

führt<sup>[15a, b]</sup>. Für Iod wurde ein quasirelativistisches Pseudopotential<sup>[16a]</sup> und ein [5s5p1d]/(3s3p1d)(DZ + P)-Basissatz verwendet<sup>[16b]</sup>. Die Geometrien wurden unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation nach Møller-Plesset 2. Ordnung (MP(FU)) voll optimiert. In Übereinstimmung mit den experimentellen spektroskopischen Befunden zeigt auch die ab-initio-Rechnung, daß die von uns vorgeschlagene nicht-planare kettenförmige Struktur des  $[I_2N_3]^+$ -Ions um ca. 1 kcal mol<sup>-1</sup> gegenüber der (nicht beobachteten)  $C_{2v}$ -Struktur begünstigt ist.

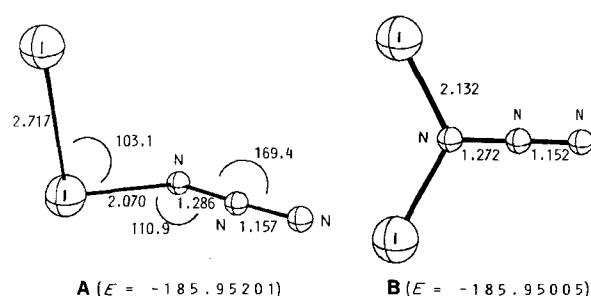


Abb. 2. MP2-optimierte Strukturen für das  $[I_2N_3]^+$ -Ion, Basissätze siehe Text; (Bindungswinkel [°], Abstände [Å], Energien [Hartree]) [17]: A: nicht planare, kettenförmige Struktur des Kations in 1, B: energetisch nächstgünstigere  $C_{2v}$ -Struktur.

In einer ausführlichen Arbeit werden wir in Kürze über ab-initio-Berechnungen von  $IN_3$  und weiteren energetisch ungünstigeren, terminal koordinierten und cyclischen  $[I_2N_3]^+$ -Ionen sowie über eine verbesserte präparative Methode zur Herstellung von  $IN_3$  im g-Maßstab berichten.

### Experimentelles

Zu einer Suspension von frisch hergestelltem, mit Ethanol und Ether gewaschenem und im Vakuum getrocknetem  $AgN_3$  (0.12 g, 0.80 mmol) in 2 mL  $SO_2$  wird bei  $-70^{\circ}C$  eine Lösung von  $[I_3][SbF_6]$  (0.50 g, 0.81 mmol) in 5 mL  $SO_2$  gegeben. Nach 3 h Umschwenken bei  $-50^{\circ}C$  wird unter ständiger Aufrechterhaltung der Kühlung von ausgefallenem  $AgI$  dekanternd abfiltriert<sup>[17, 18]</sup>. **Achtung:** Die Explosivität steigt von  $AgN_3$  über  $IN_3$  zu 1 stark an! 1 zeigt in Substanz auch unterhalb von  $-20^{\circ}C$  häufig explosionsartige Zersetzung.

Eingegangen am 9. Mai 1992 [Z 5332]

### CAS-Registry-Nummern:

$AgN_3$ , 13863-88-2;  $[I_3][SbF_6]$ , 117818-72-1;  $[I_2N_3][SbF_6]$ , 143007-78-7;  $[I_4][SbF_6]_2$ , 117041-30-2.

