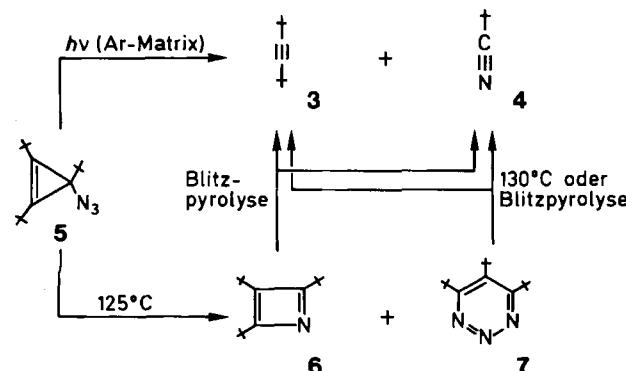


mische Zersetzung von Dewar-Pyridazinen<sup>[7]</sup> oder auch für die Photolyse von Trimethylcyclopropenylazid<sup>[8,9]</sup>. Selbst das Azid 5, das die sterischen Voraussetzungen für die Erzeugung des kinetisch stabilisierten Azets 6 mitbringt, liefert unter Matrix-Bedingungen neben N<sub>2</sub> nur die Fragmente 3 und 4<sup>[5,9]</sup>. Trotz dieser entmutigenden Ergebnisse haben wir – auf Erfahrungen in der Cyclobutadienchemie gestützt<sup>[10]</sup> – die Thermolyse von 5 als Einstieg in die Azetchemie genutzt (Schema 1).



Schema 1.

Erhitzt man das Azid 5<sup>[11]</sup> ohne Lösungsmittel auf 125°C und destilliert anschließend im Vakuum, so erhält man als Hauptprodukt das Azet 6 als rotbraune, oxidationsempfindliche Nadeln (Fp = 37°C). Der Destillationsrückstand liefert bei chromatographischer Aufarbeitung als Nebenprodukt noch das Triazin 7<sup>[11]</sup> (Fp = 130°C). Die „Azet-Bruchstücke“ 3 und 4 sind im Rohprodukt NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar, entstehen aber quantitativ, wenn man 5 bei 20°C in Pentan photolytisch ( $\lambda \geq 280$  nm) zersetzt. Da 6 unter diesen Bedingungen stabil ist, muß die Fragmentbildung vom Tri-tert-butylcyclopropenylnitren (vermutlich Triplett) ausgehen. Somit ist verständlich, daß selbst die Matrix-Photolyse von 5<sup>[5]</sup> nicht zum Ziel führen kann. Die Thermolyse 5 → 6 ist deshalb als Synchronreaktion zu interpretieren.

Das Azet 6 ist auch thermisch ungemein stabil; nach mehreren Tagen in [D<sub>8</sub>]Toluol bei 100°C ist NMR-spektroskopisch keine Veränderung festzustellen. Unter Blitzpyrolysebedingungen (700°C/5 · 10<sup>-6</sup> mbar) findet dagegen – wie auch in der Cyclobutadienchemie bekannt<sup>[12]</sup> – die Cycloreversion 6 → 3 + 4 statt (100%, 1:1). Das gleiche Ergebnis liefert die Thermolyse des Triazins 7 bei 130°C oder auch dessen Blitzpyrolyse.



Die Konstitution des Azets 6 ist elementaranalytisch, massenspektrometrisch und durch Kernresonanzspektroskopie abgesichert<sup>[13]</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur werden nur zwei tBu-Signale im Intensitätsverhältnis 2:1 beobachtet. Diese Beobachtung lässt, einen rechteckigen Grundzustand vorausgesetzt, auf eine schnelle Valenzisomerie gemäß 6A ⇌ 6B schließen, die durch temperaturabhängige <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bewiesen wurde<sup>[14]</sup>. Die Resonanz von C-3 bei  $\delta = 134.4$  bleibt im Temperaturbereich von -110°C bis +100°C scharf; die beiden anderen Ringkohlenstoffatome C-2 und C-4 liefern jedoch bei Raumtemperatur ein sehr breites Si-

gnal bei  $\delta \approx 181$ , das bei +100°C scharf wird und beim Abkühlen auf -110°C in zwei gleich intensive Linien bei  $\delta = 158.8$  bzw. 203.7 (C-4 bzw. C-2 in 6A) aufspaltet. Die Lage der letzteren Linie ist mit der des Iminokohlenstoffatoms von Dewar-Pyridinen vergleichbar<sup>[15]</sup>.

