

überein. Zur Strukturanalyse wurde außerdem Verbindung 7 durch Amid/Ester-Umwandlung, Azidreduktion mit Schwefelwasserstoff/Pyridin, Acylierung der freien Aminogruppe mit Myristinsäure, säurekatalysierte Abspaltung der Cyclohexyliden- und der *tert*-Butyldimethylsilyl-Gruppe, *O*-Acetylierung, hydrogenolytische Debenzylierung und anschließende nochmalige *O*-Acetylierung in das Derivat 10 übergeführt. Die für den KDO-Teil erhaltenen ¹H-NMR-Daten entsprechen denen von Verbindung 9.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

4, 7 und 8: 2 mmol 2 werden unter N₂ in 50 mL wasserfreiem Dichlormethan (4) oder Tetrahydrofuran (7, 8) gelöst und auf -30°C abgekühlt. 20 min nach Zugabe von 4.2 mmol Natriumhydrid wird langsam eine Lösung aus 2.2 mmol des Triflats (3, 5 bzw. 6) in 30 mL wasserfreiem Dichlormethan bzw. Tetrahydrofuran zugetropft. Nach 3 h Stehenlassen bei -30°C wird die Lösung auf -10 bis 0°C erwärmt und gerührt. Die Umsetzung wird dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Zur Aufarbeitung wird über Kieselgur abfiltriert, im Vakuum eingengeht und mit Petrolether (30-60°C)/Essigsäureethylester über Kieselgel chromatographiert.

R_f (Petrolether/Essigester): 4 (1/1) 0.41; 7 (2/1) 0.60; 8 (2/1) 0.48.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 4: δ = 4.42 (ddd, J_{3,4,5} = 3.91, J_{3'a,4'} = 4.46, J_{4,5'} = 7.33 Hz, 1H, 4'-H), 7.30 (ddd, J_{6,7} = 6.59, J_{7,8} = 6.34, J_{7,8'} = 4.88 Hz, 1H, 7'-H), 4.17 (dd, J_{5,6} = 1.95 Hz, 1H, 5'-H), 4.05 (dd, J_{8,a,b} = 8.79 Hz, 1H, 8'b-H), 4.00 (dd, 1H, 8'a-H), 3.75 (dd, 1H, 6'-H), 2.76 (d, J = 4.88 Hz, 3H, NHCH₃), 2.54 (dd, 1H, 3'a-H), 1.90 (dd, 1H, 3'eq-H).

7: δ = 4.43 (ddd, 1H, 4'-H), 4.31 (ddd, J_{6,7} = 6.34 Hz, 1H, 7'-H), 4.16 (dd, J_{5,6} = 1.95, J_{4,5'} = 7.08 Hz, 1H, 5'-H), 4.07 (dd, J_{8,a,b} = 8.55, J_{7,8'} = 6.35 Hz, 1H, 8'b-H), 3.94 (dd, J_{7,8} = 5.12 Hz, 1H, 8'a-H), 3.74 (dd, 1H, 6'-H), 2.75 (d, J = 5.13 Hz, 3H, NHCH₃), 2.46 (dd, J_{3,4,5} = 15.14, J_{3'a,4'} = 5.12 Hz, 1H, 3'ax-H), 1.91 (dd, J_{3,4,5} = 3.91 Hz, 1H, 3'eq-H).

8: δ = 4.30-4.27 (m, 2H, 4'-, 7'-H), 4.06 (m, 1H, 8'b-H), 4.02 (dd, J_{5,6} = 1.96 Hz, 1H, 5'-H), 3.94 (dd, J_{8,a,b} = 8.55, J_{7,8'} = 5.37 Hz, 1H, 8'a-H), 3.75 (dd, J_{6,7} = 5.61 Hz, 1H, 6'-H), 2.71 (d, J = 4.88 Hz, 3H, NHCH₃), 2.46 (dd, J_{3,4,5} = 15.38 Hz, 1H, 3'ax-H), 1.82 (dd, J_{3,4,5} = 3.66 Hz, 1H, 3'eq-H).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 9: δ = 5.77 (s, br, 1H, 5'-H), 5.68 (ddd, J_{3,4,5} = 5.12, J_{3'a,4'} = 12.2, J_{4,5'} = 2.93 Hz, 1H, 4'-H), 5.54 (ddd, J_{7,8} = 4.39, J_{7,8'} = 2.44, J_{6,7} = 9.28 Hz, 1H, 7'-H), 4.81 (dd, J_{8,a,b} = 12.45 Hz, 1H, 8'b-H), 4.51 (dd, J_{5,6} = 0.98 Hz, 1H, 6'-H), 4.23 (dd, 1H, 8'a-H), 3.26 (s, 3H, COOCH₃), 2.40 (dd, J_{3,4,5} = 12.7 Hz, 1H, 3'ax-H), 2.32 (dd, 1H, 3'eq-H).

