

- [4] S. Odén, *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV* 3 (1913) Nr. 4, *Z. Phys. Chem. Stöchiom. Verwandtschaftsl.* 80 (1912) 709.
- [5] E. Weitz, K. Gieles, J. Singer, B. Alt, *Chem. Ber.* 89 (1956) 2365.
- [6] J. Weiß, M. Göbl, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 320 (1985) 439.
- [7] R. Steudel, G. Holdt, *J. Chromatogr.* 361 (1986) 379.
- [8] R. Steudel, R. Strauss, D. Jensen, *Chem.-Ztg.* 109 (1985) 349.
- [9] Chromatograph Varian 5000 mit mikrocomputergesteuerter Gradientenbildung, Rheodyne-Schleifeninjektor (10 µL), Chrompack-Cartridge-Glassäule (CT^m SpherC18; l = 10 cm), Varian UV5-Detektor (215 nm), Hewlett-Packard-3390A-Integrator, Knauer-Schreiber. Weitere experimentelle Einzelheiten siehe [7].
- [10] Siehe z. B. M. Eccleston, D. P. Kelly, *J. Bacteriol.* 134 (1978) 718, zit. Lit.
- [11] P. A. Trudinger, *Rev. Pure Appl. Chem.* 17 (1967) 1.
- [12] D. P. Kelly, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B* 298 (1982) 499, *Microbiol. Sci.* 2 (1985) 105.
- [13] W. Hazeu, W. Bijleveld, J. T. C. Grotenhuis, E. Kakes, J. G. Kuenen, *Antonie van Leeuwenhoek*, im Druck; die Bakterien wurden in Delft von W. H. kultiviert und für die Oxidations- und Extraktionsexperimente per Eilpost nach Berlin transportiert.
- [14] R. Steudel, H.-J. Mäusle, D. Rosenbauer, H. Möckel, T. Freyholdt, *Angew. Chem.* 93 (1981) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 394; R. Strauss, R. Steudel, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, im Druck.
- [15] R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3565; R. Steudel, H.-J. Mäusle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 457 (1979) 165.
- [16] P. A. Trudinger, *Aust. J. Biol. Sci.* 17 (1964) 446.
- [17] M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 289 (1957) 158.
- [18] Bei denjenigen phototrophen und chemolithotrophen Schwefelbakterien, die ebenfalls „S⁰ globules“ bilden (z. T. extra-, z. T. intrazellulär), können wahrscheinlich statt der Polythionate auch andere Verbindungen mit polaren Gruppen die Oberfläche des hydrophoben S₈-Tröpfchens bedecken und dadurch hydrophil machen; vgl. hierzu die Stabilisierung von Schwefelpartikeln in Wasser durch Adsorption organischer Carbonsäuren (z. B. Polyacrylsäure): A. Asanov, A. Il'yasov, K. S. Akhmedov, *Dokl. Akad. Nauk UzSSR* 1985, 35 (*Chem. Abstr.* 104 (1986) 136611), zit. Lit.
- [19] J. Boulege, *Phosphorus Sulfur* 5 (1978) 127.
- [20] G. W. Donaldson, F. J. Johnston, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 2064; R. H. Dinegar, R. H. Smellie, *J. Colloid Sci.* 7 (1952) 370.

Stereoselektive Arenalkylierung mit Threonin-trifluormethansulfonaten**

Von Franz Effenberger* und Thomas Weber

Professor Rudolf Gompfer zum 60. Geburtstag gewidmet

Alkyltrifluormethansulfonate (Alkyltriflate) wurden bisher nur vereinzelt zur Alkylierung von Arenen eingesetzt^[1]. Wir konnten jetzt die *N*-geschützten Triflate von (*S*)- und (*R*)-Serin-methylester sowie die *N*-geschützten Triflate 1 aller diastereomeren Threonin-methylester in sehr guten Ausbeuten und unter vollständiger Erhaltung der Konfiguration darstellen. Dazu wurden die *N*-Phthaloyl-geschützten Aminosäureester mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin umgesetzt. Mit den Triflaten der Serin- bzw. der Threoninester können Benzol und Benzolderivate alkyliert werden, wobei Phenylalanin- bzw. β-Methyl-phenylalaninester 2 erhalten werden.

