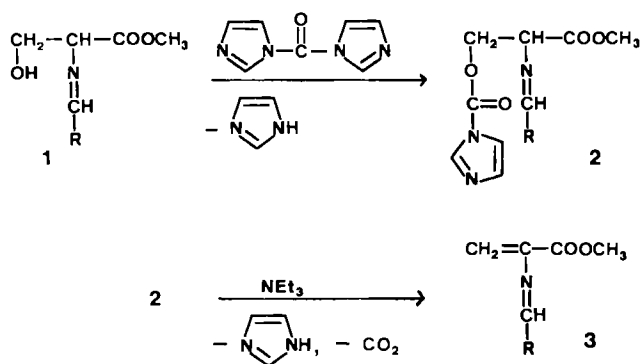


Synthese von *N*-(Arylmethylen)dehydroalaninestern**

Von Günter Wulff* und Helmut Böhnke

In der Natur spielen Dehydroamino-säuren 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 $^{\circ}\text{CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$ dienen.

Während an der CC-Doppelbindung substituierte *N*-(Arylmethylen)dehydroamino-säureester 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.

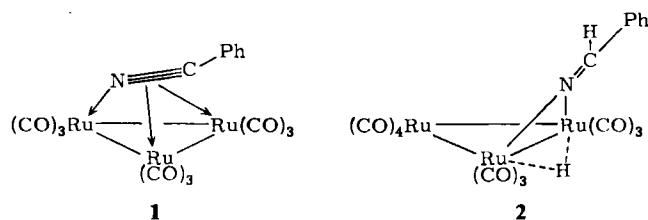
- [1] Neuere Übersichten: C. H. Stammer, *Chem. Biochem. Amino Acids Pept. Proteins* 6 (1982) 33; E. Gross, *Adv. Exp. Med. Biol.* 86 B (1977) 131; U. Schmidt, J. Häusler, E. Öhler, H. Poisel, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* 37 (1979) 251; H. G. Floss, J. C. Vederas in C. Tamm: *New Comprehensive Biochemistry, 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 orangefarbene $\mu_2\text{--}\eta^1$ -Komplex **2**^[3] mit 41% Ausbeute.



Der CN-haltige Ligand in **2** leitet sich ab von Benzyldenamin, 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 Benzyldenamido-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.