- [1] R. H. Davies, A. Finch, P. N. Gates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1461.
- [2] I. Tornieporth-Oetting, T. Klapötke, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 726; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 677.
- [3] H. Hartl, H. Bärnighausen, J. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 375, 225.
- [4] K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 553.
- [5] R. Minkwitz, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 181.
- [6] N. Burford, J. Passmore, J. C. P. Sanders in *From Atoms to Polymers* (Hrsg.: J. F. Lieberman, A. Greenberg), VCH, Weinheim, **1989**, S.53.
- [7] Raman (1 in  $SO_2$ -Lösung; 647.09 nm, 20 mW,  $-50^{\circ}C$ );  $\Delta\nu/cm^{-1}$  (Intensität) Zuordnung vgl. Lit. [4]: 182 (10),  $\nu(I-I)$ : 295 (8),  $\nu_5(SbF_6^-)$ : 355 (6),  $\nu(N-I)$ : 540 (3),  $\nu(N_3^-)$ : 638 (5),  $\delta(N_3^-)$ : 675 (8),  $\nu_1(SbF_6^-)$ : 1286 (7),  $\nu_8(N_3^-)$ : 2067 (8),  $\nu_6(N_3^-)$ : Eine dem Edukt  $[I_3][SbF_6]$  zuzuordnende Bande ( $238\text{ cm}^{-1}$  [6]) konnte nicht beobachtet werden.
- [8] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, unveröffentlicht.
- [9] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1986**.
- [10] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, **1984**.
- [11] Abgeschätzt aus  $\Delta H_f^\circ(N_3, g) = +105\text{ kcal mol}^{-1}$  [12] und  $\Delta H_f^\circ(I, g) = +25.56\text{ kcal mol}^{-1}$  [13].

- [12] K. Jones in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: J. C. Bailar, J. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon, Oxford, **1973**, S. 276.
- [13] D. A. Johnson, *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **1982**, Anhang.
- [14] D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 869.
- [15] a) M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. P. Stewart, S. Topiol, A. Pople: *Gaussian 90, Revision F*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1990**; b) W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [16] a) P. Schwertfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 1762; b) M. Kaupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 607.
- [17] Da international üblich, wurden die folgenden Nicht-SI-Einheiten verwendet:  $1\text{ \AA} = 10^{-10}\text{ m}$ ;  $1\text{ cal} = 4.18\text{ J}$ ;  $1\text{ Hartree} = 27.2\text{ eV} = 627.4\text{ kcal mol}^{-1}$ .
- [18] Durchgeführte Versuche zur Aufnahme eines  $^{14}N$ -NMR-Spektrums an einer  $SO_2$ -Lösung von  $[I_2N_3][SbF_6]$  waren erfolglos (vgl. Lit. [2]). Allerdings waren wir auch bisher nicht in der Lage, eine günstige Synthese für  $AgN_3$ , ausgehend von handelsüblichem  $^{15}NH_4Cl$ , durchzuführen.

### Intermolekulare Additionen und Cycloisomerisierungen durch eine Pd-katalysierte Sequenz aus intramolekularer Redoxreaktion und Addition\*\*

Von Barry M. Trost\*, Walter Brieden und Karl H. Beringhaus

Oxidationsstufen in einem Molekül können durch intramolekulare Wasserstoffverschiebungen<sup>[1, 2]</sup> verändert werden. Dadurch lassen sich wichtige Reduktions-Oxidations-Sequenzen in einer Synthese sehr effizient durchführen. Obendrein sind solche Synthesen auch auf atomarer Ebene äußerst ökonomisch („atomökonomische Synthesen“<sup>[4]</sup>). Diese intramolekularen Wasserstoffverschiebungen können zu abfangbaren reaktiven Zwischenstufen führen, die schließlich einfache Additionsreaktionen eingehen<sup>[3]</sup>. Wir beschäftigen uns damit, durch atomökonomische Synthesen die Zahl der nur intermediär an einer Reaktionssequenz beteiligten Atome zu minimieren<sup>[4]</sup> und Makrocyclen durch Cycloisomerisierungen herzustellen<sup>[4, 5]</sup>. Frühere Ergebnisse deuteten an, daß Alkine mit einem Hydridopalladium-Komplex zu Allenen isomerisieren können<sup>[2a]</sup>. Würden diese Allenen ebenfalls mit dem Pd-Komplex zu einem  $\pi$ -Allylpalladium-Komplex reagieren<sup>[6]</sup>, wären Additionsreaktionen am Allylliganden möglich [Gl. (a)]. Die Gesamtreaktion ent-