Diese Reaktionen verlaufen unter den von uns angewendeten Bedingungen in allen Fällen unter Erhaltung der Konfiguration an C-2 der Aminosäureester. Von Interesse, aber schwierig vorauszusagen, war die Stereochemie an C-3 der β-Methyl-phenylalaninester 2. Die Friedel-Crafts-Alkylierung von Arenen mit optisch aktiven Alkylierungs-

mitteln findet im allgemeinen unter weitgehender Racemisierung statt^[2]. Insbesondere Suga et al. haben jedoch gezeigt, daß Alkylierungen mit optisch aktiven Verbindungen auch weitgehend racemisierungsfrei verlaufen können, wenn bestimmte strukturelle Voraussetzungen gegeben sind^[3]. In der Regel kommt es bei diesen Alkylierungen zur Inversion der Konfiguration am angreifenden C-Atom des Alkylierungssagens. Retention wurde bei der Alkylierung mit β-Phenylalkylhalogeniden beobachtet: Im ersten Schritt entsteht durch intramolekulare Alkylierung unter Inversion eine Cyclohexadienylm-Zwischenstufe, die im zweiten Schritt, wiederum unter Inversion, mit dem Aren reagiert^[4].

Bei der Alkylierung von Benzol mit den Triflaten der *N*-Phthaloyl-threonin- 1a,b und *N*-Phthaloyl-allothreonin-methylester 1c,d haben wir in allen Fällen die β-Methyl-*N*-phthaloyl-phenylalanin-methylester 2 erhalten. Die Gesamtausbeuten an 2 liegen nur bei 20–40%, da neben der Substitution von 1 zu 2 in starkem Maße auch Eliminierung zu α,β- (25–30%) und β,γ-Dehydroaminosäureestern (35–40%) stattfindet.

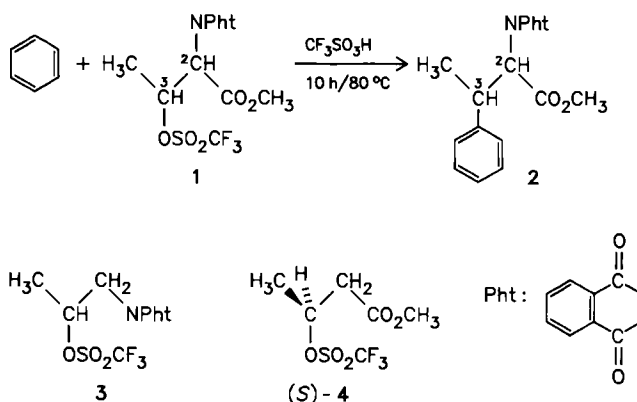


Tabelle 1. Konfigurationsänderungen bei der Benzolalkylierung mit den diastereomeren Threonin-Derivaten 1 zu Phenylalanin-Derivaten 2 [a].

Edukt	Produkte	Ausbeuteverhältnis
1a (2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)	2a (2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>) + 2c	97 : 3
1b (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)	2b (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>) + 2d	98 : 2
1c (2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)	2c (2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>) + 2a	40 : 60
1d (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)	2d (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>) + 2b	40 : 60

[a] 3*R* in 1 und 3*S* in 2 kennzeichnen die gleiche Konfiguration an C-3.

Während die Konfiguration an C-2 – wie schon erwähnt – bei den Umsetzungen von 1a–d zu 2 erhalten bleibt, verhalten sich die Threonin- 1a,b und Allothreonin-Derivate 1c,d bei dieser Alkylierung bezüglich der Stereochemie an C-3 sehr unterschiedlich (Tabelle 1).

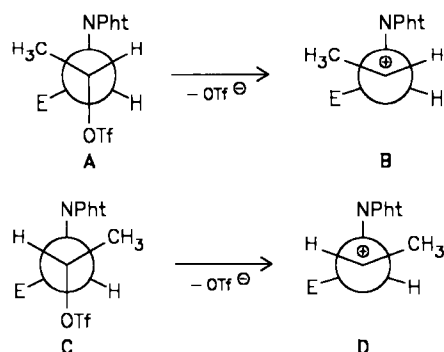
Die Threonin-Derivate 1a,b reagieren unter weitgehender Retention an C-3, während die Allothreonin-Derivate 1c,d zu Diastereomergemischen im Verhältnis 2 : 3 führen. Die Charakterisierung und Zuordnung der vier Diastereomere 2a–d erfolgte durch Vergleich der Drehwerte und der ¹H-NMR-Daten mit Literaturwerten^[5]. Für 2a haben wir die Konfiguration durch eine Röntgen-Strukturuntersuchung gesichert^[6]. Darüber hinaus konnten wir zeigen, daß das durch saure Esterhydrolyse, Entfernung der Phthaloyl-Schutzgruppe und Acetylierung aus 2a erhaltene Produkt mit dem beschriebenen (2*S*,3*S*)-*N*-Acetyl-β-methyl-phenylalanin^[7] identisch ist.