8: [α]_D²⁰ = +9.0° (c = 0.7, CHCl₃); 9: [α]_D²⁰ = +105° (c = 0.34, CHCl₃); 10: [α]_D²⁰ = +67.7° (c = 0.7, CHCl₃).

Eingegangen am 4. Mai,
veränderte Fassung am 28. Juni 1988 [Z 2740]

- [1] E. T. Rietschel, H. Brade, L. Brade, A. Bünsch, A. Tacker, U. Zähringer, *Forum Mikrobiol.* 8 (1985) 286; F. M. Unger, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 38 (1981) 323, zit. Lit.
- [2] M. Imoto, S. Kusumoto, T. Shiba, H. Naoki, T. Iwashita, E. T. Rietschel, H. W. Wollenweber, C. Galanos, O. Lüderitz, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4017; H. Brade, E. T. Rietschel, *Eur. J. Biochem.* 145 (1984) 231; H. Brade, U. Zähringer, E. T. Rietschel, *Carbohydr. Res.* 134 (1984) 157; R. Christian, G. Schulz, P. Waldstätten, F. M. Unger, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3433.
- [3] H. Paulsen, M. Schüller, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, 249; H. Paulsen, M. Stiem, F. M. Unger, *ibid.* 1987, 273; M. Kiso, M. Fujita, E. Hayashi, A. Hasegawa, F. M. Unger, *J. Carbohydr. Chem.* 6 (1987) 691, zit. Lit.
- [4] M. Imoto, N. Kusunose, Y. Matsuura, S. Kusumoto, T. Shiba, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 6277.
- [5] R. R. Schmidt, M. Reichrath, U. Moering, *J. Carbohydr. Chem.* 3 (1984) 67.
- [6] R. R. Schmidt, M. Reichrath, *Angew. Chem.* 91 (1979) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 466; R. R. Schmidt, *ibid.* 98 (1986) 213 bzw. 25 (1986) 212, zit. Lit.
- [7] Günstigere strukturelle Voraussetzungen für die α -selektive *O*-Alkylierung sind bei Neuraminsäure vorhanden.
- [8] R. R. Schmidt, R. Betz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 430.
- [9] A. Eßwein, *Dissertation*, Universität Konstanz 1988; A. Enhsen, *Dissertation*, Universität Konstanz 1988.
- [10] Eine entsprechende Konformation wurde auch bei einem 4,5:7,8-Di-O-isopropyliden-geschützten KDO-Derivat beobachtet; siehe dazu [4].
- [11] H. Paulsen, Y. Hayashi, F. M. Unger, *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 1270, 1288; F. M. Unger, D. Stix, G. Schulz, *Carbohydr. Res.* 80 (1980) 191.

Hydrierung von Ethylen durch den H₂-Komplex [Ir(H₂)₂(H₂)(PMe₂Ph)₃]⁰ – Mechanismus und Charakterisierung von Zwischenstufen**

Von Eric G. Lundquist, John C. Huffman, Kirsten Folting und Kenneth G. Caulton*

Die leichte Abspaltung von H₂ ist ein charakteristisches Merkmal von η^2 -H₂-Komplexen^[1]. Ist dies eine Erschwerung, wenn man die Struktur und die physikalischen Eigenschaften dieser Komplexe untersucht – alle Experimente müssen in H₂-Atmosphäre und bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden –, so kann man diese Eigenschaft aber nutzen, um unter außergewöhnlich milden Bedingungen zu den noch raren ungesättigten Hydrido-Komplexen zu kommen. Die Protonierung von [IrH₃P₃] (p = PMe₂Ph) mit HBF₄ führt zum Komplexkation [IrH₄P₃]⁰^[2], das, wie wir nun fanden, ein intaktes H₂-Molekül als Ligand enthält. Dieser Komplex ist ein guter Katalysator für die Hydrierung von Ethylen, und er ermöglichte es, Intermediate eines Katalysecyclus zu untersuchen.

