

Tabelle 1. Spektroskopische und strukturanalytische Daten der Oxokomplexe **2** und **3** und einiger Vergleichsverbindungen.

	$\nu(M=O)$	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\nu(M-O-M)$	$^1\text{H}$	NMR ( $\delta$ -Werte) $^{13}\text{C}$	M=O	Röntgen-Strukturanalyse [pm] M—O(—M)	M—M
<b>1a</b>			1.81 [b]	10.2 [b] 103.2			
<b>1b</b>			2.07 [b]	10.7 [b] 107.3			
<b>2</b>	910 [a] 879	715	1.81 [b]	10.2 [b] 118.6 121.7	159.4(3)	181.7(4) 181.3(5)	250.5(1)
<b>3</b>	908 [a] 879	755 (br)	1.97 [b]	10.6 [b] 121.7			
<b>4</b> [9, 10]	925 [c] 901	710			169.5	193.2	260.2
<b>5</b> [9]	930, 920 [c] 898, 850	770			170.2	194.8	
<b>6</b> [12]	—				164.1 [d] 165.1	181(2), 192(2) [d] 182(3), 199(3)	256.9(4)
<b>7</b> [7]	—					193.7 av.	270.2(6) bis 290.0(6)
<b>8</b> [1, 3]	909 [a] 878		2.08 [e]	10.2 [f] 120.4			
<b>9</b> [1, 2]	930 [a]	634 614		2.03 [g]		$\approx 175$ [3]	

[a] KBr. [b]  $[\text{D}_6]$ Aceton. [c] Aufschlammungen in  $\text{C}_4\text{Cl}_6$  und Nujol. [d] Cr=N- und Cr—N(—Cr)-Abstände [12]. [e]  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-80^\circ\text{C}$ . [f]  $\text{CDCl}_3$ . [g]  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $28^\circ\text{C}$ .

als auch die *trans*-Form strukturell charakterisiert werden<sup>[13]</sup>; das *trans*-Isomer lässt sich irreversibel in das thermodynamisch stabilere *cis*-Isomer umwandeln<sup>[14]</sup>. Der Chrom-Chrom-Abstand und die Cr=O-Abstände in **2** sind bemerkenswert kurz.

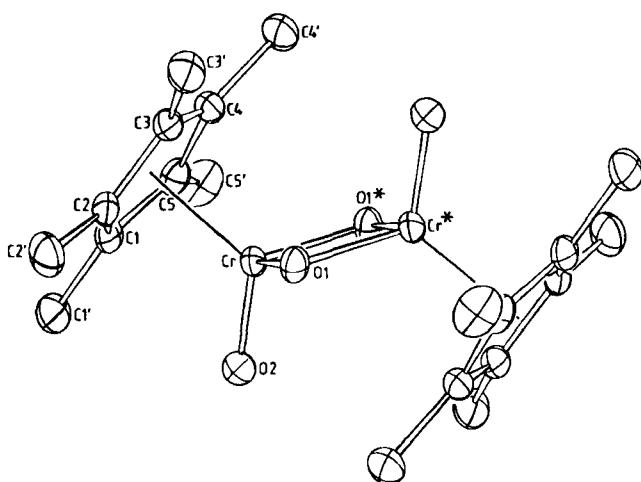


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Cr-Cr\* 250.5(1), Cr-O1 181.7(4), Cr-O1\* 181.3(4), Cr-O2 159.4(3), Cr-Z 193.1(6); O1-Cr-O1\* 92.7(2), O1-Cr-O2 106.4(2), O1\*-Cr-O2 107.3(2), Cr-O1-Cr\* 87.3(2). Z = Zentrum des Fünfringes. Mit Sternchen versehene Atome liegen zentrosymmetrisch zum entsprechenden Atom ohne Sternchen.

Eingegangen am 11. März 1985 [Z 1217]

- [1] W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 383.
- [2] W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthhardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, T. Zahn, *Angew. Chem.* 96 (1984) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 515.
- [3] W. A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthhardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 55.
- [4] A. H. Klahn-Oliva, D. Sutton, *Organometallics* 3 (1984) 1313.
- [5] Arbeitsvorschriften: **2**: Eine Lösung von 273 mg (1 mmol) **1a** in 50 mL Toluol (oder Ether) wurde mit  $\text{O}_2$ -Gas gesättigt und 2–4 h an Luft gehalten, bis nach den IR-Spektren ( $\nu(\text{CO})$ -Bereich) kein **1a** mehr vorhanden war. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur zur Trockne gebracht und der braune Rückstand an Silicagel-Dünnenschichtplatten (Merck TLC 60 GF<sub>254</sub>, Laufmittel Pentan/THF 10:2) chromatographiert. Umkristallisation aus THF/Pentan ergab rote Kristalle von **2**, die sich in  $\text{H}_2\text{O}$  nicht, in Pentan kaum, in polaren organischen Solventien aber gut lösen.

