

[3] 1: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.379$. $t\text{Bu}_2\text{SiX}$ ($\text{X} = \text{H}$, Halogen): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.12$ –1.16. 1: $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 27.28$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 34.63 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 28.7$; MS (15 eV) m/z 341 ($M^+ - t\text{Bu}$, 11%), 199 ($t\text{Bu}_2\text{Si}^+$, 15%), 115 ($t\text{Bu}_2\text{Si}^+ - 2\text{C}_3\text{H}_6$, 100%). $\text{Me}_3\text{Si} - \text{SiMe}_2$: Raman: $\nu(\text{Si}-\text{Si}) = 404 \text{ cm}^{-1}$; längstwellige UV-Absorption: $\lambda_{\text{max}} = 198 \text{ nm}$, ε 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 $\text{P}2_1$, Raumtemperatur, $\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator: 3061 gemessene Intensitäten, davon 1742 mit $F > 3\sigma(F)$; Ibc , $a = 1135.5(7)$, $b = 2944.8(13)$, $c = 1594.8(7)$ pm, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 0.994 \text{ g cm}^{-3}$; $R = 0.063$ 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.

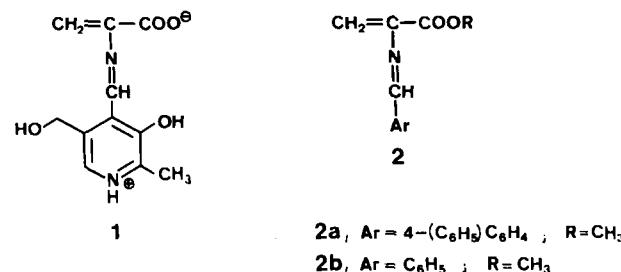
[6] A. Weiss, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 276 (1954) 93.

[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

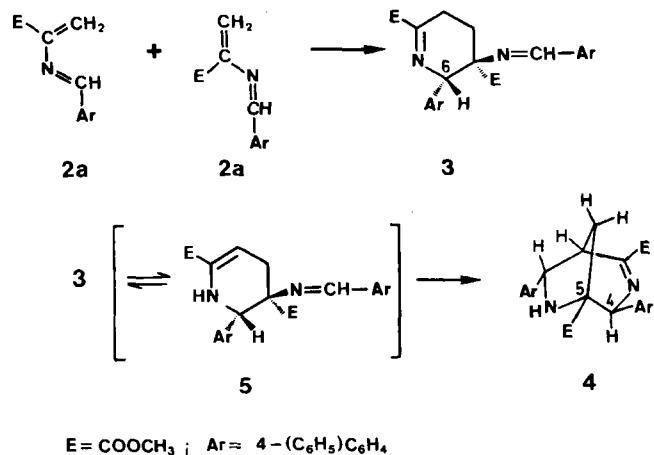
Bei der Pyridoxalphosphat-katalysierten Biosynthese einiger Aminosäuren wird *N*-Pyridoxyliden-dehydroalanin 1 als reaktive Zwischenstufe formuliert^[2]; so wird z. B. Tryptophan in vivo durch Michael-Addition des Enamins Indol an 1 aufgebaut. Wegen seiner extremen Labilität ließ sich reines 1 bisher nicht isolieren oder synthetisieren^[3].



Wir haben kürzlich^[1] 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°C in hohen Ausbeuten rein und kristallin gewonnen werden^[1]. 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^[4] erwies. 3 fällt als einheitliches, racemisches Diastereomer an. Es bildet sich durch [4+2]-Cycloaddition. Als 4π-Komponente fungiert dabei der 2-Azabutadiene-Teil 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^[4]. Dessen Bildung aus 3 dürfte über das Enamin 5 verlaufen^[5]. Dabei greift das nucleophile β-C-Atom der endocyclischen

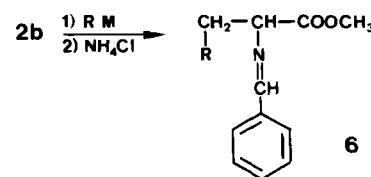


Enamin-Einheit intramolekular den elektrophilen Kohlenstoff der exocyclischen Azomethin-Gruppe an.

