

Die Komplexe **1–7** wurden IR- und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch sowie FAB-massenspektrometrisch charakterisiert (Tabelle 1). Die *trans*-konfigurierten CO-Komplexe **1** und **7** zeigen nur eine $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbande im IR-Spektrum.

Tabelle 1. Wichtige spektroskopische Daten der Komplexe **1–7**.

Verb.	IR, ν [cm $^{-1}$] [a]	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [b]	FAB-MS	Farbe
	$\nu(\text{CO})/\nu(\text{SO})$	δ	m/z	
1	1953 sst	2.3, s	—	purpur [4]
2	1890 sst, 1933 st	—4.8, s ($M - 4$) 0	1210, ($M - 4$) 0	orange [5]
3	1950 m, 2020 sst/1135	—1.4, m —20.2, m	1258, ($M - 2$) 0	gelb
4	1962 sst, 1990 st/1150	—9.0, s (M) 0	1258, (M) 0	rot
5	1905 sst, 1920 st	3.6, s (M) 0	1242, (M) 0	rot [6]
6	1921 st, 1980 sst	—6.6, m —18.8, m	1242, ($M - 2$) 0	gelb [7]
7	2030 sst	—12.6, s	1278, (M) 0	grau

[a] Fest, KBr. [b] In CH_2Cl_2 bei -40°C .

trum, dagegen weisen die beiden $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der Komplexe **2–6** auf eine *cis*-Anordnung der CO-Liganden hin. Die $\nu(\text{SO})$ -Banden der beiden SO-Komplexe **3** und **4** bei relativ hohen Wellenzahlen deuten auf eine 4e-Donor-Funktion des SO-Brückenliganden hin, die eine Polarisierung der $\text{S}^{\delta\ominus} = \text{O}^{\delta\ominus}$ -Bindung verhindert und die SO-Bindungsordnung verstärkt; **3** und **4** sind folglich 18e-Verbindungen. Die sehr ähnlichen ^1H -NMR-Spektren sämtlicher Komplexe sind wenig aussagekräftig; die der Hydrido-Komplexe **2**, **3** und **6** haben Multiplets von $\delta = -10$ bis -12 . Eine Auflösung und Isomerenzuordnung wie in [7] gelang noch nicht. Wie die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen, liegen im Falle der Hydrido-Spezies **3** und **6** Isomerengemische vor (im Schema 1 ist jeweils nur ein Isomer gezeichnet, vgl. [7]), weshalb man je nach Koordination der Hydrid-Liganden sowohl Singulett- als auch Multiplett-Signale für die Phosphoratom des dppm-Liganden findet, während die übrigen symmetrisch verbrückten Komplexe **2**, **4**, **5** und **7** jeweils nur Singulett-Signale zeigen; ähnliche Verbindungen von Rhodium liefern dagegen kompliziertere Aufspaltungsmuster [8]. Im FAB-Massenspektrum werden außer bei den Hydrido-Komplexen **2**, **3** und **6** stets die Molekül-Ionen registriert.

Die Reaktion von **2** mit SO_2 bestätigt, daß eine direkte Übergangsmetallvermittelte Reduktion von Schwefeldioxid über Schwefelmonoxid zu Schwefel möglich ist, wobei die für die Reduktion notwendigen vier Wasserstoffatome am Reaktionszentrum vorhanden sind, und daß die einzelnen Zwischenstufen nachweisbar sind. Wie auch die Ergebnisse am Palladium-[9] und Rhodium-System [8] zeigen, kommt dabei den relativ stabilen A-frame-Komplexen eine besondere Bedeutung zu. Zugleich wurde eine neue Synthesevariante für SO-Komplexe entdeckt [10].

Experimentelles

2: Eine Suspension aus 200 mg (0.156 mmol) **1** und 48 mg (1.25 mmol) NaBH_4 in 15 mL Ethanol wird 15 min unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Farbe von Purpur nach Orange ändert. Nach Abkühlen wird filtriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 134 mg (71%).