Die Protonierung von [IrH₃P₃] mit HBF₄·OEt₂ in CH₂Cl₂ führt zum Komplexkation [IrH₄P₃]⁰ ^[2]. T₁-Messungen bei -70°C in CD₂Cl₂^[3] ergaben, daß in 1 ein oktaedrisch koordiniertes Ir^{III}-Kation mit zwei H- und einem H₂-Liganden vorliegt. Frühere Spekulationen^[2], in denen wir schon die gleiche Struktur für dieses Kation vorgeschlagen hatten, beruhten auf Untersuchungen seiner Reaktivität, die das Vorliegen des Gleichgewichts (a) nahelegten.



1

Die Addition^[4] von Ethylen im Überschuß an 1 in CH₂Cl₂ führt zu [Ir(C₂H₄)₂P₃]⁰ 2, das als BF₄-Salz (cremefarbene Pulver, 97% Ausbeute) isoliert werden konnte. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum^[5] hat diese Verbin-

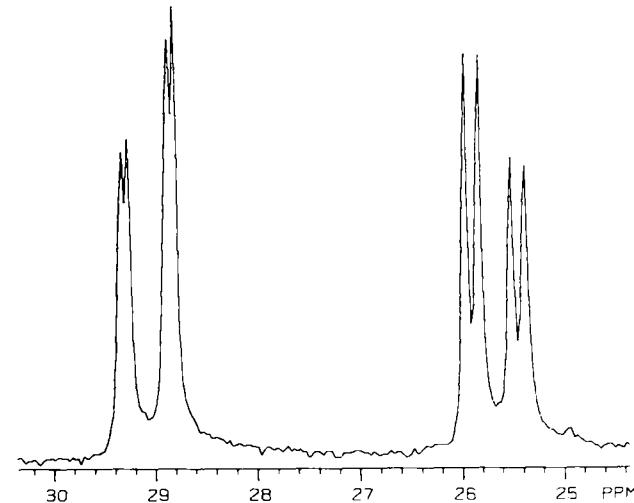


Abb. 1. ¹³C-¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, 24°C, CD₂Cl₂) der Ethylen-C-Atome von [Ir(C₁₃CH₂)₂P₃]⁰. Man erkennt zwei nicht äquivalente C-Atome bei δ = 29.1 und 25.6, wobei jedes mit nur einem P-Atom koppelt.

* Prof. K. G. Caulton, Dr. E. G. Lundquist, Dr. J. C. Huffman, Dr. K. Folting
Department of Chemistry and the Molecular Structure Center
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant Nr. CHE-8707055) gefördert. Wir danken Dr. M. J. Hampden-Smith für wertvolle Anregungen und Diskussionen, Johnson-Matthey für Chemikalien und S. Horn für technische Hilfe.

dung keinen Hydrido-Liganden mehr, dafür aber zwei Ethylen-Liganden. Das $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum einer Probe, die mit ^{13}C -angereichertem Ethylen hergestellt wurde (Abb. 1), ist temperaturunabhängig und lässt zusammen mit dem $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum^[5] den Schluß zu, daß es sich dabei um den seltenen Typ^[6,7] eines starren, fünffach koordinierten Iridiumkomplexes mit äquivalenten, nicht rotierenden (-80 bis $+80^\circ\text{C}$) Ethylen-Liganden handelt: $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{p}_3]^{\oplus}$ 2. Die Strukturbestimmung von 2^[8] im Festkörper (Abb. 2) – mit der die spektroskopischen Daten in Einklang sind – ergab ein trigonal-bipyramidal koordiniertes Iridium-Ion mit zwei Ethylen- und einem Phosphan-Liganden auf den äquatorialen Positionen.

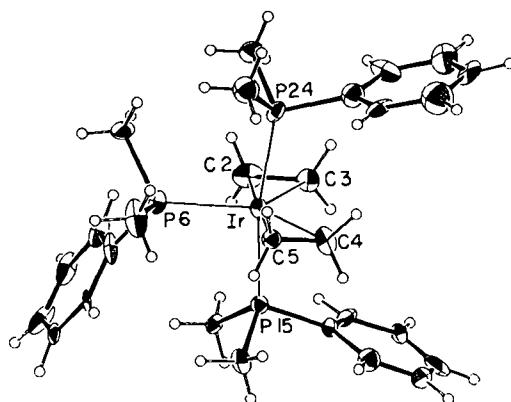
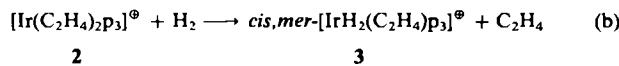
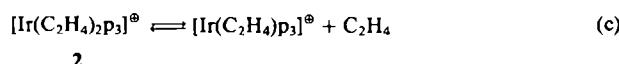