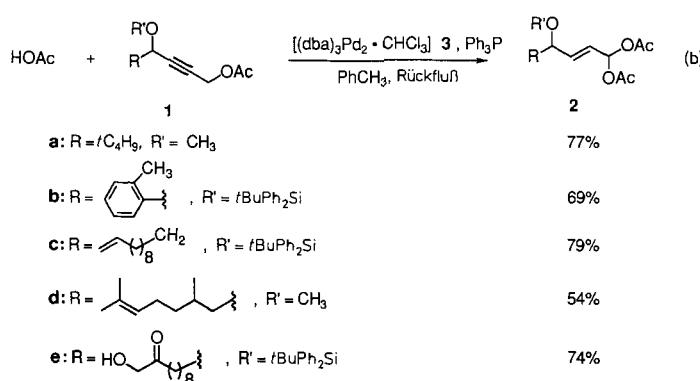
spräche somit einer Sequenz aus intramolekularen Redoxreaktionen und Additionen. Wir berichten hier über eine solche Reaktionssequenz, bei der Propargylacetate in neuartige allylische, geminale Diacetatverbindungen überführt werden<sup>[7]</sup>.

Die ersten Untersuchungen wurden mit Propargylacetat **1a** durchgeführt, das mit 2.5 Mol-% Tris(dibenzylidenacet-

\* Prof. Dr. B. M. Trost, W. Brieden, K. H. Beringhaus  
Department of Chemistry  
Stanford University  
Stanford, CA 94305-5080 (USA)

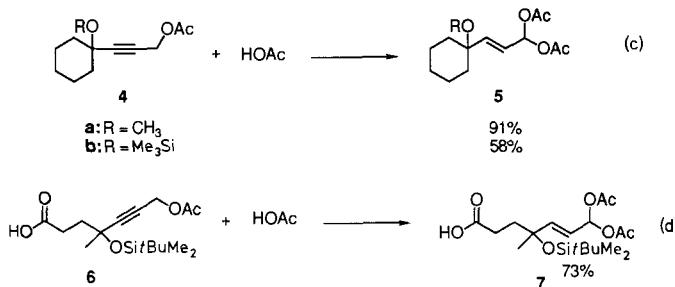
\*\* Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und vom General Medical Sciences Institute der National Institutes of Health (NIH) sowie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Stipendien für W. B. und K. H. B.) gefördert. Die Massenspektren wurden an der University of California in San Francisco aufgenommen, die durch die Division of Resources des NIH gefördert wird.

ton)komplex 3 und 35 Mol-% Triphenylphosphan in Toluol unter Zusatz von 5 Äquivalenten Essigsäure umgesetzt wurde. Das dabei entstandene geminale Diacetat **2a** wurde in 77% Ausbeute und ausschließlich als (*E*)-Isomer (NMRspektroskopisch nachgewiesen) erhalten [Gl. (b)]. Die Um-



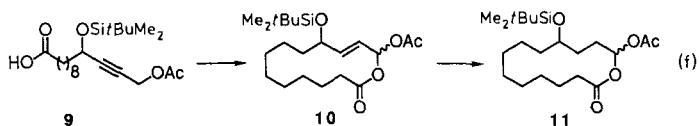
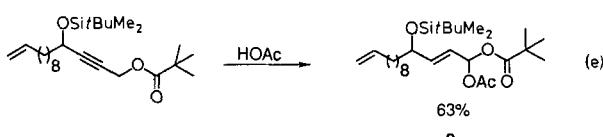
setzung gelingt auch mit nur 1 Äquivalent Essigsäure, ohne daß sich die Ausbeute signifikant ändert (72 %). Diese verringert sich jedoch drastisch (28 %), wenn ein Palladiumkomplex mit Acceptorliganden wie Trifurylphosphoran Stelle von 3 eingesetzt wird. Verwendet man Komplexe mit zweizähnigen Liganden wie Bis(diphenylphosphino)butan (dppb), tritt keine Reaktion mehr ein. Ersetzt man die Methoxygruppe OR' in **1a** durch einen Siloxysubstituenten (**1b**), so wird wiederum ausschließlich das geminale Diacetat **2b** gebildet. Alle Produkte **2** fallen als (*E*)-Isomere an.