3: Durch eine Lösung von 92 mg (0.076 mmol) **2** in 15 mL Toluol wird 3 min lang ein schwacher SO_2 -Strom geleitet; der sich dabei bildende gelbe Niederschlag von **3** wird mit *n*-Hexan vollständig ausgefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 76 mg (78%).

4, 5: a) Wird **3** mit THF als Elutionsmittel an Kieselgel chromatographiert, lassen sich die beiden roten Fraktionen von **4** und **5** (R_f -Werte 0.65 bzw. 0.79) trennen. Ausbeute 29 mg (38%) **4** bzw. 33 mg (44%) **5**. b) In eine Lösung von

85 mg (0.07 mmol) **2** in 15 mL Toluol wird 30 min SO_2 eingeleitet; nach Einen- gen auf etwa 2 mL und Chromatographieren an Kieselgel läßt sich **5** als erste Fraktion isolieren, Ausbeute 70 mg (80%).

6: Hydrierungsreaktionen: a) 30 min Einleiten von H_2 in eine Lösung von **5** in CH_2Cl_2 . b) 3 h unter H_2 im Autoklaven bei 60°C und 80 bar. c) 30 mg (0.024 mmol) **5** werden mit 38 mg (0.173 mmol) NaBH_4 in 5 mL Ethanol 2 h gerührt. Es bildet sich jeweils ein Isomerengemisch von **6**.

7: Nach 10 min Einleiten von HCl in eine Lösung von 60 mg (0.048 mmol) **5** in 10 mL THF tritt eine deutliche Farbänderung von Rot nach Gelb ein. Durch Zugabe von 20 mL *n*-Hexan wird **7** als graues Pulver ausgefällt, anschließend filtriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 58 mg (95%). Wird die gelbe Lösung von **7** durch 30 min Einleiten mit HCl gesättigt, so wird die Lösung allmählich rot; nach 5 d Rühren haben sich 30 mg (50%) **1** gebildet.

Eingegangen am 28. April 1989 [Z 3311]

- [1] C. R. Brulet, S. S. Isied, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4758.
- [2] G. J. Kubas, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3181.
- [3] G. J. Kubas, H. J. Wassermann, R. R. Ryan, *Organometallics* 4 (1985) 2012.
- [4] B. R. Sutherland, M. Cowie, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2324.
- [5] R. McDonald, B. R. Sutherland, M. Cowie, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3333.
- [6] C. P. Kubiak, C. Woodcock, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2733.
- [7] B. A. Vaarstra, K. N. O'Brien, R. Eisenberg, M. Cowie, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3668.
- [8] A. Neher, O. Heyke, I.-P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck; A. Neher, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1989.
- [9] G. Besenyei, C.-L. Lee, J. Gulinski, S. J. Rettig, B. R. James, D. A. Nelson, M. A. Lilga, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3622.
- [10] W. A. Schenk, *Angew. Chem.* 99 (1987) 101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 98.

Diels-Alder-Addukte an die Seite *b* von Naphthalin; schnell zerfallende *o*-Chinodimethane **

Von **Wolfram Grimme***, **Peter Höner**,
Heinz Theo Kämmerling, **Robert Waldraff** und **Jakob Wirz***

Cycloreversionen sind ein für den mechanistisch wie auch für den präparativ arbeitenden Chemiker faszinierender Reaktionstyp, denn ihre Geschwindigkeit läßt sich durch Strukturveränderungen über einen Bereich von 18 Zehnerpotenzen variieren, und ihr Ablauf nach erster Ordnung macht sie in der Gasphase wie in Glas-Matrizes einsetzbar.