Die hohe Stereoselektivität der Alkylierung von Benzol mit 1a,b und das davon abweichende Verhalten von 1c,d

[*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dipl.-Chem. T. Weber
Institut für Organische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Zur elektrophilen Aromatensubstitution, 32. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. T. W. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium. – 31. Mitteilung: F. Effenberger, F. Reisinger, K. H. Schönwälder, P. Bäuerle, J. J. Stezowski, K. H. Jogun, K. Schöllkopf, W. D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

erklären wir mit den unterschiedlichen Konformationen der als Zwischenstufen der Alkylierung auftretenden Carbenium-Ionen **B** und **D**.



E = CO₂CH₃; Tf = SO₂CF₃

Benzol wird mit (*S*)- und (*R*)-1-Methyl-2-phthaloylaminoethyltriflat **3** unter teilweiser Retention, mit (*S*)-3-Trifluormethansulfonyloxy-buttersäure-methylester (*S*)-**4** dagegen unter vollständiger Racemisierung alkyliert. Daraus schließen wir, daß für den Dissoziationsschritt der Threonin-Derivate **1a,b** die Konformation **A**, für den der Allothreonin-Derivate **1c,d** die Konformation **C** bevorzugt ist. In dem aus **A** gebildeten Carbenium-Ion **B** ist eine Rotation durch die beiden benachbarten größeren Substituenten (CH₃, CO₂CH₃) erschwert, und das Aren kann – weil darüber hinaus das kationische Zentrum durch den *N*-Phthaloyl-Rest von oben abgeschirmt wird – nur von der Unterseite her mit **B** reagieren; dies erklärt die Retention bei den Reaktionen von **1a,b**. Für die kationische Zwischenstufe **D** dagegen ist keine oder nur eine geringe Rotationshinderung zu erwarten, was durch die Ergebnisse der Umsetzungen von **1c,d** bestätigt wird.

Ähnlich wie Benzol lassen sich auch Alkyl- und Alkoxybenzole mit den Triflaten **1** der Threoninester alkylieren. Phenylalanine und β-Methyl-phenylalanine wie **2** können auch aus Arenen, den *N*-geschützten Estern des Serins bzw. Threonins und Trifluormethansulfonsäureanhydrid im Eintopfverfahren (ohne Isolierung der Triflate vom Typ **1**) synthetisiert werden. Trifluormethansulfonsäure läßt sich als Bariumsalz abscheiden und weitgehend zurückgewinnen.

Arbeitsvorschriften

2a: 1.58 g (4 mmol) *N*-Phthaloyl-*O*-(trifluormethansulfonyl)-(2*S*,3*R*)-threonin-methylester **1a** und 0.61 g (4 mmol) Trifluormethansulfonsäure werden in 8 mL Benzol 10 h bei 80°C unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt und anschließend im Vakuum von überschüssigem Benzol befreit. Nach Zusatz von Wasser zum Rückstand wird das Gemisch mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nach Trocknen mit MgSO₄ eingengt; der Rückstand wird über Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat 9:1 chromatographiert. Ausbeute 300 mg (24%) **2a**, Fp = 107°C (Petrolether), [α]_D²⁰ –139.1° (c = 1, CHCl₃), und 10 mg (0.77%) **2c**, Öl, [α]_D²⁰ –120.5° (c = 0.6, CHCl₃).

Eintopfverfahren: 0.53 g (2 mmol) *N*-Phthaloyl-(2*S*,3*R*)-threonin-methylester und 0.56 g (2 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid werden wie vorstehend beschrieben umgesetzt. Ausbeute 0.15 g (23%) **2a**, [α]_D²⁰ –138.3° (c = 1, CHCl₃).

Eingegangen am 6. Oktober,
veränderte Fassung am 17. November 1986 [Z 1947]

[1] a) F. Effenberger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 151, zit. Lit.; b) B. L. Booth, R. N. Haszeldine, K. Laali, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1980, 2887.