Reaktion (b) zeigt eine ausgezeichnete Chemoselektivität, denn weder Doppelbindungen (**1c** und **1d**) noch Carbonyl- und Hydroxygruppen (**1e**) am Rest R werden angegriffen. Ebenso glatt wie die Verbindungen **1** lassen sich die Substanzen **4** und **6**, die sich von Ketonen ableiten, zu den entsprechenden geminalen Diacetaten **5** bzw. **7** umsetzen [Gl. (c) und (d)]. Bemerkenswerterweise reagieren auch Verbindun-



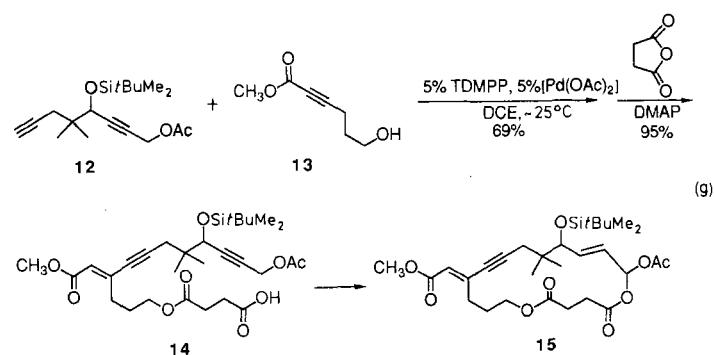
gen mit Carboxygruppen analog [Gl. (d)], setzt man 13 Äquivalente Essigsäure ein, um eine intramolekulare Reaktion mit der Säurefunktion zu unterbinden. Aber auch gemischte geminale Carboxylate wie **8** lassen sich herstellen [Gl. (e)].

Erfreulicherweise kann diese neue Sequenz aus intramolekularer Redoxreaktion und Addition auch intramolekular durchgeführt werden, so daß Makrolide aus relativ konzentrierten Lösungen zugänglich sind [Gl. (f)]. Beispielsweise



wird das Macrolid **10** in 52% Ausbeute als 1.5:1-Isomeren-gemisch erhalten, wenn man eine 0.01 M Lösung der Carbonsäure **9** in Benzol mit 3–5 Mol-% **3** und 30 Mol-% Triphenylphosphan **16** Stunden unter Rückfluß hält. Daß es sich bei dem Produkt um ein Diastereomerengemisch der Acetate handelt und nicht um ein Gemisch der (*E*)- und (*Z*)-Olefine, legten die  $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplungskonstanten für die Protonen an der Doppelbindung nahe, die mit 15.5–15.7 Hz typisch für die (*E*)-Anordnung bei beiden Isomeren sind. Dies wird darüber hinaus auch durch die katalytische Hydrierung von **10** belegt, die das entsprechende Gemisch der gesättigten isomeren Makrolide **11** liefert.

Die Chemospezifität der Reaktion wird auch durch die Cyclisierung des Diins **14** zu **15** belegt [Gl. (g)]. **14** ist nach



einem von uns entwickelten Verfahren durch Pd-katalysierte Alkincoaddition<sup>[18]</sup> des terminalen Alkins **12** an den Alkinylester **13** leicht herstellbar (TDMPP = Tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphan, DCE = Dichlorethan, DMAP = 4-Dimethylaminopyridin). Obwohl die Alkeninylestergruppe in **14** normalerweise sehr reaktiv ist, reagiert **14** ganz analog zu den weniger komplizierten Verbindungen, was auch die ausgezeichnete Ausbeute von **15** (87–90%) verdeutlicht. Das größere Diastereomerenverhältnis bei **15** (4:1) im Vergleich zu dem bei **10** läßt darauf schließen, daß die Diastereoselektivität von den Substituenten an der Kette abhängt.