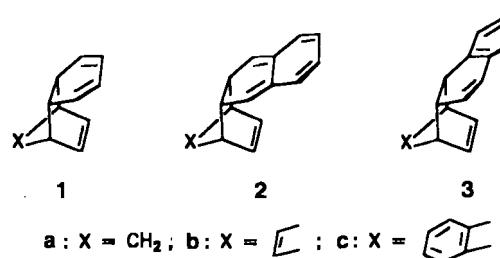
Die Cycloreversion von Benzol-Aren-Addukten ist von einer beträchtlichen Zunahme an Resonanzenergie begleitet: Bei Addukten vom Typ **1b, c** wird in beiden Spaltprodukten ein isolierter oder kondensierter Benzolring neu gebildet. Wir fanden, daß die aus kinetischen Daten ermittelten Freien Aktivierungsenthalpien ΔG^* einer linearen Beziehung mit dem nach *Dewar* und *de Llano*^[1] berechneten Gewinn an Resonanzenergie ΔE gehorchen^[2]. Die schnellste Cycloreversion in einer Reihe aus sechs solchen Addukten^[2] erfährt daher *o,p*-Dibenzol **1b**, aus dem zwei isolierte Benzolringe entstehen. Es lassen sich jedoch auch Diels-Alder-Addukte von Arenen konzipieren, bei deren Rückspaltung die gesamte Resonanzenergie eines kondensierten aromatischen Systems gewonnen wird, z. B. Verbindungen vom Typ **2**, bei deren Synthese formal die Seite *b* von Naphthalin das Dienophil ist. Die Cycloreversion dieser Addukte

[*] Prof. Dr. W. Grimme, P. Höner, Dr. H. T. Kämmerling, Dr. R. Waldraff
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

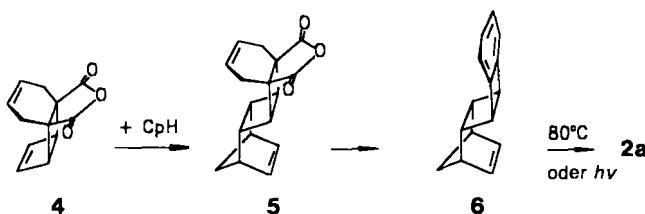
Prof. Dr. J. Wirz
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstraße 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG, Ludwigshafen, und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

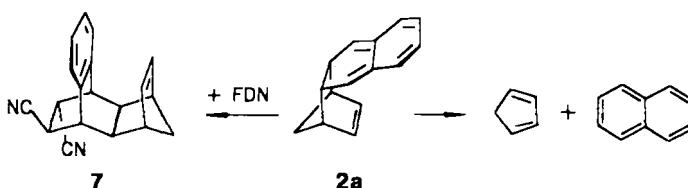
sollte nach der $\Delta G^+ - \Delta E$ -Beziehung wesentlich schneller sein als die der isomeren Addukte **3** an die Seite *a* von Naphthalin und sogar schneller als die der Benzol-Addukte **1**.



Zur Synthese der Addukte **2** wählten wir als Vorstufe für ihr *o*-Chinodimethan-Strukturelement die Benzobicyclo[2.2.0]hexen-Einheit. Für das Addukt **2a** an Cyclopentadien CpH wurde damit über **4**^[3] und **5** der Tetracyclus **6** der unmittelbare Vorläufer. Wir erhielten ihn durch elektrolytische Bisdecarboxylierung des primären Cycloaddukts **5** und anschließende Dehydrierung mit Dichlordicyanbenzo-chinon (DDQ).



Die Benzobicyclo[2.2.0]hexen-Einheit in **6** öffnet sich bei 80 °C, und es entsteht das Naphthalin-CpH-Addukt **2a**, das in einer schnellen und quantitativen Folgereaktion in seine Komponenten zerfällt. Mit einem Überschuß an Fumarsäuredinitril (FDN) in siedendem Benzol (0.04 M) wird **2a** dagegen praktisch vollständig als Diels-Alder-Addukt **7** abgefangen.



Wird die Konzentration an FDN auf 0.005 M gesenkt, so konkurriert die Addition an die *o*-Chinodimethan-Einheit von **2a** mit der Retro-Diels-Alder-Reaktion von **2a**, und es entsteht ein Gemisch aus **7** und dem FDN-Addukt an CpH im Verhältnis 1:1.

Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, daß **6** auch photochemisch durch Licht der Wellenlänge 254 nm geöffnet wird, bot sich die Blitzlichtphotolyse zur Bestimmung der Zerfalls geschwindigkeit von **2a** an. Es zeigte sich aber, daß die Zerfalls kinetik in entgastem Hexan bei Raumtemperatur nicht erster Ordnung war und zudem durch die Intensität des Meßlichts beeinflußt wurde ($\lambda = 400$ nm (Absorption durch **2a**), $t_{1/2}$ im Minutenbereich). Die Geschwindigkeitskonstante der Cycloreversion wurde daher indirekt über die der Addition von FDN bestimmt. Für die kinetischen Messungen wurde eine Lösung von **6** (0.001 M) und FDN (0.005 M) in Hexan in einer Quarz zelle dem Blitz einer Kondensatoren ladtung ausgesetzt. Aus den beobachteten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung ($k = k_2$ [FDN] = 1.12 und

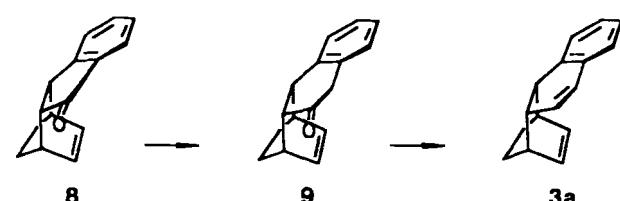
1.25 s⁻¹ bei 29.9 °C; 0.71, 0.61 und 0.69 s⁻¹ bei 20.1 °C; 0.47 und 0.40 s⁻¹ bei 11.8 °C) berechnen sich die Parameter der Arrhenius-Gleichung für die Cycloaddition von FDN an **2a** zu $E_a = (9.54 \pm 0.80)$ kcal mol⁻¹ und $A = (1.74 \pm 1.02) 10^9$ M⁻¹ s⁻¹. Für die Bedingungen der oben genannten Konkurrenz zwischen der Cycloreversion von **2a** und seiner Addition an FDN (80 °C, [FDN] = 0.005 M) berechnet sich daraus die Geschwindigkeitskonstante der Addition k zu (11 ± 5) s⁻¹; die der Cycloreversion ist ebenso groß. Tabelle 1 enthält wichtige physikalische Daten der neuen Verbindungen.

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **2b**, **3a**, **4**, **6–9**, **13** und **14**. ¹H-NMR-Spektren bei 90, 80 (7, 14) oder 300 MHz (13) in CDCl₃ oder CCl₄ (**3a**, **6**), TMS als Standard.