### Arbeitsvorschrift

6: 1.25 g (5 mmol) 5 [11] werden unter Argon 90 min auf 125°C (Ölabdempfer) erhitzt, wobei das Thermolysat dunkelbraun wird (IR-Kontrolle, Verschwinden der Azidabsorption bei 2090 cm<sup>-1</sup>). Kugelrohrdestillation bei 60°C (Ofentemperatur)/0.05 mbar liefert 0.61–0.72 g (55–65%) dunkelbraunes Öl, das augenblicklich in der Vorlage erstarrt; aus wenig Pentan kristallisiert rotbraune Nadeln vom Fp = 37°C.

7: Durch Mitteldruckchromatographie des Destillationsrückstandes mit Petrolether (30–75°C)/Ether (4:1) erhält man 40–60 mg (3–5%) farblose Kristalle vom Fp = 130°C (aus Pentan).

Eingegangen am 6. Juni 1986 [Z 1804]

- [1] Siehe z. B. H. Kimling, A. Krebs, *Angew. Chem.* 84 (1972) 952; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 932; S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8481; G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* 90 (1978) 532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 520.
- [2] G. Seybold, U. Jersak, R. Gompper, *Angew. Chem.* 85 (1973) 918; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 847.
- [3] B. M. Adger, M. Keating, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 19; B. M. Adger, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1975, 45.
- [4] G. Maier, U. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1053.
- [5] G. Maier, U. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 798.
- [6] T. O. Glasbey, P. W. Manley, R. C. Storr, *J. Chem. Res. (S)* 1981, 162.
- [7] P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* 117 (1984) 445.
- [8] G. L. Closs, A. M. Harrison, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1051.
- [9] Die Vermutung liegt nahe, daß die Fragmentierungsprodukte zumindest teilweise aus Cyclopropenylnitrenen gebildet werden; analoge Reaktion von Cyclopropenylcarbenen: P. Eisenbarth, M. Regitz, *Angew. Chem.* 94 (1982) 935; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 913; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 2016.
- [10] Synthese von Tri-tert-butylcyclobutadiencarbonsäure-tert-butylester durch Thermolyse von Tri-tert-butylcyclopropenyl-diazoessigsäure-tert-butylester: H. Wingert, M. Regitz, *Chem. Ber.* 119 (1986) 244.
- [11] Die Isomerisierung wird in der Literatur ausdrücklich verneint: R. Curci, V. Lucchini, G. Modena, P. J. Kocienski, J. Ciabattoni, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 3149.
- [12] P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3796.
- [13] 6: IR (NaCl): 2960 (CH), 1569 cm<sup>-1</sup> (C=N/C=C); MS (70 eV): m/z 221 (M<sup>+</sup>, 0.7%), 57 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sup>6</sup>, 100]; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, 40°C, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.10$  (s, 9 H, 3-tBu), 1.15 (s, 18 H, 2,4-tBu); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>6</sub>]Toluol, -110°C):  $\delta = 203.7$  (s, 1C, C-2), 158.8 (s, 1C, C-4), 134.1 (s, 1C, C-3), 37.3, 34.9 (s, jeweils 1C, 2,4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.5 (s, 1C, 3-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.5 (br, 6 C, C-Methyl), 30.5 (3C, C-Methyl); <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, [D<sub>6</sub>]Toluol, +100°C):  $\delta = 180.9$  (s, 2C, C-2,4), 134.4 (s, 1C, C-3), 35.7 (s, 2C, 2,4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.4 (s, 1C, 3-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 27.1 (6 C, C-Methyl), 30.9 (3C, C-Methyl); UV (Hexan):  $\lambda = 320$  nm (breit,  $\epsilon = 145$ ).
- [14] An Tri-tert-butylcyclobutadien gelang dies nur mit der Isotopen-Störungsmethode nach Saunders: G. Maier, H.-O. Kalinowski, K. Euler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 693.
- [15] J. Fink, M. Regitz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1986, 239.