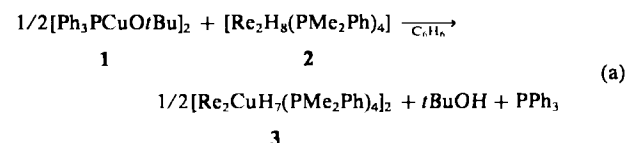
[2] a) C. C. Price, M. Lund, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 310; b) A. Streitwieser, Jr., P. J. Stang, *ibid.* 87 (1965) 4953.

- [3] a) T. Nakajima, S. Suga, T. Sugita, K. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 40 (1967) 2980; b) T. Nakajima, S. Masuda, S. Nakashima, T. Kondo, Y. Nakamoto, S. Suga, *ibid.* 52 (1979) 2377; c) O. Piccolo, F. Spreafico, G. Visentin, E. Valoti, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 3945.
[4] M. Shinji, T. Nakajima, S. Suga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 1089.
[5] Y. Kataoka, Y. Seto, M. Yamamoto, T. Yamada, S. Kuwata, H. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 1081.
[6] Prof. Dr. John J. Stezowski danken wir für die Röntgen-Strukturanalyse.
[7] a) H. Arold, M. Eule, S. Reissmann, *Z. Chem.* 9 (1969) 447; b) G. I. Tsuchihashi, S. Mitamura, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 2167.

Heteronucleare Polyhydrido-Komplexe mit Floßstruktur – ein Vergleich von Synthesen mit Kupfer- und Goldalkoxiden**

Von Bruce R. Sutherland, Douglas M. Ho,
John C. Huffman und Kenneth G. Caulton*

Gegenwärtig herrscht großes Interesse an heteronuclearen Metallkomplexen, welche sowohl Übergangs- als auch Münzmetalle enthalten; besondere Beachtung finden dabei Verbindungen mit Hydrido-Liganden^[1,2]. Normalerweise werden solche Verbindungen durch Umsetzung von M_L⁺-Komplexen (M = Cu, Ag, Au; L = PPh₃, CH₃CN) mit Metallhydriden hergestellt^[3–5]. Kürzlich berichteten wir über ein Beispiel für eine alternative Synthesemethode: Bei der Reaktion von [CuOtBu]₄ mit [OsH₄(PMe₂Ph)₃] entsteht unter Eliminierung von *t*BuOH der Cu₃Os₃-Cluster [CuOsH₃(PMe₂Ph)₃]₃^[6]. Wir haben nun die Reaktionen des zweikernigen Polyhydrids [Re₂H₈(PMe₂Ph)₄] **2** mit den Cu- und Au-Komplexen [Ph₃PCuOtBu]₂ **1** bzw. [Ph₃PAuOtBu] **6**^[7] vergleichend studiert.



Die Reaktion von [Ph₃PCuOtBu]₂ **1**^[8] mit dem Rheniumkomplex **2** läuft schon während des Mischvorgangs ab [Gl. (a)]^[9]. Als dunkelbraunes Produkt wird nach Entfernen des Solvens und der flüchtigen Beiprodukte nahezu quantitativ der Re₄Cu₂-Komplex **3** isoliert. Bei der Reaktion entsteht weder H₂ noch elementares Kupfer. Diese Befunde, das ¹H-NMR-Spektrum und die Röntgen-Strukturanalyse an einem Kristall von **3**^[11], der aus Toluol/Hexan isoliert wurde, sind strukturbeweisend. Der Tetradecahydrido-Komplex **3** ist bisher der hydridreichste, neutrale Cluster. Die sechs Metallatome bilden ein zentrosymmetrisches, nahezu planares Parallelogramm (Abb. 1); diese Anordnung erinnert an die Strukturen der Cluster **4** und **5**.



Für die 14 Hydrido-Liganden in **3** existieren vier Bindungstypen: Sechs Hydrido-Liganden sind nur an Rhenium (zwei terminal, vier Re-Re-verbrückend) und acht sind so-

* Prof. Dr. K. G. Caulton, Dr. B. R. Sutherland, Dr. D. M. Ho, Dr. J. C. Huffman
Department of Chemistry and Molecular Structure Center,
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation der USA (Grant No. 83-05281) und vom Canadian Natural Sciences and Engineering Council gefördert. Wir danken den Firmen Johnson Matthey, Inc. und Rhenium Alloys, Inc. für Chemikalienspenden sowie Scott Horn für technische Unterstützung.