige Ligand in **2** leitet sich ab von Benzylidenamin, dem ersten Hydrierungsprodukt von Benzonitril. Für diese unter recht milden Bedingungen verlaufende Hydrierung ist die Koordination des Substrats an den Cluster eine Voraussetzung. Ob dem Komplex **2** eine mit **1** verwandte Vorstufe vorausgeht, ist noch ungeklärt. Die Konstitution von **2** wurde durch Kristallstrukturanalyse gesichert^[4]. Die C=N-Bindungslänge in **2** (127 pm) liegt im Doppelbindungsbereich; die C≡N-Bindung in Benzonitril ist 13 pm kürzer^[5]. Alle Atome des Benzylidenamido-Li-

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. W. Bernhardt
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt.

ganden und die beiden verbrückten Rutheniumatome befinden sich in einer Ebene, die von der Ru₃-Ebene um 109° weggeneigt ist.

Weitergehende Hydrierung von **2** sollte zum kürzlich beschriebenen **3**^[6] führen. Erneute Umsetzung von **2** mit H₂ wie zuvor lieferte jedoch nach 90 min 49% des orangefarbenen μ₃-η¹-Komplexes **4**. Die Zusammensetzung von **4** ergibt sich aus den Analysen und dem EI-Massenspektrum, seine Struktur läßt sich aus der Verwandtschaft seiner Spektren^[3] mit denen anderer Komplexe H₂Ru₃(CO)₉(μ₃-X)^[7] ableiten. **4** ist das Produkt einer oxidativen Addition der NH-Einheit des Benzylamido-Liganden in **3** an das freie Rutheniumatom unter CO-Abspaltung. Die Annahme, daß **3** eine Zwischenstufe auf dem Weg von **2** nach **4** ist, ließ sich dadurch erhärten, daß reines **3**^[6] unter den gewählten Reaktionsbedingungen in **4** überging.



Die Bindung und Aktivierung der Substrate in diesen Komplexen durch mehrere Metallatome ist ein Beispiel für die Cluster-Oberflächen-Analogie. Zum Unterschied vom Fe₃/Nitril-System^[1], bei dem die wesentlichen Schritte an μ₃-gebundenen CN-haltigen Liganden ablaufen, zeigt sich hier, daß auch bei Koordination nur über das N-Atom und nur an zwei Metallatome die vollständige Hydrierung der C≡N-Bindung bei Normaldruck möglich ist. Wir bemühen uns, den **2** vorausgehenden Komplex des unveränderten Benzonitrils zu gewinnen und einen Weg zur Abspaltung des Benzylamins aus **4** zu finden.

Eingegangen am 24. Januar,
in veränderter Fassung am 21. Februar 1984 [Z 685]

- [1] M. A. Andrews, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7238, 7255.
[2] E. Keller, D. Wolters, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1572.
[3] ¹H-NMR-Daten (CDCl₃, int. TMS) von **2**: δ = 9.08 (NCH), 7.58 (Ph, m), -13.30 (Ru₂H); **4**: δ = 7.33 (Ph, m), 5.04 (CH₂), -17.13 (Ru₂H). - IR-Daten (C₆H₁₂, cm⁻¹) von **2**: 2097 w, 2061 vs, 2051 s, 2020 s, 2003 m, 1997 m, 1985 w, 1965 vw, 1952 vw; **4**: 2111 w, 2078 s, 2068 sh, 2052 vs, 2042 sh, 2028 w, 2010 s, 1992 s, 1980 m.
[4] Monoklin, P2₁, a = 960.5(2), b = 929.4(2), c = 1306.0(3) pm, β = 111.23(2)°, Z = 2, 2463 Reflexe, R = 0.031. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50674, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[5] G. Fauvet, M. Massaux, R. Chevalier, *Acta Crystallogr.* **B34** (1978) 1376.
[6] P. M. Lausarot, G. A. Vaglio, M. Valle, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1391.
[7] E. Sappa, O. Gambino, G. Cetini, *J. Organomet. Chem.* **35** (1972) 375; E. Sappa, L. Milone, *ibid.* **61** (1973) 383.