### Herstellung chiraler Synthesebausteine aus Aminosäuren und Peptiden durch oxidative elektrolytische Decarboxylierung und TiCl<sub>4</sub>-induzierte Umsetzung mit Nucleophilen\*\*

Von Philippe Renaud und Dieter Seebach\*

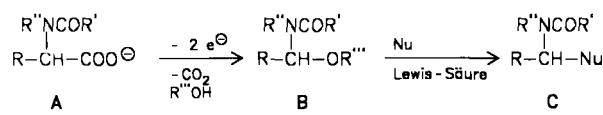
Professor Vladimir Prelog zum 80. Geburtstag gewidmet

Bei der anodischen Oxidation von N-acylierten Aminosäuren A in protischem Medium bilden sich N,O-Acetal-

[\*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. P. Renaud  
Laboratorium für Organische Chemie der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule  
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

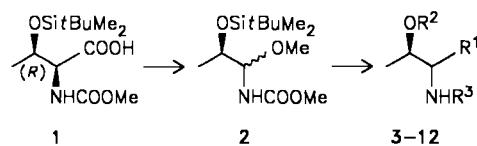
[\*\*] Teil der geplanten Dissertation von P. R., ETH Zürich.

Derivate **B**<sup>[1]</sup>, die ihrerseits als elektrophile Amidoalkylierungsmittel<sup>[2]</sup> verwendet werden können<sup>[3,4]</sup> (Schema 1). Bei chiralen Gruppen R, R' und/oder R'' könnte diese nucleophile Substitution zu **C** stereoselektiv verlaufen – ein Aspekt, der bisher nur bei Cyclisierungen<sup>[4,5]</sup> sowie an cyclischen Acetalen<sup>[6]</sup> studiert wurde<sup>[7]</sup>, welche unter Inversion der Konfiguration am Acetalzentrum (S<sub>N</sub>2-artig) von Nucleophilen geöffnet werden<sup>[8]</sup>. Wir haben jetzt an geeigneten Aminosäure-Derivaten gezeigt, daß man mit chiralen Substituenten in allen drei Positionen von A – R, R' und R'' (Schema 1) – diastereoselektive Substitutionen durchführen und interessante, teilweise neuartige enantiomerenreine Synthesebausteine herstellen kann.



Schema 1.

Im ersten Fall (R in A chiral) verwenden wir das Threonin-Derivat **1**<sup>[9]</sup>, das bei Elektrolyse in Methanol zu einem ca. 1 : 1-Gemisch der *N,O*-Acetale **2** (75% Ausbeute) abgebaut und durch anschließende Umsetzung mit den in Tabelle 1 angegebenen nucleophilen Reagentien in die Aminoalkohol-Derivate **3–12** umgewandelt wurde (siehe Schema 2). Hervorzuheben sind Phosphonothreonin und -allothreonin **7**. Die Diastereoselektivitäten liegen zwischen 55 und 85% *ds*; in einigen Fällen wurden die Hauptprodukte durch Kristallisation rein erhalten (siehe Tabelle 1).



a: (R,R); b: (R,S)

R <sup>2</sup> = iBuMe <sub>2</sub> Si R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> = H R <sup>1</sup>
3 CH <sub>2</sub> =CH=CH <sub>2</sub>	COOMe	4 CH <sub>2</sub> =CH=CH <sub>2</sub>
5 CN	COOMe	7 PO(OH) <sub>2</sub>
6 PO(OPh) <sub>2</sub>	COOMe	8 PO(OMe) <sub>2</sub>
8 PO(OMe) <sub>2</sub>	COOMe	9 Me
9 Me	COMe	10 Me
11 C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	COC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	12 C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>

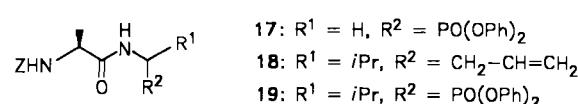
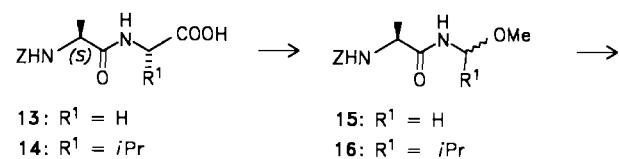
Schema 2.

Tabelle 1. Ausbeuten und Selektivitäten der Umsetzungen von *N,O*-Acetalen mit Nucleophilen. Bei den Grignard-Reaktionen wird zusätzlich zur Substitution am Acetalzentrum die NCOOMe-Gruppe in eine *N*-Acetyl- (2 → 9 → 10) oder *N*-Heptanoylgruppe (2 → 11 → 12) umgewandelt. Hydrolyseprodukte sind ebenfalls angegeben. Physikalische Daten siehe Tabelle 2. – Angaben über die Elektrolysetechnik siehe [16], allgemeine Arbeitsvorschriften siehe [8].