Die hier vorgestellte Pd-katalysierte Sequenz aus intramolekularer Redoxreaktion und Addition, die synthetisch interessante geminale Dicarboxylate liefert, ist unseres Wissens neuartig. Sie unterscheidet sich deutlich von  $Pd^0$ -katalysierten Substitutionsreaktionen von Propargylcarboxylaten<sup>[9]</sup> und von  $Pd^{II}$ -katalysierten Additionen einer Carbonsäure an eine Dreifachbindung<sup>[10]</sup>. Allerdings wurde kürzlich über die Isomerisierung verschiedener Alk-2-in-1,4-diole zu 1,4-Dicarbonylverbindungen<sup>[2b]</sup> berichtet, wobei der erste Reaktionsschritt wahrscheinlich die Isomerisierung zu einem Allen ist. Auch Rhodium- und Rutheniumkomplexe katalysieren die direkte Addition an Dreifachbindungen<sup>[11]</sup>. Weiterhin ist die hier vorgestellte Reaktion auch in bezug auf die Minimierung der nur intermediär an der Reaktionssequenz beteiligten Atome sehr effizient und sollte eine nützliche Strategie zur Synthese hochfunktionalisierter Makrolide sein.

## *Experimentelles*

**5a** (exemplarisch): 0.15 mL (2.62 mmol) Essigsäure wurden bei 20–30 °C zu einer Lösung von 33.8 mg (0.0327 mmol) **3** und 89.1 mg (0.340 mmol) **PPh<sub>3</sub>** in 20 mL Toluol gegeben. Nach 5 min wurden 325 mg (1.54 mmol) **4a** zugegeben.

und das Reaktionsgemisch 20 h unter Rückfluß gehalten. Einengen der Lösung im Vakuum und säulenchromatographische Reinigung (Silicagel; Hexan/Ethylacetat, 10:1) des Rückstandes lieferten 379,5 mg **5a** (91%). IR:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1762, 1448, 1436, 1373, 1242, 1204; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7,13 (d,  $J$  = 5,8 Hz, 1H), 5,68 (d,  $J$  = 16,2 Hz, 1H), 5,61 (dd,  $J$  = 16,2, 5,8 Hz, 1H), 3,08 (s, 3H), 2,07 (s, 6H), 1,78–1,70 (m, 2H), 1,62–1,33 (m, 7H), 1,29–1,15 (m, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 168,9, 141,7, 123,6, 89,3, 75,0, 49,4, 33,7, 25,2, 21,3, 20,6; korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 2. Mai 1992 [Z 5328]

- [1] Vgl. Cr: M. Sodeoka, H. Yamada, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4906; Fe: N. Iranpoor, E. Mottaghinejad, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 423, 399; J. C. Barborak, J. W. Herndon, J.-W. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7430; J. U. Strauss, P. W. Ford, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2917; F. G. Cowerd, J. L. von Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2157; R. Damico, T. J. Logan, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 2356; G. F. Emerson, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4591; Co: F. Piacenti, S. Pucci, M. Bianchi, P. Pino, *ibid.* **1968**, 90, 6847; R. W. Goetz, M. Orchin, *ibid.* **1963**, 85, 1549; M. Brock, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1925; Rh und Ru: B. M. Trost, R. J. Kulawiec, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3039; S. H. Bergens, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 958; W. Smadja, G. Ville, C. Georgoulis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 594; M. Dedieu, Y.-L. Pascal, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **1976**, 282, 65; W. Strohmeyer, L. Weigelt, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 86, C17; Y. Sasson, G. L. Rempel, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4133; J. K. Nicholson, B. L. Shaw, *Proc. Chem. Soc. London* **1963**, 282; Os: A. J. Deeming, S. Hasso, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 114, 313; Ir: D. Baudry, M. Ephritikine, H. Felkin, *Nouv. J. Chim.* **1978**, 2, 355; D. Ma, X. Lu, *Tetrahedron* **1990**, 46, 3189, 6319; Pt: H. C. Clark, H. Kurosawa, *Chem. Commun.* **1972**, 150.
- [2] Pd: a) B. M. Trost, T. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2301; b) X. Lu, J. Ji, D. Ma, W. Shen, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5774; c) C. Guo, X. Lu, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 7549; d) H. Sheng, S. Lin, Y. Huang, *ibid.* **1986**, 27, 4893.
- [3] H. Nemoto, H. N. Jimenez, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1304.
- [4] B. M. Trost, *Science* **1991**, 254, 1471.
- [5] Neuere Arbeiten: B. M. Trost, B. A. Vos, C. M. Brzezowski, D. P. Martina, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 717; B. M. Trost, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 791; B. M. Trost, M. K. Trost, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3647; B. M. Trost, Y. Kondo, *ibid.* **1991**, 32, 1613; B. M. Trost, M. K. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1850; B. M. Trost, Y. Shi, *ibid.* **1991**, 113, 701; B. M. Trost, M. Lautens, C. Chan, D. J. Jebaratnam, T. Müller, *ibid.* **1991**, 113, 636; B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 34; B. M. Trost, S. Matsubara, J. Caringi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8745.
- [6] Vgl. R. C. Larock, N. G. Berrios-Pena, C. A. Fried, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2615; K. Koerber, J. Gore, J.-M. Vatele, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1187; J. S. Prasad, L. S. Liebeskind, *ibid.* **1988**, 29, 4253, 4257; M. Ahmar, J. J. Barrieux, B. Cazes, J. Gore, *Tetrahedron* **1987**, 43, 513; N. Chatani, T. Takeyasu, T. Hanafusa, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1841.
- [7] B. M. Trost, J. Vercauteren, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 131.
- [8] B. M. Trost, C. Chan, G. Rühter, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3486.
- [9] J. Tsuji, H. Watanabe, I. Minami, I. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2196.
- [10] N. Yanagihara, C. Lambert, K. Iritani, K. Utimoto, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2753.
- [11] K. Sakai, K. Kondo, *Chem. Lett.* **1990**, 1665; D. M. T. Chan, B. Marda, D. Milstein, N. J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6385.

## Konfigurativ stabile Dipeptidaldehyde aus D-Glucosaminhydrochlorid\*\*

Von Thomas Kolter, Annegret Klein und Athanassios Giannis\*

Chirale *N*-geschützte  $\alpha$ -Aminoaldehyde spielen eine zunehmend wichtige Rolle in der präparativen Organischen Chemie<sup>[1]</sup>. Ihre Attraktivität als Synthesebaustein wird jedoch durch ihre chemische und konfigurative Instabilität

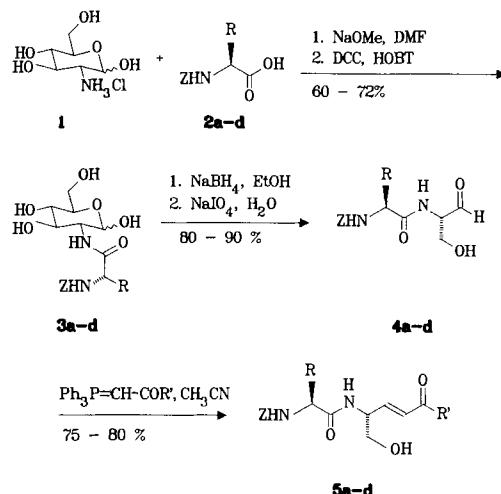
[\*] Priv.-Doz. Dr. A. Giannis, Dipl.-Chem. T. Kolter, A. Klein  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] T. K. dankt dem Land Nordrhein-Westfalen für ein Graduiertenstipendium. Herrn Prof. Dr. K. Sandhoff danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten.