2b : UV (EPA-Glas [a] bei 77 K): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] = 397, 423, 453$
3a : Fp = -10 °C; ¹ H-NMR: $\delta = 7.2$ –6.7 (m, 4H), 6.0 (m, 2H), 5.7 (m, 2H), 3.39 (AB, $\Delta\nu = 28$, ³ J = 11 Hz, 2H), 3.0 (m, 2H), 1.42 (t, 2H; CH ₃); UV(<i>n</i> -Hexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\epsilon) = 263$ (6400), 273 (6300), 285 (4000, sh), 294 (800, sh), 308 (200, sh)
4 : Fp = 158 °C; ¹ H-NMR: $\delta = 6.48$ (d, 2H), 5.70 (d, 2H), 3.63 (d, 2H), 2.51 (AA'BB', $\Delta\nu = 30.1$, ² J(A,B) = 18 Hz, 4H; 2CH ₂)
6 : Fp = 38 °C; ¹ H-NMR: $\delta = 7.01$ (AA'BB', 4H), 6.31 (t, 2H), 3.22 (s, 2H), 3.0 (m, 2H), 2.7 (m, 2H), 1.45 (AB, $\Delta\nu = 31.6$, ² J = 13.6 Hz, 2H; CH ₂)
7 : Fp = 189 °C; ¹ H-NMR: $\delta = 7.04$ (AA'BB', 4H), 4.82 (m, 2H), 3.39 (m, 2H), 2.88 (AB, $\Delta\nu = 35.6$, ³ J = 5.4 Hz, 2H), 2.8 (m, 4H), 1.26 (t, 2H; CH ₂)
8 : Fp = 56 °C; ¹ H-NMR: $\delta = 7.6$ –7.1 (m, 4H), 5.64 (dAB, $\Delta\nu = 41$, ³ J(A, B) = 6.3 Hz, 2H), 3.46 (dAB, $\Delta\nu = 70$, ³ J(A, B) = 6.3 Hz, 2H), 3.31 (m, 1H), 3.18 (m, 1H), 1.73 (t, 2H; CH ₂); UV(<i>n</i> -Hexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\epsilon) = 285$ (2300), 297 (2550), 312 (200), 328 (260), 343 (240); IR (Film): $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1703$ (C=O)
9 : ¹ H-NMR: $\delta = 7.6$ (m, 4H), 5.99 (dAB, $\Delta\nu = 28$, ³ J(A, B) = 6 Hz, 2H), 3.88 (m, 1H), 3.5–3.0 (m, 5H), 1.57 (t, 2H; CH ₂); IR (Film): $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1708$ (C=O)
13 : Fp = 93 °C; ¹ H-NMR: $\delta = 7.08$ (AA'BB', 4H), 6.47 (t, 2H), 6.36 (t, 2H), 3.72 (m, 2H), 3.22 (s, 2H), 2.27 (s, 2H); 75.5 MHz- ¹³ C-NMR: $\delta = 148.37$, 134.97, 134.11, 107.03, 121.97, 45.58, 45.01, 40.34; UV(<i>n</i> -Hexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\epsilon) = 263$ (1600), 269 (2600), 275 (2600)
14 : ¹ H-NMR: $\delta = 7.5$ –7.1 (m, 5H), 7.0 (AA'XX'-Halbspektrum, 2H), 6.5 (AA'XX'-Halbspektrum, 2H), 6.4 (t, 2H), 5.25 (dd, 2H), 4.5 (m, 2H), 3.5 (m, 2H), 3.2 (m, 2H), 2.25 (m, 2H)

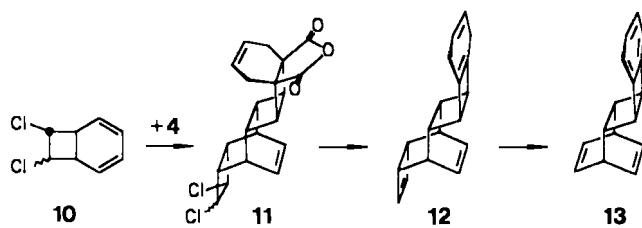
[a] EPA steht für eine 5:5:1-Mischung aus Et₂O, Me₂CHCH₂CH₃ und EtOH.

Die Synthese des zu **2a** isomeren CpH-Addukts **3a** ging aus vom CpH-Addukt an Indenon, **8**^[4], das mit Dibrommethan zum Keton **9** ringerweitert wurde^[5]. Nach Reduktion mit Natriumborhydrid und Veresterung mit Methansulfonylchlorid führte die Umsetzung mit Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I) in Ether bei Raumtemperatur zu **3a**. Die Cycloreversion von **3a** in *n*-Decan wurde zwischen 80 und 92 °C