Edukt	Reagenzien	Produkt	Ausb. [%]	a : b [a]	Hydrolyse- produkt	Meth. [b]	Ausb. [%]
2	CH <sub>2</sub> =CH–CH <sub>2</sub> –SiMe <sub>3</sub> , TiCl <sub>4</sub>	3	85	4 : 1	4	A	80 [c]
2	Me <sub>2</sub> SiCN, TiCl <sub>4</sub>	5	93	2 : 1	L-Threonin	B [c]	
2	P(OPh) <sub>3</sub> , TiCl <sub>4</sub>	6	90	2 : 1 [c]	7	B	92
2	P(OMe) <sub>3</sub> , TiCl <sub>4</sub>	8	90	1 : 1.2	7	B	90
2	CH <sub>3</sub> MgCl	9	70	1 : 4 [c]	10	B	
2	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> MgBr	11	70	1 : 4	12	B	
15	P(OPh) <sub>3</sub> , TiCl <sub>4</sub>	17	60	—			
16	CH <sub>2</sub> =CH–CH <sub>2</sub> –SiMe <sub>3</sub> , TiCl <sub>4</sub>	18	60	1.1 : 1 oder 1 : 1.1 [c]			
16	P(OPh) <sub>3</sub> , TiCl <sub>4</sub>	19	60	1 : 1.4			
22	CH <sub>2</sub> =CH–CH <sub>2</sub> –SiMe <sub>3</sub> , Cl <sub>2</sub> Ti(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub>	24	80	4 : 1 [d]	27	B	75
22	Me <sub>2</sub> Si–C≡C–SiMe <sub>3</sub>	25	80	9 : 1 [d]	28	B	80
22	P(OPh) <sub>3</sub> , TiCl <sub>4</sub>	26	95	4 : 1 [d]			

[a] Spezifikation siehe Formelbilder. [b] Methode A: KOH, NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, Ethylenglycol; B: 6N HCl. [c] Diastereomerenreines Produkt durch Umkristallisation. [d] Diastereomerenreines Produkt durch Säulenchromatographie.

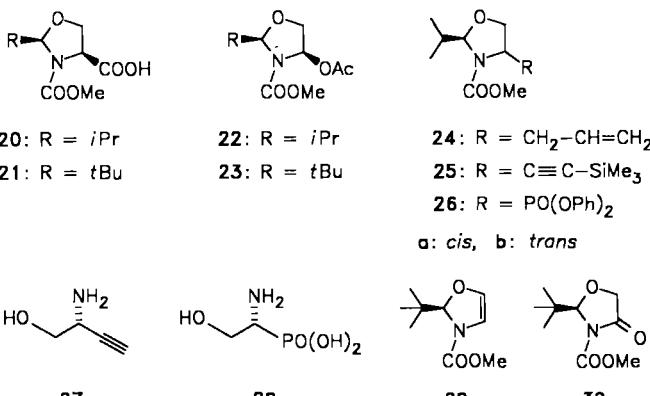
Als Beispiel für den zweiten Fall (R' in A chiral) wählen wir die am Amino-Ende geschützten Dipeptide **13** und **14** aus (*S*)-Alanin und Glycin bzw. (*S*)-Valin<sup>[10]</sup>. Elektrolyse des Glycin-Derivates **13** lieferte das Acetal **15** in 95% Ausbeute. Wiederum bildete sich bei der anodischen Oxidation des Ala-Val-Derivates **14** in Methanol ein Gemisch von zwei Diastereomeren **16** (95% Ausbeute, 1.2 : 1), das bei der Allylierung und Phosphorylierung die beiden Diastereomere der Produkte **18** bzw. **19** ergab (siehe Schema 3 und Tabelle 1)<sup>[11]</sup>. Phosphonopeptide (siehe **17** (aus **15**) und **19**) sind wegen ihrer biologischen Aktivität besonders interessante Verbindungen<sup>[12]</sup>.



Z = PhCH<sub>2</sub>OCO; a: (S,S), b: (S,R)

Schema 3.