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 $^3J(^1\text{H}(\text{C}1)-^1\text{H}(\text{C}7))$ -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 α-Aminosäure-Derivaten.

Um die Eignung von 2b als Michael-Acceptor in der Aminosäuresynthese^[6] 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	t [h]	T [°C]	Produkt	Ausbeute an 6 [%] [a]	Ausbeute an 6 [%] [b]
MeMgBr	3.0	-78 → 0	6a	< 10	n.b.
BuLi	2.0	-78 → 0	6b	< 10	n.b.
Me ₂ CuLi · (LiI)	1.5	-15	6a	95	61
Bu ₂ CuLi · (LiI)	1.0	-15	6b	57	48
sBu ₂ (CN)CuLi ₂	2.0	-15	6c	85	45
tBu ₂ (CN)CuLi ₂	2.0	-15	6d	77	49
Ph ₂ CuLi · (LiI)	5.0	-78	6e	n.b.	31
Me ₂ CuMgBr · (LiI)	1.5	-15	6a	30	n.b.
Me ₂ 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^[8] reagierten MeMgBr und BuLi kaum mit 2b zu 6a bzw. 6b. Beim Einsatz von Diorganokupfer(I)-Reagentien $R_2\text{CuLi}$ ^[9] 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^[10].

Bei der Addition der Reste R = sBu und tBu bewährten sich die von Lipschütz et al.^[11] untersuchten Cuprate des Typs $R_2(\text{CN})\text{CuLi}_2$. Die Addition von sBu₂(CN)CuLi₂ er-

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

[**] Über aktivierte Dehydroaminosäuren, 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}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 α^3 -Synthon in der Aminosäuresynthese.

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

- [1] G. Wulff, H. Böhneke, *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. Czarnik, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4093.
- [4] Die Strukturen von **3** und **4** wurden spektroskopisch (IR, MS, ^1H - und ^{13}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 ungeradem Maße entstand: J. A. Bajgrowicz, A. El Hallaoui, R. Jacquier, C. Pigiere, P. Viallefond, *Tetrahedron* 41 (1985) 1833.
- R– $\text{CH}_2\text{–CH}(\text{NH}_2\text{Bz})\text{–COR}$ **7**, R– $\text{CH}_2\text{–CH}(\text{NH}_2\text{Bz})\text{–COOCH}_3$ **8**
R– $\text{CH}_2\text{–C}(\text{COCH}_3)\text{–}(\text{NH}_2\text{Bz})\text{–CH}_2\text{–CH}(\text{NH}_2\text{Bz})\text{–COOCH}_3$ **9**
- [7] Die Produkte **6a–6e** wurden durch Massen-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum identifiziert. Für alle neuen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten; die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetzten *N*-Benzyliden-serinmethylester.
- [8] T. L. Ho, *Tetrahedron* 41 (1985) 1.
- [9] Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einer etherischen Lösung von 20 mmol R_2CuLi [C. R. Johnson, C. A. Dutra, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7777] wurde eine imidazolofreie Lösung von 4 mmol **2b** [1] innerhalb von 10 min bei -15°C getropft. Nach 1–5 h Reaktionszeit (siehe Tabelle 1), Hydrolyse (gesättigte NH_4Cl -Lösung) und Aufarbeitung wurden die Produkte im Ölumpenvakuum am Kugelrohr destilliert.
- [10] Ein Angriff am β -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-C₃I₄ – die erste salzartige Halogenkohlenstoff-Verbindung**