Ausbeute: 90–110 mg (41–50%). – **3**: Die  $\text{O}_2$ -gesättigte Lösung von 160 mg (0.5 mmol) **1b** in 30 mL Toluol ergab nach 5 h Röhren und Dünnenschicht-Chromatographie des Rückstandes in gelbes Pulver, das aus Pentan/THF bei  $-30^\circ\text{C}$  in Form gelber Nadeln kristallisierte. Ausbeute: 110 mg (40%). FD-MS:  $m/z$  542 (bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ ;  $M^+$ ).

- [6] E. O. Fischer, K. Uhl, H.-P. Fritz, *Chem. Ber.* 93 (1960) 2167.
- [7] a) F. Bottomley, D. E. Paez, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5581; b) *ibid.* 104 (1982) 5651.
- [8] F. Bottomley, F. Grein, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 4170.
- [9] M. Cousins, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc.* 1964, 1567.
- [10] C. Couldwell, K. Prout, *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 933.
- [11]  $P_1$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 827.0(2)$ ,  $b = 857.5(2)$ ,  $c = 927.5(4)$  pm,  $\alpha = 98.78(4)$ ,  $\beta = 108.14(2)$ ,  $\gamma = 117.77(3)^\circ$ ,  $V = 517.2 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{exp.}} = 1.41$  (in CHBr/ $\text{Hexan}$ ),  $\rho_{\text{theor.}} = 1.408$  g cm<sup>-3</sup>; Mo $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\theta/2\theta$ -Scan; 1703 unabhängige Reflexe ( $2\theta \leq 50^\circ$ ) mit  $I > \sigma(I)$ ; Lp-, aber keine Absorptionskorrektur ( $\mu = 10.1$  cm<sup>-1</sup>); H-Atome nicht berücksichtigt;  $R = 0.067$ ,  $R_w(F) = 0.076$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51445, der Autoren und des Zeitschriftentitats angefordert werden.
- [12] N. Wiberg, H.-W. Häring, U. Schubert, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 1365.
- [13] K. Wieghardt, M. Hahn, W. Swiridoff, J. Weiss, *Angew. Chem.* 95 (1983) 499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 491; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 583.
- [14] M. Hahn, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3977.

### Erste 1,4-dipolare Cycloadditionen von 6-Oxo-3,6-dihydro-1-pyrimidinium-4-olaten an Ketene und andere Carbonylverbindungen\*\*

Von Hans Gotthardt\* und Karl-Heinz Schenk  
Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

6-Oxo-3,6-dihydro-1-pyrimidinium-4-olate vom Typ **3** sind gegenüber einigen CC-Mehrfachbindungssystemen<sup>[1]</sup> und auch gegenüber Singulett-Sauerstoff<sup>[12]</sup> zu [4+2]-Cycloadditionen befähigt, die interessante Zugänge zu Pyridon-Derivaten oder Heterobicyclen eröffneten. Dagegen waren analoge [4+2]-Cycloadditionen von **3** an CO-Doppelbindungen bisher nicht bekannt. Wir berichten über

\* Prof. Dr. H. Gotthardt, Dipl.-Chem. K.-H. Schenk  
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität  
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

\*\* Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Bayer AG unterstützt.

eine verbesserte Synthese von **3** sowie über erste 1,4-dipolare Cycloadditionen von **3** an Ketene, Formaldehyd, Hexafluoraceton und Mesoxalsäureester. Diese Reaktionen führen in hohen Ausbeuten zu neuartigen stabilen Primäraddukten.