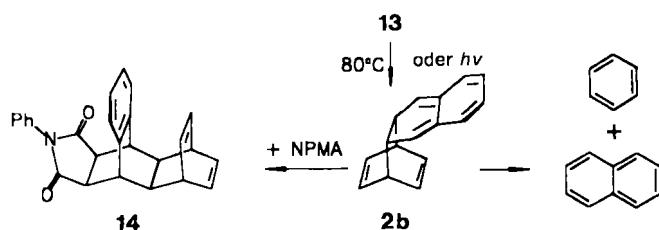


in einer thermostatisierten Quarz zelle kontinuierlich bei $\lambda = 311$ nm (Absorption durch Naphthalin) verfolgt; sie verläuft nach erster Ordnung mit den kinetischen Parametern $E_a = (25.77 \pm 0.72)$ kcal mol⁻¹ und $A = (1.03 \pm 1.04) 10^{12}$ s⁻¹. Die Geschwindigkeitskonstante k bei 80 °C ist 1.0×10^{-4} s⁻¹; **2a** zerfällt somit 10^5 mal schneller als das Isomer **3a** und 2×10^3 mal schneller als das Benzol-Addukt **1a**^[2].

Um zu einem Diels-Alder-Addukt mit noch höherer Zerfallsgeschwindigkeit zu gelangen, haben wir analog das Addukt von Benzol an die Seite *b* von Naphthalin, **2b**, synthetisiert; Vorstufe war hier der Tetracyclus **13**. Durch Cycloaddition des Anhydrids **4** an nicht isomerenreines 8,9-Dichlorbicyclo[4.2.0]octadien **10** erhielten wir die Addukte **11**, in die zwei weitere Doppelbindungen durch electrolytische Bisdecarboxylierung und Entchlorierung mit Natrium in Ammoniak eingeführt wurden. Der so gewonnene Hexacyclus **12** wurde mit DDQ aromatisiert und sein Cyclobutenring durch Photolyse des *o*-Chloranil-Addukts abgebaut (**13**).



Die Benzobicyclo[2.2.0]hexen-Einheit in **13** öffnet sich ebenfalls bei 80 °C und liefert das Naphthalin-Benzol-Addukt **2b**, das sofort in seine Komponenten zerfällt. **2b** lässt sich nicht mehr mit Fumarsäuredinitril, sondern nur noch mit dem reaktiveren *N*-Phenylmaleinimid (NPMA) abfangen. Mit einem Überschuss an diesem Dienophil in Benzol (1.18 M) liefert **2b** nach 48 h bei 80 °C das Cycloaddukt **14** neben Naphthalin im Verhältnis 1:4.4. Die Geschwindigkeitskonstante für die Afsangreaktion lässt sich unter zwei Prämissen abschätzen: 1. Die *o*-Chinodimethan-Einheiten in **2a** und **2b** addieren FDN gleich schnell; 2. der von Sauer et al.^[6] ermittelte Reaktivitätsunterschied um den Faktor 22 zwischen NPMA und FDN gegenüber CpH bei 80 °C gilt auch gegenüber der *o*-Chinodimethan-Einheit. Unter diesen beiden Annahmen beträgt die Geschwindigkeitskonstante für die Afsangreaktion zu **14** $5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ und die für die Cycloreversion $2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.



Die Benzobicyclo[2.2.0]hexen-Einheit in **13** lässt sich auch mit Licht der Wellenlänge 254 nm öffnen. Bei Raumtemperatur werden dabei nur Naphthalin und Benzol gefunden, bei 77 K in einem EPA-Glas ist **2b** dagegen thermisch stabil und UV-spektroskopisch nachweisbar^[17]. Da **2b** photochemisch weiter gespalten wird, bleibt seine Konzentration gering; die Photospaltung wird durch Einstrahlen mit Licht der Wellenlänge 436 nm vervollständigt. Bei der Laser-Blitzphotolyse (248 nm) von **13** in luftgesättigter Hexanlösung (0.0013 M, 24 °C) lässt sich die Cycloreversion des gebildeten **2b** UV-spektroskopisch verfolgen. Die Analyse des bei 430 nm aufgenommenen Transienten nach erster Ordnung ergibt eine Geschwindigkeitskonstante *k* von $(6 \pm 0.5) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. Sie ist mit der im Konkurrenzversuch bei 80 °C gefundenen vereinbar; beide liefern für den Zerfall von **2b** als Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* 12.2 kcal mol⁻¹. Dieser Wert, der **2b** als das instabilste alicyclische Diels-Alder-

Addukt ausweist, und der berechnete Resonanzenergiegewinn ΔE von 50.5 kcal mol⁻¹ genügen der früher aufgestellten linearen Beziehung.