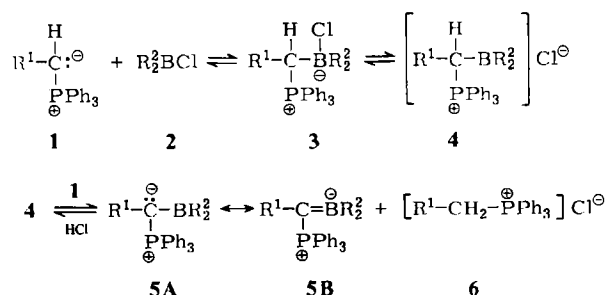
Dialkylboryl-substituierte Triphenylphosphoniumylide

Von Hans Jürgen Bestmann* und Thomas Arenz

Das Wasserstoffatom in Triphenylphosphoniumyliden vom Typ **1** läßt sich durch Reaktionen mit Halogenverbindungen

im Molverhältnis 2:1 unter Umylidierung^[1] austauschen^[2,3]. Bisher wurden diese Reaktionen nur mit Halogeniden von Elementen der 4.-7. Hauptgruppe des Periodensystems durchgeführt^[2,3].

Man kann erwarten, daß Ylide, bei denen ein Element der 1.-3. Hauptgruppe mit dem carbanionischen Kohlenstoff verbunden ist, stabiler als **1** sind. Deshalb haben wir zunächst die leicht zugänglichen Dialkylchlorborane **2**^[4] mit Phosphoranen **1** umgesetzt^[5].



Die Reaktion verläuft in siedendem Benzol wie erwartet unter Umylidierung und Bildung der α-dialkylboryl-substituierten Triphenylphosphoniumylide **5**^[6] (Tabelle 1) und der aus der Lösung ausfallenden Phosphoniumsalze **6**. Wir nehmen an, daß primär das Addukt **3** entsteht^[7], das sich anschließend in **4** umwandelt. Bei der Einwirkung von **1** auf **3** oder **4** erhält man die Produkte **5** und **6**.

Tabelle 1. Dialkylboryl-substituierte Triphenylphosphoniumylide **5** durch Umsetzung von **1** mit **2** im Molverhältnis 2:1. NMR: δ-Werte, ν_{1/2} = Linienbreite im ¹¹B-NMR-Spektrum.

R ¹	R ²	Ausb. [%]	³¹ P [a]	¹¹ B [d]	ν _{1/2} [Hz]	MS Int. [%] im Molekülbereich M ⁺ - 1 M ⁺ M ⁺ + 1
a	CH ₃	c-C ₅ H ₉ [b]	65	+26.2	+56 [d]	436 22 100 29
b	C ₂ H ₅	c-C ₅ H ₉ [b]	85	+27.0	+55 [e]	402 24 100 30
c	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	88	+24.2	+54 [d]	344 23 100 25
d	C ₆ H ₅	n-C ₅ H ₁₁	76	+19.2	+52 [e]	384 22.5 100 35
e	C ₆ H ₅	c-C ₅ H ₉ [b]	71	+20.6	+58 [e]	360 24 100 37
f	C ₆ H ₅	c-C ₆ H ₁₁ [c]	70	+20.7	+51 [d]	[f] 21.5 100 39.5

[a] In C₆D₆, H₃PO₄ als externer Standard. [b] Cyclopentyl. [c] Cyclohexyl. [d] In C₆D₆ bei RT; Et₂O-BF₃ als externer Standard. [e] In [D₈]Toluol, 80°C; Et₂O-BF₃ als externer Standard. [f] Extrem flache Bande.

Die durch die Mesomerie **5A** ↔ **5B** beschreibbaren neuen Ylide sind kristalline Verbindungen, die sich beim Erhitzen über ein weites Temperaturintervall langsam zersetzen, ohne scharf zu schmelzen. Die ¹H-NMR-Daten von **5** entsprechen den Erwartungen. Im ¹³C-NMR-Spektrum ist die Absorption der unmittelbar an Bor gebundenen C-Atome durch starke Linienverbreiterung gekennzeichnet. Im ¹¹B-NMR-Spektrum tritt ein breites Signal bei etwa δ = 50 auf (Diethylether-Trifluorboran als externer Standard), während Trialkylborane bei δ = 80 absorbieren. Das ³¹P-NMR-Signal liegt im Bereich δ = +20 bis +27 (H₃PO₄ als externer Standard) und ist damit gegenüber dem des Ylids **1** zu tieferem Feld in den Resonanzbereich stabiliert Phosphoniumylide verschoben. Wir führen die Verschiebung der ¹¹B- und ³¹P-NMR-Signale gegenüber Trialkylboranen nach hohem Feld einerseits und dem

* Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. T. Arenz
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen