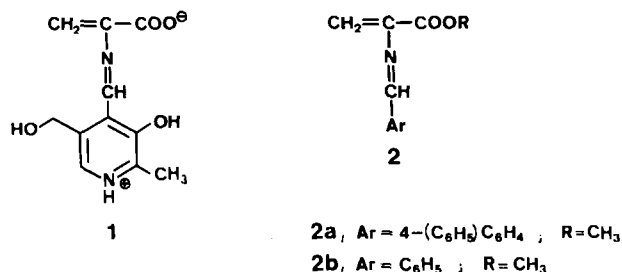


- [3] 1:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.379$ . ( $\text{rBu}_3\text{SiX}$  ( $\text{X} = \text{H}$ , Halogen):  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.12\text{--}1.16$ . 1:  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 27.28$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $34.63$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 28.7$ ; MS (15 eV)  $m/z$  341 ( $M^+ - \text{tBu}$ , 11%), 199 ( $\text{rBu}_3\text{Si}^+$ , 15%), 115 ( $\text{rBu}_3\text{Si}^+ - 2\text{C}_3\text{H}_5$ , 100%).  $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ : Raman:  $\nu(\text{Si-Si}) = 404\text{ cm}^{-1}$ ; längstwellige UV-Absorption:  $\lambda_{\text{max}} = 198\text{ nm}$ ,  $\epsilon$  ca. 8000 (vgl. E. Hengge, *Top. Curr. Chem.* 51 (1974) 52).
- [4] M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter, R. Steichen, *J. Organomet. Chem.* 141 (1977) 9.
- [5] *Strukturdaten*: Vierkreisdiffraktometer P2<sub>1</sub>, Raumtemperatur,  $\text{MoK}\alpha$ , Graphitmonochromator; 3061 gemessene Intensitäten, davon 1742 mit  $F > 3\sigma(F)$ ; lbca,  $a = 1135.5(7)$ ,  $b = 2944.8(13)$ ,  $c = 1594.8(7)$  pm,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 0.994\text{ g cm}^{-3}$ ;  $R = 0.063$  für anisotrope Verfeinerung der Si- und C-Atome (H-Atome isotrop). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51574, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] A. Weiss, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 276 (1954) 93.
- [7] M. J. Fink, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 822.

## Aminosäure-Derivate aus *N*-(Arylmethylen)dehydroalaninmethylestern\*\*

Von Günter Wulff\* und Helmut Böhnke

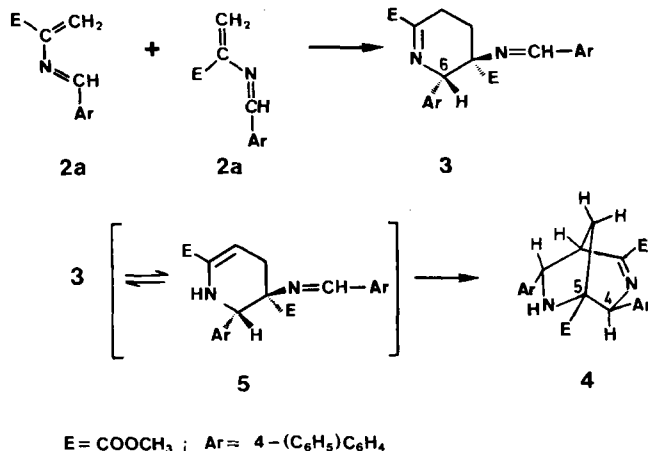
Bei der Pyridoxalphosphat-katalysierten Biosynthese einiger Aminosäuren wird *N*-Pyridoxyliden-dehydroalanin 1 als reaktive Zwischenstufe formuliert<sup>[1]</sup>; so wird z. B. Tryptophan in vivo durch Michael-Addition des Enamins Indol an 1 aufgebaut. Wegen seiner extremen Labilität ließ sich reines 1 bisher nicht isolieren oder synthetisieren<sup>[3]</sup>.



Wir haben kürzlich<sup>[1]</sup> die Ester 2a und 2b als erste Verbindungen der allgemeinen Struktur 2, von der sich auch 1 ableitet, synthetisiert und charakterisiert und berichten nun über erste interessante Eigenschaften.

2a kann bei  $-90^\circ\text{C}$  in hohen Ausbeuten rein und kristallin gewonnen werden<sup>[1]</sup>. Läßt man es jedoch bei Raumtemperatur in Lösung einige Zeit stehen, kristallisiert in bis zu 56% Ausbeute ein Dimer aus, das sich als das Tetrahydropyridin-Derivat 3<sup>[4]</sup> erwies. 3 fällt als einheitliches, racemisches Diastereomer an. Es bildet sich durch [4+2]-Cycloaddition. Als  $4\pi$ -Komponente fungiert dabei der 2-Azabutadienanteil von 2a, während die doppelt aktivierte CC-Doppelbindung von 2a als Dienophil reagiert.