In Tabelle 2 sind die Freien Aktivierungsenthalpien ΔG^* für die [2 + 4]-Cycloreversionen der Verbindungen **1–3** zu-

Tabelle 2. Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* und berechneter Resonanzenergiegewinn ΔE [1] für die [4 + 2]-Cycloreversion von Aren-Addukten.

	2b	1b	1c	2a	1a	3a
ΔG^* [a]	12.2	15.7	20.8	19.1	24.4 [9]	27.1
ΔE [b]	50.5	40.0	30.5	30.5	20.0	10.5

a) Bei 80 °C, in kcal mol⁻¹. b) In kcal mol⁻¹.

sammengestellt. Wie bei den Aren-Aren-Addukten besteht auch bei den Aren-CpH-Addukten **1a**, **2a** und **3a** eine lineare Beziehung zwischen Freier Aktivierungsenthalpie und Resonanzenergiegewinn in Einklang mit der Hypothese eines Synchronprozesses.

Eingegangen am 8. Mai 1989 [Z 3324]

- [1] M. J. S. Dewar, C. de Llano, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 789.
- [2] A. Bertsch, W. Grimme, G. Reinhardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 377.
- [3] **4** wird aus Bicyclo[4.4.0]deca-3,8-dien-1,6-dicarbonsäureanhydrid durch Bromierung einer Doppelbindung, zweifache Dehydrobromierung und photochemischen Ringschluss erhalten.
- [4] H. H. Szmant, R. Nanjundiah, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 1835.
- [5] H. Taguchi, H. Yamamoto, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 6510.
- [6] J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, *Chem. Ber.* **97** (1964) 3183.
- [7] Die längstwellige UV-Absorptionsbande von **2b** ist gegenüber der anderer *o*-Chinodimethane [8] ca. 40 nm bathochrom verschoben, ihre Schwingungsfeinstruktur entspricht der der anderen *o*-Chinodimethane.
- [8] R. D. Miller, J. Kolc, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 8510.
- [9] A. R. Rye, D. Wege, *Aust. J. Chem.* **27** (1974) 1943.

(4*RS*,5*R*)- und (4*RS*,5*S*)-4-Methoxy-5-methyl-oxazolidin-2-on-Derivate aus Threonin – interessante chirale Amidoalkylierungsreagentien **

Von Christiane Herborn, Andrea Zietlow und Eberhard Steckhan*

Die elektrochemische Substitution der Carboxylgruppe einer *N*-Acyl- α -aminocarbonsäure oder eines *N*-Acylamino-malonsäurehalbesters durch eine Methoxygruppe (Non-Kolbe-Reaktion) ist sehr effektiv und führt zu interessanten Synthesebausteinen^[1–6]. Es fällt auf, daß die anodische Methoxylierung nur eine Diastereoselektivität von maximal 2:1 hat^[3, 4]. Der Austausch der Methoxygruppe gegen Nucleophile zeigt dann die höchste Diastereoselektivität, wenn das zur Methoxygruppe α -ständige C-Atom Teil eines cyclischen Systems ist, beispielsweise in einem (4*R*)-4-Hydroxy-2-methoxy-pyrrolidin-Derivat^[4]. In einigen Fällen führt aber auch

[*] Prof. Dr. E. Steckhan, Dipl.-Chem. C. Herborn, A. Zietlow
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG und der DEGUSSA AG (Chemikalienspenden) gefördert. Wir danken Prof. Dr. E. Breitmaier, Bonn, für die Durchführung von NMR-Shift- und NOE-Experimenten. – In Auszügen vorgetragen auf dem 20th European Peptide Symposium (Tübingen, 4.–9. September 1988) und der 7th EUCHEM Conference on Electrochemistry (Assisi, 17.–22. April 1989).