Die Synthese der in 5-Stellung unsubstituierten Verbindungen **3a, b**<sup>[3]</sup> gelang bisher nur durch Umsetzung der Amidine **2** mit Kohlensuboxid. Die Bereitung von Kohlensuboxid aus Malonsäure ist jedoch apparativ aufwendig, und es werden nur Ausbeuten von 10–20% erreicht<sup>[4]</sup>. Vorteilhafter gelingt die Synthese von **3a, b** in Abänderung der bekannten Methode<sup>[5]</sup> durch kurzes Erhitzen einer trockenen äquimolaren Mischung aus **2** und Malonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylester) **1** auf 140–170°C/ <0.01 Torr, wobei das freigesetzte 2,4,6-Trichlorphenol sofort aus der Schmelze abdestilliert wird. Umkristallisation des Schmelzkuchens aus Ethanol ergibt **3a** oder **3b**. Analog werden aus **2** oder **6** und Methylmalonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylester) **1** die neuen Verbindungen **3c–e** (Tabelle 1) bzw. **7**<sup>[6]</sup> erhalten.

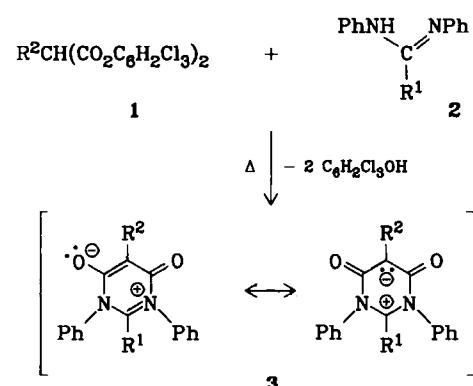


Tabelle 1. 6-Oxo-1,3-diphenyl-3,6-dihydro-1-pyrimidinium-4-olate **3** aus Malonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylestern) **1** und *N,N'*-Diphenylamidinen **2**.

3	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. [%]	Fp [°C] [a]	IR (KBr) ν(C=O) [cm <sup>-1</sup> ]
a [b]	Me	H	79 (71)	248–249 (260–261)	
b [b]	Ph	H	65 (76)	255–257 (255–257)	
c	H	Me	71	229–230	1670
d	Me	Me	98	286–287	1655
e	Ph	Me	78	291–292	1678, 1640

[a] Zers. [b] In Klammern Angaben nach [3].

Setzt man **3a** in Acetonitril bei 20°C mit Diphenylketen um (Molverhältnis 1:1.27), so kristallisiert nach 1 h farblose Nadeln von **4a** aus, dessen Konstitution mit Elementaranalyse und spektroskopischen Daten<sup>[7]</sup> in Einklang ist. Die skizzierte Additionsrichtung des Ketens in **4a** folgt eindeutig aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum, das die Resonanzen von C-1 und C-4 bei δ = 101.11 bzw. 58.24 zeigt. Bei umgekehrter Additionsrichtung wäre Sauerstoff mit dem unsubstituierten C-Atom verbunden, und die <sup>13</sup>C-Resonanz sollte dann nach δ = 84.80 tieffeldverschoben erscheinen<sup>[2]</sup>. Analog wird aus **3b** und Diphenyl- oder Dimethylketen nach Kristallisation aus Essigester/Hexan **4b** bzw. **4c**<sup>[7]</sup> erhalten (Tabelle 2).

Der Lösungsmitteleinfluß auf die Geschwindigkeitskonstante *k*<sub>2</sub> der Cycloaddition von **3a** an Diphenylketen ist sehr klein; *k*<sub>2</sub> zeigt eine inverse Abhängigkeit von der Solvenspolarität, wie das Verhältnis *k*<sub>2</sub>(Dioxan)/*k*<sub>2</sub>(Acetonitril) = 2.5 lehrt. Dies spricht für eine Ladungsverminderung

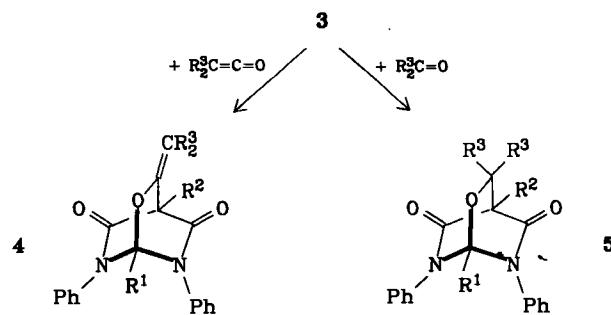


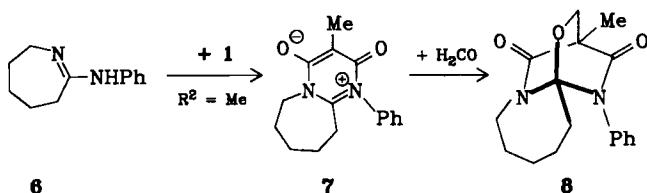
Tabelle 2. 6,7-Diphenyl-2-oxa-6,7-diazabicyclo[2.2.2]octan-5,8-dione **4** und **5** als Primäraddukte aus **3** und Carbonylverbindungen.