Auch 3 ist sehr reaktiv und kann nur bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels durch schnelle Kristallisation vor Folgereaktionen geschützt werden. In Lösung setzt sich reines 3 bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden hochselektiv mit 92% Ausbeute zum diastereomerenreinen 3,6-Diaza-bicyclo[3.2.1]oct-2-en-Derivat 4 um<sup>[4]</sup>. Dessen Bildung aus 3 dürfte über das Enamin 5 verlaufen<sup>[5]</sup>. Dabei greift das nucleophile  $\beta$ -C-Atom der endocyclischen

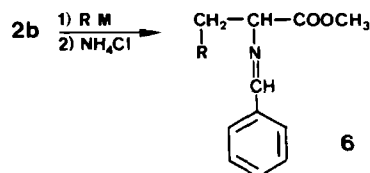


Enamin-Einheit intramolekular den elektrophilen Kohlenstoff der exocyclischen Azomethin-Gruppe an.

Aus der *cis*-Geometrie bei dieser Cyclisierung ergibt sich die Konfiguration an C1 relativ zu C5 von 4. Die *endo*-Stellung des *p*-Biphenylrestes an C7 wird eindeutig durch die  $^3J(\text{H}(\text{C}1)-\text{H}(\text{C}7))$ -Kopplungskonstante von 4.2 Hz belegt.

4 ist das Endprodukt einer Reaktionssequenz, die vom instabilen 2 via 3 verläuft. 3 und 4 sind präparativ gut zugängliche, neuartige Typen von cyclischen  $\alpha$ -Aminosäure-Derivaten.

Um die Eignung von 2b als Michael-Acceptor in der Aminosäuresynthese<sup>[6]</sup> zu untersuchen, wurde es direkt nach Herstellung in Lösung mit Organometall-Verbindungen umgesetzt (siehe Tabelle 1).



a, R = Me; b, R = Bu; c, R = sBu; d, R = tBu; e, R = Ph

Tabelle 1. Addition von Organometall-Verbindungen RM an 2b in Diethylether (n.b. = nicht bestimmt).

RM	<i>t</i> [h]	<i>T</i> [°C]	Produkt	Ausbeute an 6 [%] [a]	[b]
MeMgBr	3.0	-78 $\rightarrow$ 0	6a	< 10	n.b.
BuLi	2.0	-78 $\rightarrow$ 0	6b	< 10	n.b.
Me <sub>2</sub> CuLi·(LiI)	1.5	-15	6a	95	61
Bu <sub>2</sub> CuLi·(LiI)	1.0	-15	6b	57	48
sBu <sub>2</sub> (CN)CuLi <sub>2</sub>	2.0	-15	6c	85	45
tBu <sub>2</sub> (CN)CuLi <sub>2</sub>	2.0	-15	6d	77	49
Ph <sub>2</sub> CuLi·(LiI)	5.0	-78	6e	n.b.	31
Me <sub>2</sub> CuMgBr·(LiI)	1.5	-15	6a	30	n.b.
Me <sub>2</sub> CuMgBr·(LiI)	1.5	-15	6a	78 [c]	n.b.

[a]  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt. [b] Isoliert (siehe [7]). [c] In Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel.

Erwartungsgemäß<sup>[8]</sup> reagierten MeMgBr und BuLi kaum mit 2b zu 6a bzw. 6b. Beim Einsatz von Diorganokupfer(I)-Reagentien  $\text{R}_2\text{CuLi}$ <sup>[9]</sup> war die gewünschte Michael-Addition stark bevorzugt (siehe Tabelle 1). Der Anteil an Nebenreaktionen (Addition an die C=O- und/oder C=N-Bindung) war deutlich geringer<sup>[10]</sup>.

Bei der Addition der Reste R = sBu und tBu bewährten sich die von Lipshutz et al.<sup>[11]</sup> untersuchten Cuprate des Typs  $\text{R}_2(\text{CN})\text{CuLi}_2$ . Die Addition von sBu<sub>2</sub>(CN)CuLi<sub>2</sub> er-

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

[\*\*] Über aktivierte Dehydroamino-säuren, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. - 1. Mitteilung: [1].

gab nach Destillation die beiden racemischen Diastereomere von **6c** im  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch abgeschätzten Verhältnis 7:3. Bei der Umsetzung von **2b** mit  $\text{Me}_2\text{CuMgBr} \cdot (\text{LiI})$  brachte der Wechsel des Lösungsmittels (THF anstelle von Ether) eine entscheidende Steigerung der Ausbeute.

Insgesamt zeigt das kreuzkonjugierte System **2b** als Michael-Acceptor durchaus das erwartete Verhalten und kann trotz der geringen Stabilität vorteilhaft zum Aufbau höherer Aminosäure-Derivate verwendet werden. **2b** entspricht somit einem reaktiven  $\alpha^3$ -Synthon in der Aminosäuresynthese.

Eingegangen am 22. August,  
veränderte Fassung am 25. Oktober 1985 [Z 1438/1439]

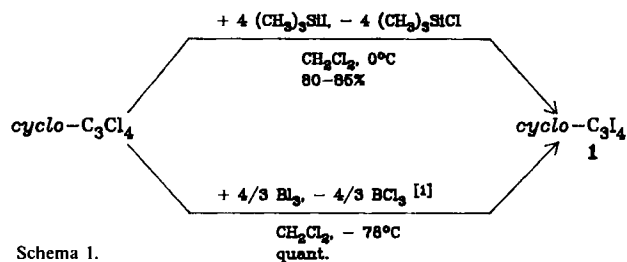
- [1] G. Wulff, H. Böhnke, *Angew. Chem.* 96 (1984) 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 380.  
[2] Siehe z. B.: H. G. Floss, J. C. Vederas in C. Tamm (Hrsg.): *New Comprehensive Biochemistry*, Vol. 3: *Stereochemistry*, Elsevier, Amsterdam 1982, S. 161.  
[3] Siehe auch z. B.: W. Weiner, J. Winkler, S. C. Zimmerman, A. W. Czamik, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4093.  
[4] Die Strukturen von **3** und **4** wurden spektroskopisch (IR, MS,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR) sowie durch Elementaranalyse gesichert. Eine Festlegung der relativen Konfiguration an C4 von **4** ist anhand der spektroskopischen Daten nicht möglich. Modellbetrachtungen legen nahe, daß der *p*-Biphenylrest *exo*-positioniert ist. Die daraus für C4 relativ zu C5 resultierende Konfiguration wurde dann auch für das entsprechende Atom in **3**, nämlich C6, zugrunde gelegt.  
[5] Der Anteil an **5** in der Reaktionslösung war für einen direkten spektroskopischen Nachweis zu gering.  
[6] Michael-Additionen zur CC-Verknüpfung wurden bisher an den weniger reaktiven *N*-Acyl-Derivaten von offenkettigen Dehydroalaninen vorgenommen. Dabei wurden lediglich CH-acide Verbindungen addiert. Bei der kürzlich beschriebenen Addition von Cupraten erhielt man ein Gemisch von **7–9**, wobei das Michael-Additionsprodukt in ungeordnetem Maße entstand: J. A. Bajgrowicz, A. El Hallaoui, R. Jacquier, C. Pigiere, P. Viallefont, *Tetrahedron* 41 (1985) 1833.  
 $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NHBz})-\text{COR}$  **7**,  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NHBz})-\text{COOCH}_3$  **8**  
 $\text{R}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COCH}_3)-(\text{NHBz})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NHBz})-\text{COOCH}_3$  **9**  
[7] Die Produkte **6a–6e** wurden durch Massen-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum identifiziert. Für alle neuen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten; die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetzten *N*-Benzylden-serinmethylester.  
[8] T. L. Ho, *Tetrahedron* 41 (1985) 1.  
[9] Allgemeine Arbeitsvorschrift: In eine etherische Lösung von 20 mmol  $\text{R}_2\text{CuLi}$  [C. R. Johnson, C. A. Dutra, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7777] wurde eine imidazolfreie Lösung von 4 mmol **2b** [1] innerhalb von 10 min bei  $-15^\circ\text{C}$  getropft. Nach 1–5 h Reaktionszeit (siehe Tabelle 1), Hydrolyse (gesättigte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung) und Aufarbeitung wurden die Produkte im Ölpumpenvakuum am Kugelrohr destilliert.  
[10] Ein Angriff am  $\beta$ -Kohlenstoff von **2b** führt zu einem stabilisierten Diheteropentadienyl-Anion, ein Angriff an der C=N-Bindung zu einem energetisch weniger begünstigten 1-Azaallyl-Anion.  
[11] B. H. Lipshutz, R. S. Wilhelm, J. A. Kozlowski, *Tetrahedron* 40 (1984) 5005.