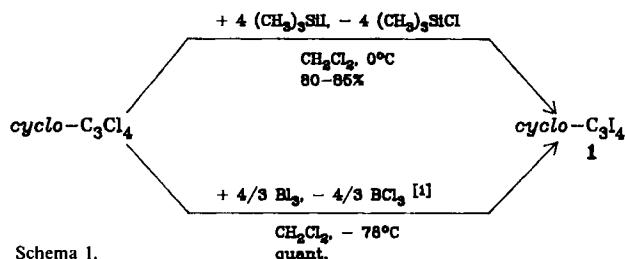
Von Robert Weiss*, Georg-E. Miess, Alfons Haller und Werner Reinhardt

Die als energiereiche Synthesebausteine bedeutsamen Perhalogenycyclopropene *cyclo-C₃X₄* ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) sind flüchtige, thermisch relativ stabile, kovalente Verbindungen

[*] 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

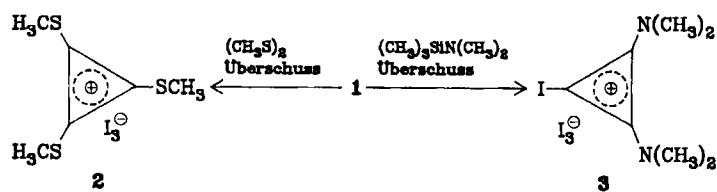
[**] Iodcarbeniumionen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. G.-E. M. dankt der Konrad-Adenauer-Stiftung für ein Stipendium. – 2. Mitteilung: [3].

gen^[1]. Bei Arbeiten über Iodcarbenium-Ionen^[2,3] haben wir das noch fehlende Glied dieser Substanzfamilie, *cyclo-C₃I₄* **1**, synthetisiert; **1** unterscheidet sich in Struktur und Reaktivität drastisch von seinen leichteren Homologen.



Schema 1.

1 kann bequem auf zwei Wegen aus *cyclo-C₃Cl₄* erhalten werden (Schema 1); es fällt bei diesen Halogen austauschreaktionen analysenrein als gelb-bräunliches Kristallpulver aus CH_2Cl_2 aus ($\text{Fp} > 80^\circ\text{C}$, *heftige Zersetzungerscheinungen*, 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 cm^{-1} . Der IR-spektroskopische Vergleich mit bekannten *cyclo-C₃X₃⁰*-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 (SCH_3 1241^[5], SeCH_3 1220^[5], TeCH_3 1169^[5], Cl 1313^[4], Br 1276 cm^{-1} ^[14]). Die Lage dieser Bande spiegelt die erwartete Rotverschiebung beim Übergang vom leichten zum schwereren Halogen-substituenten 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^[6].



Derivatisierungen von **1** nach erprobtem Muster führen in hohen Ausbeuten zu den bekannten Cyclopropenylumsystemen **2** und **3**^[7], was ebenfalls für einen intakten Dreiring in **1** spricht. Aus allen Befunden ergibt sich, daß **1** als Triiodcyclopropenium-iodid, $\text{C}_3\text{I}_3^0\text{I}^0$, zu formulieren ist. Es handelt sich demnach bei dieser Verbindung um die erste salzartige Halogenkohlenstoff-Verbindung.

Wird **1** in Gegenwart von einem Äquivalent I_2 synthetisiert, so entsteht quantitativ ein schwarzvioletter Salz der Zusammensetzung C_3I_6 , dessen IR-Spektrum bis herunter zu 600 cm^{-1} mit dem von **1** identisch ist. Somit muß es sich um *cyclo-C₃I₃⁰I₃⁰* handeln. Dies ist um so bemerkenswerter, als alle bisher bekannten *cyclo-C₃X₆*-Systeme ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) Cyclopropanstruktur haben^[1].

Offenbar beansprucht Iod eine Sonderstellung als Ligand innerhalb der Reihe homologer Tetrahalogen-*cyclo-C₃*-Verbindungen. Folgende strukturellen und elektronischen Aspekte sind für ein Verständnis dieses Phänomens von Bedeutung: Nach neuen Berechnungen^[8] entspricht die Elektronegativität des über ein 5p-Orbital gebundenen