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausb. [%]	Fp [°C]
<b>4a</b>	Me	H	74	173.5–174.5 [a]
<b>4b</b>	Ph	H	88	191–193 [a]
<b>4c</b>	Ph	H	93	174–177 [a]
<b>5a</b>	Ph	H	83	175–177
<b>5b</b>	H	Me	99	176.5–177
<b>5c</b>	Me	Me	68	224–225 [a]
<b>5d</b>	Me	CF <sub>3</sub>	87	286–287 [a, b]
<b>5e</b>	H	CO <sub>2</sub> Et	88	130–131
<b>5f</b>	Ph	Me	74	149.5–150 [a]

[a] Zers. [b] Spaltet thermisch in Hexafluoracetone und **3d**, dessen Schmelzpunkt es aufweist.

im Übergangszustand und ist mit einem konzertierten Mechanismus vereinbar. Analoge inverse Lösungsmittelabhängigkeit in der gleichen Größenordnung wurden auch bei den [3 + 2]-Cycloadditionen der Sydnone an Alkine beobachtet<sup>[8]</sup>, während die *k*<sub>2</sub>-Werte bei den mehrstufigen [2 + 2]-Cycloadditionen von Tetracyanethen, bei denen dipolare Zwischenstufen durchlaufen werden, mit zunehmender Solvenspolarität um Faktoren bis zu 63 000 ansteigen<sup>[9]</sup>.

Die 1,4-dipolaren Cycloadditionen von **3a, b** an die CO-Doppelbindung von Ketenen sind überraschend, da Ketene mit 1,3-Dienen in der Regel Cyclobutanon-Derivate nach dem Schema [ $\pi$ 2<sub>s</sub> +  $\pi$ 2<sub>a</sub>] ergeben, wobei die CC-Doppelbindung im Keten als antarafaciale Komponente fungiert<sup>[10, 11]</sup>. Da konzertierte [4 + 2]-Cycloadditionen von 1,3-Dienen an die Keten-CC-Doppelbindung nach den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie<sup>[11]</sup> als [ $\pi$ 4<sub>s</sub> +  $\pi$ 2<sub>a</sub>]-Prozeß thermisch nicht erlaubt sind, reagieren Ketene offensichtlich nicht mit der CC-, sondern positions- und regioselektiv mit der CO-Doppelbindung von **3a, b** im Sinne einer thermisch erlaubten [ $\pi$ 4<sub>s</sub> +  $\pi$ 2<sub>a</sub>]-Cycloaddition zu den sterisch anspruchsvolleren Addukten **4a–c**.