Abb. 2. Struktur (ORTEP) von $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMc}_2\text{Ph})_3]^{\oplus} \text{ 2}$ in Kristallen des BF_4^- -Salzes [8]. Die nicht beschrifteten Ellipsoide stellen C-Atome, die offenen Kreise H-Atome dar. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ir-P6 2.356(5), Ir-P15 2.363(5), Ir-P24 2.351(5), Ir-C2 2.140(16), Ir-C3 2.164(16), Ir-C4 2.171(15), Ir-C5 2.166(16), C2-C3 1.40(25), C4-C5 1.427(24); P6-Ir-P15 97.11(16), P6-Ir-P24 93.47(16), P15-Ir-P24 169.41(15).

Verfolgt man die Reaktion von $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{H}_2\text{p}_3)]^\oplus$ 1 mit Ethylen im Überschuß $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bei -50°C , so beobachtet man die Bildung von *cis,mer*- $[\text{IrH}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{p}_3]^\oplus$ 3¹⁹, einem 1:1-Addukt aus Ethylen und $[\text{IrH}_2\text{p}_3]^\oplus$ (entstanden durch H_2 -Eliminierung aus 1). Mit der Zeit verschwinden die Resonanzsignale für 3, während die des Bisolefin-Komplexkations 2 und die von Ethan erscheinen. Das komplexe Hydrido(olefin)-Kation 3 ist hingegen bei Abwesenheit von überschüssigem Ethylen selbst bei Raumtemperatur stabil und neigt nicht zur Eliminierung von Ethan. Folglich wirkt Ethylen als Promotor der Reduktion von Ethylen zu Ethan. Das Komplexkation 3 kann auch durch Reduktion von 2 mit H_2 [Gl. (b)] dargestellt werden. Die Eliminierung von *Ethylen* (nicht Ethan)

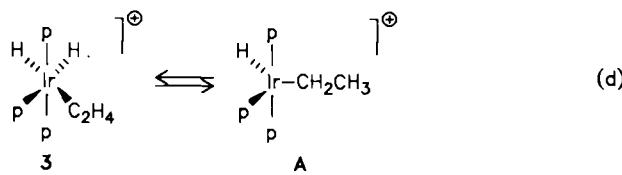


bei dieser Reaktion sowie die Tatsache, daß Ethylen in 2 innerhalb von 30 min gegen ^{13}C -markiertes Ethylen ausgetauscht wird, läßt auf Vorliegen des Gleichgewichts (c) schließen^[10].

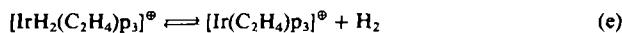


Während **2** auf der NMR-Zeitskala ($\Delta t < 1$ s) „statisch“ erscheint, zerfällt es auf der „präparativen“ Zeitskala unimolekular ($\Delta t > 1$ min). Addition von D_2 an **2** führt zu-

nächst zur Bildung von $[\text{IrD}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{p}_3]^{\oplus}$, bei dem Deuterium schnell in den Ethylen-Liganden eingebaut wird. So ergibt sich, wiederum unter Mitwirkung eines 16e-Komplexes, $[\text{Ir}(\text{H})(\text{R})\text{p}_3]^{\oplus}$, [vgl. Gl. (a)] eine schnelle Reversibilität für das Gleichgewicht (d).