## **cyclo-C<sub>3</sub>I<sub>4</sub> – die erste salzartige Halogenkohlenstoff-Verbindung\*\***

Von Robert Weiss\*, Georg-E. Miess, Alfons Haller und Werner Reinhardt

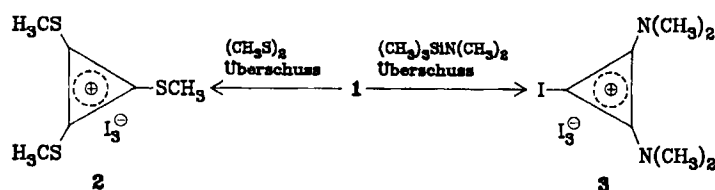
Die als energiereiche Synthesebausteine bedeutsamen Perhalogencyclopropene *cyclo-C<sub>3</sub>X<sub>4</sub>* (X = F, Cl, Br) sind flüchtige, thermisch relativ stabile, kovalente Verbindun-

gen<sup>[1]</sup>. Bei Arbeiten über Iodcarbenium-Ionen<sup>[2,3]</sup> haben wir das noch fehlende Glied dieser Substanzfamilie, *cyclo-C<sub>3</sub>I<sub>4</sub>* **1**, synthetisiert; **1** unterscheidet sich in Struktur und Reaktivität drastisch von seinen leichteren Homologen.



Schema 1.

**1** kann bequem auf zwei Wegen aus *cyclo-C<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>* erhalten werden (Schema 1); es fällt bei diesen Halogenaustauschreaktionen analysenrein als gelb-bräunliches Kristallpulver aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aus (Fp  $> 80^\circ\text{C}$ , heftige Zersetzungserscheinungen, siehe unten). Während die Löslichkeit bereits auf eine ionische Struktur hinweist, liefert das IR-Spektrum den Beweis hierfür. Die Bandenarmut des Spektrums deutet auf eine hohe Symmetrie von **1** hin; es wird dominiert von einer intensiven Absorption bei  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Der IR-spektroskopische Vergleich mit bekannten *cyclo-C<sub>3</sub>X<sub>3</sub>*<sup>+</sup>-Systemen (X ist ein Ligand, der über ein Element der 6. oder 7. Hauptgruppe gebunden ist) zeigt, daß diese Bande von der charakteristischen E'-Ringdeformationsschwingung des Cyclopropenium-Ions herrührt ( $\text{SCH}_3$   $1241^{[5]}$ ,  $\text{SeCH}_3$   $1220^{[5]}$ ,  $\text{TeCH}_3$   $1169^{[5]}$ , Cl  $1313^{[4]}$ , Br  $1276\text{ cm}^{-1}$ <sup>[4]</sup>). Die Lage dieser Bande spiegelt die erwartete Rotverschiebung beim Übergang vom leichteren zum schwereren Halogensubstituenten wider, die auch in der Reihe der Organochalkogen-substituierten Cyclopropenylumsysteme beobachtet wird. Es findet sich keine Bande im Bereich  $1600\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ , was eine kovalente Cyclopropen- und eine isomere Allenstruktur ausschließt<sup>[6]</sup>.



Derivatisierungen von **1** nach erprobtem Muster führen in hohen Ausbeuten zu den bekannten Cyclopropenylumsystemen **2** und **3**<sup>[7]</sup>, was ebenfalls für einen intakten Dreiring in **1** spricht. Aus allen Befunden ergibt sich, daß **1** als Triiodocyclopropenium-iodid,  $\text{C}_3\text{I}_3^+\text{I}^-$ , zu formulieren ist. Es handelt sich demnach bei dieser Verbindung um die erste salzartige Halogenkohlenstoff-Verbindung.

Wird **1** in Gegenwart von einem Äquivalent  $\text{I}_2$  synthetisiert, so entsteht quantitativ ein schwarzvioletttes Salz der Zusammensetzung  $\text{C}_3\text{I}_6$ , dessen IR-Spektrum bis herunter zu  $600\text{ cm}^{-1}$  mit dem von **1** identisch ist. Somit muß es sich um *cyclo-C<sub>3</sub>I<sub>3</sub>*<sup>+</sup> $\text{I}_3^-$  handeln. Dies ist um so bemerkenswerter, als alle bisher bekannten *cyclo-C<sub>3</sub>X<sub>6</sub>*-Systeme (X = F, Cl, Br) Cyclopropanstruktur haben<sup>[1]</sup>.

Offenbar beansprucht Iod eine Sonderstellung als Ligand innerhalb der Reihe homologer Tetrahalogen-*cyclo-C<sub>3</sub>*-Verbindungen. Folgende strukturellen und elektronischen Aspekte sind für ein Verständnis dieses Phänomens von Bedeutung: Nach neuen Berechnungen<sup>[8]</sup> entspricht die Elektronegativität des über ein 5p-Orbital gebundenen

[\*] Prof. Dr. R. Weiß, Dipl.-Chem. G.-E. Miess, cand. chem. A. Haller, Dipl.-Chem. W. Reinhardt  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[\*\*] Iodocarbeniumionen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. G.-E. M. dankt der Konrad-Adenauer-Stiftung für ein Stipendium. – 2. Mitteilung: [3].