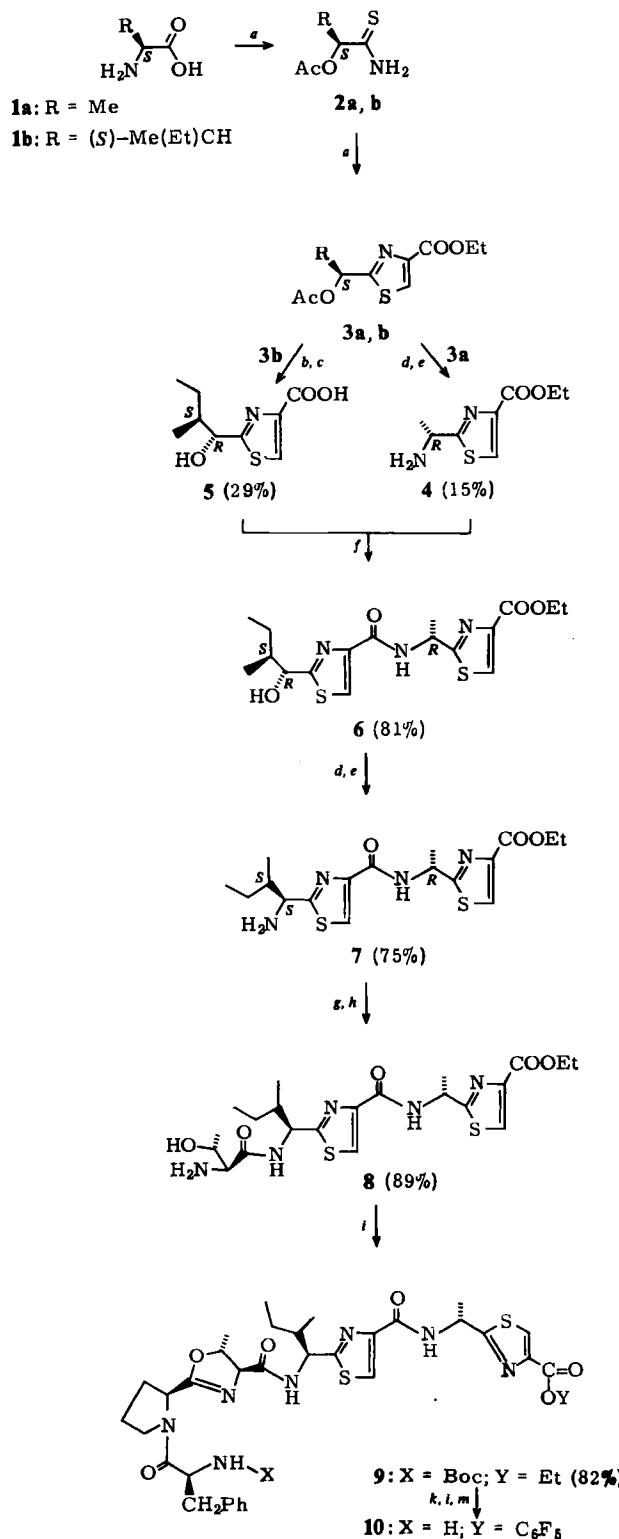


Auch Formaldehyd – durch Depolymerisation bei 110°C aus Paraformaldehyd *in situ* erzeugt – reagiert mit **3b–d** oder **7** regiospezifisch zu den Addukten **5a–c** bzw. **8**<sup>[12]</sup>, während sich Hexafluoracetone mit **3d** bereits bei 0°C zu **5d**<sup>[13]</sup> vereinigt. Weiterhin cycloaddiert Mesoxalsäurediethylester an **3c, e** bei 110°C unter Bildung von **5e, f**<sup>[14]</sup>. Die einheitliche Regiochemie in den Addukten **5** ist aus den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ableitbar.

Eingegangen am 6. Dezember 1984 [Z 1100]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] Übersicht: W. Friedrichsen, T. Kappe, A. Böttcher, *Heterocycles* 19 (1982) 1083.  
[2] H. Gotthardt, K.-H. Schenk, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4669.  
[3] K. T. Potts, M. Šorm, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1422.  
[4] A. Stock, H. Stoltzenberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 50 (1917) 498.  
[5] T. Kappe, W. Lube, *Monatsh. Chem.* 102 (1971) 781.  
[6] 7: 81%,  $F_p = 232\text{--}233^\circ\text{C}$  (Zers.); IR (KBr):  $\nu = 1645\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ).  
[7] 4a: IR (KBr):  $\nu = 1729, 1695\text{ (C=O)}, 1646\text{ cm}^{-1}\text{ (C=C)}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.39$  (s, Me), 4.77 (s, 4-H), 7.13–7.60 (m, 4Ph);  $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.05$  (Me), 58.24 (C-4), 101.11 (C-1), 164.88 (2C=O) und weitere Signale. – 4c:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.88$  (s, Me), 2.02 (s, Me), 4.85 (s, 4-H), 6.65–7.28 (m, 3Ph).  
[8] R. Huisgen, H. Gotthardt, *Chem. Ber.* 101 (1968) 1059.  
[9] R. Huisgen, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 117.  
[10] Vgl. z. B.: R. Huisgen, P. Otto, *Tetrahedron Lett.* 1968, 4491; D. Borrman in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der organischen Chemie*, Bd. VII/4, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1968, S. 53.  
[11] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 781.  
[12] 5a: IR (KBr):  $\nu = 1731, 1699\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.05$  (t,  $J = 1.65\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2-\text{CH}$ ), 4.60 (d,  $J = 1.65\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2-\text{CH}$ ), 6.73–7.27 (m, 3Ph); MS (70 eV):  $m/z = 370$  ( $M^+$ , 4%). – 5b:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.51$  (s, Me), 4.02 (s,  $\text{CH}_2$ ), 6.52 (s, 1-H), 7.30 (mc, 2Ph). – 5c:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.23$  (s, Me), 1.52 (s, Me), 4.13 (s,  $\text{CH}_2$ ), 7.12–7.62 (m, 2Ph);  $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.69$  (Me), 22.62 (Me), 52.13 (C-4), 67.73 (C-3), 99.12 (C-1), 169.23 (2C=O) und weitere Signale. – 8: 89%,  $F_p = 149.5\text{--}151^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.10\text{--}2.10$  (m, 8H), 1.43 (s, Me), 2.82–3.10 (m, NCH), 3.91 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 4.26–4.50 (m, NCH), 6.90–7.43 (m, Ph).  
[13] 5d: IR (KBr):  $\nu = 1745, 1718, 1709\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.39$  (s, Me), 1.78 (s, Me), 7.16–7.58 (m, 2Ph);  $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.04$  (Me), 22.28 (Me), 55.63 (C-4), 99.30 (C-1), 122.03 (q,  $J_{\text{CH}} = 291.4\text{ Hz}$ , 2CF<sub>3</sub>), 165.04 (2C=O) und weitere Signale; MS (70 eV):  $m/z = 458$  ( $M^+$ , 3%).  
[14] 5e: IR (KBr):  $\nu = 1768, 1745, 1712\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.24$  (t,  $J = 7.1\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.77 (s, Me), 4.31 (q,  $J = 7.1\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 6.67 (s, 1-H), 7.41 (mc, 2Ph);  $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.79$  (Me), 13.80 (2Me), 58.45 (C-4), 63.12 (2OCH<sub>2</sub>), 81.36 (C-3), 94.45 (C-1), 164.19 (2C=O), 165.19 (2C=O) und weitere Signale; MS (70 eV):  $m/z = 452$  ( $M^+$ , 35%).