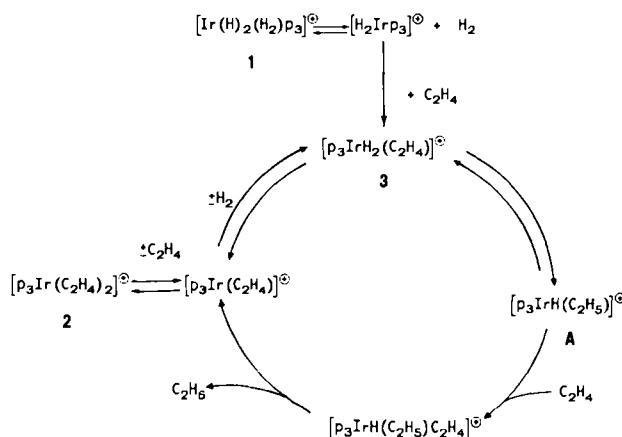
Gleichung (d) reicht jedoch nicht aus, um den beobachteten Austausch zwischen den Wasserstoffatomen sowohl aus der *cis*- als auch aus der *trans*-Stellung mit allen Ethylen-Wasserstoffatomen in $[\text{IrD}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{p}_3]^{\oplus}$ zu erklären, da die Hydrido-Liganden in 3 stereochemisch fixiert sind. Da jedoch ein Austausch zwischen 3 und D_2 (1 atm) mit einer der Reaktion (d) ähnlichen Geschwindigkeit stattfindet, muß bei 3 auch ein H_2 -Eliminierungs-Gleichgewicht existieren [Gleichung (e)^[11]], dabei ist die gleiche 16e-Spezies wie in Gleichung (c) beteiligt.



Trotz Variation der Reaktionsbedingungen werden die produktbildenden Ethyl(hydrido)- und Ethyl(ethylen)(hydrido)-Komplexe A bzw. B (Schema 1) nicht beobachtet. Ersetzt man Ethylen jedoch durch Acrylsäuremethylester, so lässt sich das Komplexkation 4 in nahezu quantitativer Ausbeute als BF_4 -Salz isolieren^[12]. Dieser thermisch stabile Komplex ist ein ideales Modell für das postulierte Intermediat B.



Unter Berücksichtigung aller Befunde lässt sich für die Hydrierung von Ethylen mit $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{H}_2)\text{p}_3]^{\oplus}$ 1 der Katalysezyklus in Schema 1 formulieren. Das BF_4^- -Ion und CH_2Cl_2 spielen im Katalysezyklus ebenfalls eine Rolle^[13].



Schema 1.

Eingegangen am 14. April,
veränderte Fassung am 3. Juni 1988 [Z 2703]

[1] G. J. Kubas, C. J. Unkefer, B. I. Swanson, E. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7000; b) R. H. Crabtree, M. Lavin, L. Bonnevie, *ibid.* **108** (1986) 4032; c) H. C. Clark, M. Hampden-Smith, *ibid.* **108** (1986) 3829; d) R. H. Morris, J. F. Sawyer, M. Shiralian, J. D. Zubkowski, *ibid.* **107** (1985) 5581; e) F. M. Conroy-Lewis, S. J. Simpson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 506; f) R. H. Crabtree, M. Lavin, *ibid.* **1985**, 1661.

[2] L. F. Rhodes, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 259.

[3] T_1 , bestimmt durch ein Inversion/Recovery-Experiment bei 200 K und 360 MHz mit einer 180° - τ - 90° -Pulssequenz: 20 ms für $[\text{H}_2\text{Ir}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{BF}_4$ in CD_2Cl_2 und 465 ms für $[\text{fac}-\text{H}_2\text{Ir}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$.

[4] Alle Reaktionen wurden, soweit nicht anders vermerkt, bei 25°C und 1 atm durchgeführt. Gegenion in allen Fällen BF_4^- .

[5] **2**: $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, 24°C, CD_2Cl_2): $\delta = 1.35$ (vt, $J(\text{PMe}) = 3$ Hz, 12H), 2.05 (d, $J(\text{PMe}) = 11$ Hz, 6H), 2.30 (br. m, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, 4H), 2.45 (br. m, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, 4H), 7.5-8.0 (m, PPh); $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR der Ethylen-C-Atome (siehe auch Abb. 1): $\delta = 29.1$ (dd, $J(\text{C-C}) = 41$ Hz, $J(\text{P-C}) = 5$ Hz), 25.6 (dd, $J(\text{C-C}) = 41$ Hz, $J(\text{P-C}) = 12.5$ Hz); $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (146 MHz, 24°C, CD_2Cl_2): $\delta = -42.0$ (d, $J(\text{P-P}) = 22$ Hz, 2P), -55.5 (t, $J(\text{P-P}) = 22$ Hz, 1P).

[6] J. R. Sharpey, J. A. Osborn, *Acc. Chem. Res.* **6** (1973) 305.

[7] Ein weiteres Beispiel für einen stereochemisch starren fünffach-koordinierten Metallkomplex mit nicht rotierenden Ethylen-Liganden ist $[\text{Os}(\text{PMe}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO})]$. Hierzu siehe: G.-Y. Kiel, J. Takats, F.-W. Grevens, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2227.