gemindert<sup>[1]</sup>. Um dieses Problem zu lösen, wurde versucht, geeignete Schutzgruppen für die Aminofunktion zu entwickeln, die die Racemisierung der Aminoaldehyde bei ihrer Herstellung, Lagerung und bei weiteren Reaktionen unterdrücken. Dies leistet die von Rapoport et al.<sup>[2]</sup> eingeführte Phenylflourenylgruppe sowie die von Reetz et al. untersuchte *N,N*-Dibenzylfunktion, die darüber hinaus eine bemerkenswerte Diastereoselektivität bei der Addition metallorganischer Reagentien an die derart geschützten Aminoaldehyde bewirkt<sup>[3]</sup>.

Mit *D*-Glucosaminhydrochlorid **1**<sup>[4]</sup> als Reagens zum Chiralitätstransfer fanden wir einen effizienten Zugang zu *N*-Boc-*L*-Serinal (Boc = *tert*-Butoxycarbonyl), einem chemisch und konfigurativer stabilen  $\alpha$ -Aminoaldehyd, der sich darüber hinaus racemisierungsfrei mit stabilisierten Phosphor-Yilden zu den entsprechenden Allylaminoalkoholen umsetzen lässt<sup>[5]</sup>. Dies hat uns veranlaßt, die Boc-Schutzgruppe durch *N*-Benzoyloxycarbonyl-geschützte chirale Aminosäuren zu ersetzen<sup>[6]</sup> und damit das präparative Potential der *N*-geschützten Serinaldehyde erheblich zu erweitern.

*N*-Benzoyloxycarbonyl-Aminosäurerest-geschützte Aminoaldehyde **4** sind in zwei Stufen aus *D*-Glucosaminhydrochlorid im Gramm-Maßstab zugänglich (Schema 1). Es han-



Schema 1. Synthese der konfigurativer stabilen Dipeptidaldehyde **4a-d** und Peptid-Michael-Acceptoren **5** aus *D*-Glucosaminhydrochlorid **1** und geschützter Aminosäure **2a-d**. Z = CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph, DCC = Dicyclohexylcarbodiimid, HOBT = N-Hydroxybenzotriazol, DMF = *N,N*-Dimethylformamid. **a**: R = iPr, **b**: R = CH<sub>2</sub>iPr, **c**: R = CH<sub>2</sub>Ph, **d**: R = Me, **5a**: R = iPr, R' = O*t*Bu, **b**: R = CH<sub>2</sub>iPr, R' = O*t*Bu, **c**: R = CH<sub>2</sub>Ph, R' = O*t*Bu, **d**: R = iPr, R' = Me.

delt sich dabei um kristalline Substanzen, die bei Raumtemperatur haltbar sowie chemisch und konfigurativer stabil sind. Die ungewöhnliche Stabilität dieser Substanzen führen wir auf deren oligomere Struktur<sup>[7]</sup> zurück, in der die Acidität des  $\alpha$ -H-Atoms durch intramolekulare Halbaminalbildung und intermolekulare Halbacetalbildung herabgesetzt ist. So zeigen die komplexen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren dieser Verbindungen nur ein schwaches (<0,1 H) Signal im Bereich von Aldehydprotonen. Die Konfiguration des Chiralitätszentrums am  $\alpha$ -C-Atom bleibt auch unter Bedingungen der Wittig-Reaktion mit stabilisierten Phosphorylidien erhalten. Dazu wurden die Aminoaldehyde **4** mit einem zweifachen Überschuß an Phosphorylid in siedendem Acetonitril umgesetzt. Die dabei anfallende Wittig-Produkte **5** mit *E*-Konfiguration der Doppelbindung konnten in 75–80 % Ausbeute isoliert werden und zeigten jeweils einen einfachen Signalsatz im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.