7 aus (S)-Isoleucin **1b** war sogar zweimalige Inversion am C-Atom mit der Aminogruppe notwendig. Die Synthese von Ulicyclamid **11** ist in Schema 1 und 2 dargestellt.



## Totalsynthese von Ulicyclamid\*\*

Von Ulrich Schmidt\* und Peter Gleich

Professor Gerhard Billek zum 60. Geburtstag gewidmet

Peptide mit Thiazolringen sind vielfach als Pilzstoffwechselprodukte gefunden worden. Aus niederen Meerestieren, z. B. *Lissoclinum patella*, wurden cancerostatische Cyclopeptide mit Thiazol- und Dihydrooxazolringen isoliert. Die Biogenese dieser Verbindungen verläuft über cystein- bzw. threonin- oder serinhaltige Peptide.

Wir beschreiben die erste Totalsynthese eines Cyclopeptids, das Thiazol- und Dihydrooxazolringe enthält. Diese Verbindung, Ulicyclamid **11**, wurde von Scheuer und Ireland isoliert und strukturell aufgeklärt<sup>[1, 2]</sup>.

Bei unserer Synthese von Dolastatin-Isomeren<sup>[3]</sup> hatten wir (R)-(Aminoalkyl)thiazolcarbonsäuren aus (S)-Aminosäuren aufgebaut. Dieser Weg führte über geschützte (S)- $\alpha$ -Hydroxycarbonsäurethioamide zu (S)-(Hydroxylalkyl)thiazolcarbonsäuren, die unter Inversion in (R)-(Aminoalkyl)thiazolverbindungen umgewandelt wurden. Diese Sequenz ließ sich auch auf die Synthese der in Ulicyclamid **11** enthaltenen, (R)-konfigurierten Thiazolverbindung **4** aus (S)-Alanin **1a** anwenden. Zum Aufbau der (S,S)-2-(1-Amino-2-methylbutyl)-4-thiazolylcarbonyl-Teilstruktur von

Schema 1. Synthese des linearen Edukts **10** für den Ringschluß zum Ulicyclamid. *a*: Analog [3]; *b*: Azodicarbonsäure-diethylester,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ,  $\text{PhCOOH}$  (Inversion); *c*:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; *d*: Azodicarbonsäure-diethylester,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ,  $\text{HN}_3$  (Inversion); *e*:  $\text{Pd}/\text{H}_2$ ; *f*: Dipyridyldisulfid,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ; *g*: Boc-Thr(Bu)-S-Pyridyl; *h*:  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ; *i*: Imidsäureester von Boc-Phe-Pro; *k*:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; *l*:  $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ , Dicyclohexylcarbodimid, Ethylacetat; *m*:  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

[\*] Prof. Dr. U. Schmidt, Dipl.-Chem. P. Gleich

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[\*\*] Über Aminosäuren und Peptide, 52. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der BASF AG unterstützt. – 51. Mitteilung: U. Schmidt, J. Wild, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.