[8] Kristallographische Daten für $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{BF}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (-155°C): monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.580(5)$, $b = 20.332(12)$, $c = 27.771(17)$ Å, $\beta = 93.84(3)$ °, $Z = 8$; 5950 Reflexe mit $F > 2.33\sigma(F)$; verfeinern bis $R(F) = 0.0693$. Zwei unabhängige Moleküle, statistisch identisch, pro Elementarzelle. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] **3**: $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, -50°C, CD_2Cl_2): $\delta = -12.00$ (dt, $J_{\text{trans}}(\text{H-P}) = 93$, $J_{\text{cis}}(\text{H-P}) = 17$ Hz, 1H), -9.25 (dt, $J_{\text{cis}}(\text{H-P}) = 14.5$ Hz, 1H), 1.00 (vt, $J(\text{P-Me}) = 3$ Hz, 6H), 1.30 (d, $J(\text{P-Me}) = 9$ Hz, 6H), 1.80 (vt, $J(\text{P-Me}) = 3$ Hz, 6H), 2.85 (s, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, 4H), 7.0-8.0 (m, PPh); $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (146 MHz, 24°C, CD_2Cl_2): $\delta = -35.6$ (d, $J(\text{P-P}) = 19$ Hz, 2P), -50.6 (t, $J(\text{P-P}) = 19$ Hz, 1P); $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (74 MHz, -50°C, CD_2Cl_2): $\delta = 46.9$ (s, $^{13}\text{CH}_2 = ^{13}\text{CH}_2$).

[10] Das Kation $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{p}_3]^+$ wurde mit MeCN und MeLi abgefangen (unveröffentlichte Ergebnisse). Es dürfte das Intermediat der Reaktion von $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{p}_3]^+$ und H_2 zu $[\text{IrH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{p}_3]^+$ sein.

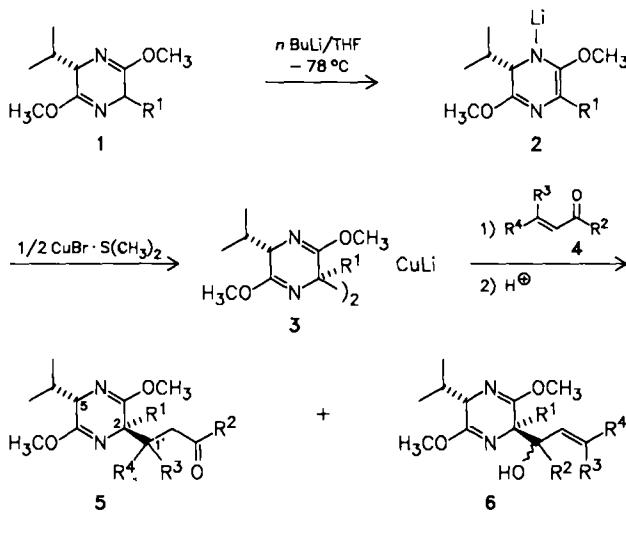
[11] Ein anderer möglicher Mechanismus des D_2 -Einbaus in **3** wäre eine Addition von D_2 an **A**, gefolgt von einem H/D-Positionswchsel, Eliminierung von HD und anschließender β -Wasserstoff-Eliminierung unter Bildung von $[\text{D}_2]\text{3}$ [Gl. (d)]. Wir danken einem Gutachter für diesen Vorschlag.

[12] **4**: $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, 24°C, CD_2Cl_2): $\delta = -27.75$ (dt, $J_{\text{cis}}(\text{H-P}) = 11.8$, $J_{\text{cis}}(\text{H-P}) = 17.8$ Hz, 1H), 1.20 (m, $\text{Ir}-\text{CH}_2$, 2H), 1.40 (überlappendes vt, P-Me , 12H), 1.50 (br. d, P-Me , 6H), 2.25 (m, $\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Me}$, 2H), 3.65 (s, OMe , 3H), 7.5-8.0 (m, PPh); $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (146 MHz, 24°C, CD_2Cl_2): $\delta = -21.0$ (d, $J(\text{P-P}) = 19$ Hz, 2P), -34.0 (t, $J(\text{P-P}) = 19$ Hz, 1P). IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2240$ (w, Ir-H), 1750 cm⁻¹ (m, CO_2Me).

[13] K. G. Caulton et al., unveröffentlicht.