Schließlich gingen wir für den dritten Fall (R'' in A chiral) von Serinmethylester aus, der mit Isobutyryl- und Pivaldehyd/Chlorkohlensäureester analog einer früher publizierten Vorschrift<sup>[13]</sup> in die *cis*-*N,O*-Acetale **20** bzw. **21** überführt wurde. Diese ergaben bei der Elektrolyse in Es-



Schema 4.

sigssäure unter retentiver oxidativer Substitution die Acetoxy-Derivate **22** bzw. **23** (85 bzw. 87% Ausbeute und 90 bzw. >97% *ds*). Nur mit **22** gelangen diastereoselektive (80–90% *ds*) Substitutionen, wiederum bevorzugt unter Retention, zu den Allyl-, Alkinyl- und Diphenylphosphono-Derivaten **24–26** (siehe Schema 4 und Tabelle 1); die Konfiguration von **26** wurde dabei durch Hydrolyse und Korrelation<sup>[14]</sup> mit Phosphonoserin **28**, die von **25** durch NMR-Differenz-NOE-Messung bestimmt. Das Alkin **25** läßt sich zum Aminoalkinol **27** hydrolysieren. Aus **23** kann man durch Elimination von Essigsäure das chirale Derivat **29** von Glyoxal und durch alkalische Verseifung von **23** und Oxidation (Pyridiniumdichromat) zu **30** dasjenige von Glycolsäure herstellen – beides Ausgangsmaterialien für zahlreiche enantiomerenreine Produkte<sup>[15]</sup>.

Der Befund, daß aus Diastereomerengemischen der durch Elektrolyse erhaltenen *N,O*-Acetale teilweise Produkte hoher Diastereomereneinheit entstehen, deutet darauf hin, daß  $\alpha$ -Acylamino-Carbokationen als Zwischenprodukte auftreten. – Einige charakteristische physikalische Daten der neuen Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Einige charakteristische physikalische Angaben über die hier beschriebenen Verbindungen. In den meisten Fällen liegen IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-, MS- sowie  $[\alpha]_D$ -Daten und korrekte Elementaranalysen vor. Alle  $[\alpha]_D$ -Werte aus Messungen in  $\text{CHCl}_3$  bei  $c = 1$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta$ -Werte bezogen auf  $\text{PO}(\text{OPh})_3$  ( $= 0$ ).

- 4: als Acetonacetol-Hydrochlorid,  $F_p = 129\text{--}130^\circ\text{C}$   
**7a**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 1.28 (d), 2.91 (dd), 3.96–4.09 (m),  $F_p = 234\text{--}236^\circ\text{C}$   
**7b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 1.25 (d), 3.14 (dd), 4.12–4.24 (m),  $F_p = 220\text{--}221^\circ\text{C}$   
**9b**:  $F_p = 68.5\text{--}69.5^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{25} = -46.1^\circ$   
**10b**:  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 17.31, 17.67, 51.42, 70.38 (vgl. [17])  
**12b**:  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.06, 16.99, 22.65, 26.67, 29.53, 31.86, 32.91, 56.31, 69.67 (12a vgl. [18])  
**17**:  $F_p = 107.5\text{--}108.5^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{25} = -12.6^\circ$   
**18**:  $F_p = 99.5\text{--}101.0^\circ\text{C}$   
**19**:  $F_p = 113.5\text{--}114.5^\circ\text{C}$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{DMSO}$ ): 21.06 (20.96 Nebendiastereomer)  
**20**:  $F_p = 69.0\text{--}70.5^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{25} = -38.7^\circ$   
**22**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.06 (s), 3.73 (s), 5.03 (d), 6.47 (t)  
**23**:  $[\alpha]_D^{25} = +25.4^\circ$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 97.78, 83.24, 72.70 [a]  
**24**:  $[\alpha]_D^{25} = +3.0^\circ$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 94.38, 69.36, 56.73 [a]  
**25**:  $[\alpha]_D^{25} = +73.4^\circ$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 94.53, 71.69, 48.54 [a]  
**26**:  $[\alpha]_D^{25} = -20.4^\circ$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 12.60  
**29**:  $K_p$  (Kugelrohr) =  $120^\circ\text{C}/12$  Torr,  $[\alpha]_D = +434^\circ$   
**30**:  $[\alpha]_D^{25} = +121.7^\circ$

[a] Signale der drei Kohlenstoffatome im Ring.

Eingegangen am 16. Juni 1986 [Z 1820]

- [1] R. P. Linstead, B. R. Shepard, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* 1951, 2854; T. Iwasaki, H. Horikawa, K. Matsumoto, M. Miyoshi, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1552; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 826; H. Hofer, M. Moest, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 323 (1902) 285.  
[2] H. Hellmann, *Angew. Chem.* 69 (1957) 463; H. E. Zaugg, *Synthesis* 1984, 85, 181, zit. Lit.  
[3] T. Shono: *Electroorganic Chemistry as a New Tool in Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1984.  
[4] W. N. Speckamp, H. Hiemstra, *Tetrahedron* 41 (1985) 4367.  
[5] W. S. Johnson, C. A. Harbert, B. E. Ratcliffe, R. D. Stipanovic, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6188.  
[6] J. D. Elliott, J. Steele, W. S. Johnson, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2535, zit. Lit.  
[7] Ausnahmen: K. Irie, K. Aoe, T. Tanaka, S. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 633; R. Imwinkelried, D. Seebach, *Angew. Chem.* 97 (1985) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 765; M. M. Campbell, N. I. Carruthers, *Tetrahedron* 38 (1982) 2513.  
[8] Siehe die ausführliche Diskussion in der Übersicht: D. Seebach, R. Imwinkelried, T. Weber in R. Scheffold (Hrsg.): *Modern Synthetic Methods* 1986, Vol. 4, Springer, Berlin 1986, S. 125–260.

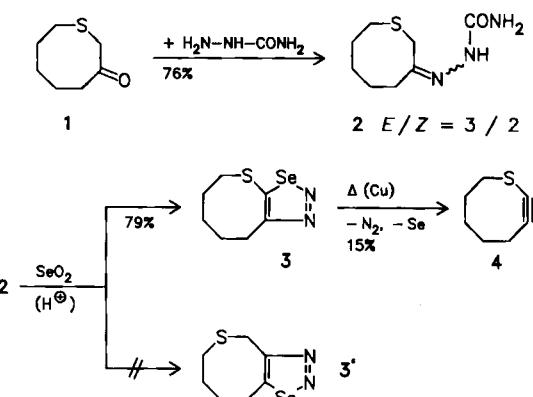
- [9] Durch Methoxycarbonylierung ( $\text{ClCOOCH}_3$ ) und anschließende Silylierung ( $t\text{BuMe}_2\text{SiCl}$ ) von L-Threonin.  
[10] Kommerzielle Produkte wurden direkt eingesetzt.  
[11] Vgl. die reduktive Decarboxylierung von Dipeptiden: D. H. R. Barton, Y. Hervé, P. Potier, J. Thierry, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1298.  
[12] J. W. Huber, W. F. Gilmore, L. W. Robertson, *J. Med. Chem.* 18 (1975) 106; J. Rachon, *Chimia* 37 (1983) 299, zit. Lit.  
[13] D. Seebach, J. D. Aebi, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2545.  
[14] R. Huber, A. Knierzinger, J.-P. Obrecht, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1730.  
[15] M. Gander-Coquoz, G. Stucky, ETH Zürich, unveröffentlichte Versuche 1985/1986.  
[16] D. Seebach, P. Renaud, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 2342; P. Renaud, D. Seebach, *Synthesis* 1986, 424.  
[17] H. J. Schneider, M. Lonsdorfer, *Org. Magn. Reson.* 16 (1981) 133.  
[18] M. Bessades, E. Abushanab, K. Antonal, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 589.

## 1-Thia-2-cyclooctin – ein gespanntes Cycloalkin mit polarisierter Dreifachbindung\*\*

Von *Herbert Meier\**, *Evaggelia Stavridou* und *Christiane Storek*

*Professor Leopold Horner zum 75. Geburtstag gewidmet*

Bisher sind nur sehr wenige gespannte heterocyclische Alkine bekannt<sup>[1–3]</sup>. Mit 1-Thia-2-cyclooctin **4** konnten wir das erste derartige Molekül synthetisieren, dessen Dreifachbindung durch die unmittelbare Nachbarschaft des Heteroatoms polarisiert ist. Dazu wird der Heterocyclus **3**, der in guten Ausbeuten aus dem Keton **1**<sup>[4]</sup> über das Semi-carbon **2** gewonnen wird, thermisch fragmentiert. Obwohl das *E*-Isomer von **2** dominiert, führt die Ringschlußreaktion mit Seleniger Säure regiospezifisch zum 1,2,3-Selenadiazol **3** (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **4**.

**4** ist eine ölige Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, kaum weniger haltbar als Cyclooctin **5**. Der gravierende Unterschied zwischen **4** und **5** besteht in der Polarität der Dreifachbindung. Neben dem  $-I$ -Effekt des Schwefelatoms sind zwei gegenläufige mesomere Effekte denkbar (Schema 2).

[\*] Prof. Dr. H. Meier, Dipl.-Chem. E. Stavridou, Dipl.-Chem. C. Storek  
Institut für Organische Chemie der Universität  
J. J. Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.