Synthesen nicht-proteinogener Aminosäuren nach der Bis-lactimether-Methode^[2] einen Zugang zu 1,4-Addukten des Typs **5** suchten, erprobten wir, ob und wie die Lithiumverbindungen **2** in Bislactimether-Cuprate überführbar sind. Obwohl zahlreiche Alkyl- und Alkenyl-Cuprate beschrieben sind^[3], kennt man nur wenige Azaenolat-Cuprate^[4] und keine heterocyclischen Azaenolat-Cuprate. Nach einigen mißglückten Versuchen mit solchen Cu^1 -Salzen, die sich zur Herstellung von Alkyl- und Alkenyl-Cupraten bewährt haben^[3], fanden wir, daß sich aus **2** und $\text{CuBr} \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$ in Gegenwart von Dimethylsulfid die Bis-lactimether-Cuprate **3** erzeugen lassen.

Das Cuprat **3a** reagiert mit 2-Enonen **4** mit hoher 1,4-Selektivität, und auch die Diastereoseitendifferenzierung am Heterocyclus ist mit $> 100:1$ äußerst hoch (Tabelle 1), d.h. man erhält nahezu ausschließlich die (2*R*,5*S*)-Epimere der Addukte **5**, die Vorstufen der entsprechenden α -Amino- δ -oxo-carbonsäuren (Typ **14**).



1-3: a, $\text{R}^1 = \text{H}$; b, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$
 5, 6: $\text{R}^1 = \text{H}$

Tabelle 1. Ausbeuten und Konfigurationen der Michael-Addukte **5**, $\text{R}^1 = \text{H}$.

5	R^2	R^3	R^4	Ausb.	(2 <i>R</i> ,1' <i>R</i>):(2 <i>R</i> ,1' <i>S</i>)	[a][b]	5 : 6	
a	$-(\text{CH}_2)_2-$	H	H	71	100	:	2	100 : ≤ 1
b	$-(\text{CH}_2)_3-$	H	H	71	100	:	6	100 : 3
c	$-(\text{CH}_2)_4-$	H	H	66	100	:	12	100 : ≤ 1
d	$-(\text{CH}_2)_2-$	CH_3	H	52	100	:	100	100 : 19
e	CH_3	H	Ph	62	83	:	100	100 : 6
f	CH_3	H	2-Furyl	60	100	:	64	100 : 22
g	CH_3	H	H	39	— [c]	— [c]	—	100 : 5

[a] Durch Kapillargaschromatographie und ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt. [b] (2*S*)-Epimere ≤ 1 . [c] (2*R*):(2*S*) $> 100:1$.

Einfache cyclische Enone wie Cyclopentenon und Cyclohexenon (**4a** bzw. **4b**) reagieren zugleich auch mit sehr hoher Enantioseitendifferenzierung an der Doppelbindung. Von vier möglichen Diastereomeren entsteht praktisch jeweils nur das (2*R*,5*S*,1'*R*)-Isomer **5a** bzw. **5b**, d.h. zwei Stereozentren werden simultan hochselektiv aufgebaut. Die (2*R*,1'*R*)-Konfiguration wurde für **5b** durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen. Cyclische Enone mit einem Substituenten in der 3-Position (wie z.B. **4d**) reagieren mit geringer Enantioseitendifferenzierung. Das gleiche gilt für konformativ flexible acyclische Enone mit 3-Substituenten (wie **4e** und **4f**)^[5].

Enantio- und diastereoselektive Synthese von (2*R*)-2-Amino-5-oxocarbonsäure-methylestern aus Enonen und Bislactimether-Cupraten**

Von Ulrich Schöllkopf*, Dagmar Pettig, Edda Schulze, Michael Klinge, Ernst Egert*, Bernd Benecke und Mathias Noltemeyer

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Lithiierte Bislactimether **2** reagieren mit Enonen zu 1,2- und 1,4-Addukten^[1]. Da wir bei unseren asymmetrischen

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf, Dr. D. Pettig, E. Schulze, M. Klinge
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Tammanstraße 2, D-3400 Göttingen

Dr. E. Egert, B. Benecke, M. Noltemeyer
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Tammanstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Asymmetrische Synthese über heterocyclische Zwischenstufen, 41. Mitteilung. - 40. Mitteilung: U. Schöllkopf, K.-O. Westphalen, J. Schröder, K. Horn, *Liebigs Ann. Chem.* 1988, im Druck.