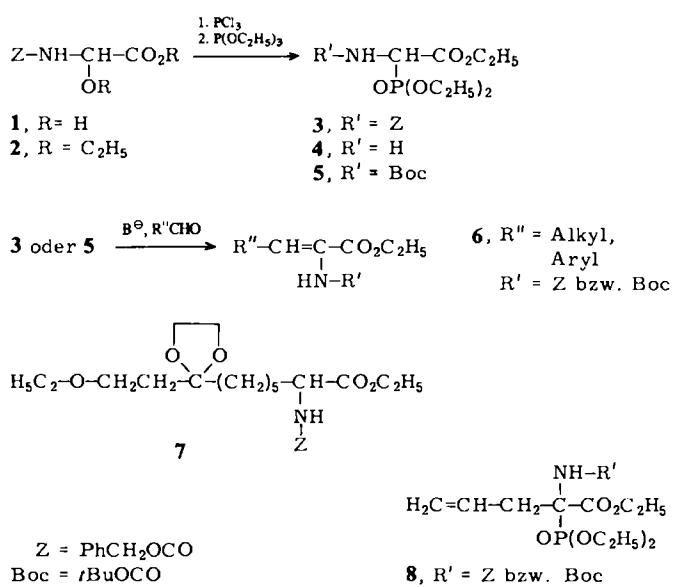


oder *tert*-Butoxycarbonylaminosäureester ergibt und im Gegensatz zu fast allen anderen Synthesen eine saure Hydrolyse vermeidet.



Schema 1.

Das α -Hydroxyglycin **1** – leicht zugänglich aus Glyoxylsäurehydrat und Carbaminsäurebenzylester^[4] – wurde mit Ethanol/Schwefelsäure zum α -Ethoxyglycin-ethylester **2** umgesetzt. Sukzessive Reaktion mit PCl_3 und Triethylphosphit führte zum 2-Benzoyloxycarbonylamino-2-diethoxyphosphoryl-essigsäure-ethylester **3** (Ausbeute 80%). Durch katalytische Hydrogenolyse der Schutzgruppe und Acylierung sind *N*-Acyl-2-(diethoxyphosphoryl)-glycinester mit verschiedenen *N*-Schutzgruppen zugänglich.

Der Phosphorylester **3** lässt sich mit NaH in Tetrahydrofuran (THF) metallieren und mit aromatischen Aldehyden bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten zu *N*-Benzylloxycarbonyl-dehydroaminosäureestern **6a–6d** (Tabelle 1) umsetzen. Eine sterische Hinderung der Kondensation durch einen *o*-Substituenten ist nicht erkennbar. Für den Aufbau aliphatischer Dehydroaminosäureester ist die Metallierung von **3** mit Lithiumdiisopropylamid und die Kondensation mit aliphatischen Aldehyden bei -70°C vorzuziehen. Analog sind aus dem Phosphorylester **5** aromatische und aliphatische *N*-*tert*-Butoxycarbonyl-dehydroaminosäureester zugänglich. Die Kondensationsprodukte entstehen als *E/Z*-Gemische und können in die (*Z*)-Olefine umgelagert werden.

Tabelle 1. Synthese der Dehydroaminosäureester **6**. Methode A: NaH in THF, Raumtemperatur; Methode B: Lithiumdiisopropylamid in THF, -60°C .

R''	R'	Methode	Ausb. [%]
6a	C_6H_5	Boc	A 73
6b	C_6H_5	Z	A 81
6c	$2-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	Z	A 82
6d	$2-\text{CH}_3\text{O}-\text{S}-\text{Z}-\text{C}_6\text{H}_4$	Z	A 85
6e	$n-\text{C}_3\text{H}_7$	Z	B 80
6f	$i-\text{C}_3\text{H}_7$	Z	B 80

Die Dehydroaminosäureester **6** können katalytisch quantitativ zu den entsprechenden Aminosäureestern hydriert werden. Infolge der sehr milden Bedingungen lassen sich auf diesem Weg Aminosäuren mit säurelabilen Funk-

tionen wie z. B. **7** (Ausbeute aus dem entsprechenden Aldehyd: 62%) synthetisieren. Die metallierten Phosphorylester **3** und **5** können auch ohne Schwierigkeiten, z. B. zu **8**, *C*-alkyliert werden.

Eingegangen am 3. Februar 1982 [Z 187]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1682–1689

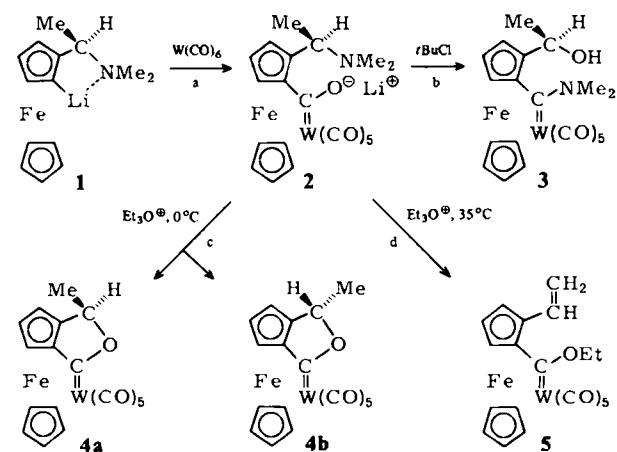
- [1] R. W. Ratcliffe, B. G. Christensen, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4645.
- [2] J. C. Scopes, A. F. Kluge, J. A. Edwards, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 376.
- [3] J. Rachón, U. Schöllkopf, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1693.
- [4] U. Zoller, D. Ben-Ishai, *Tetrahedron* 31 (1975) 863.

Chirale zweikernige Carbenkomplexe aus (*R,R*)-1-(1-Dimethylaminoethyl)-2-lithioferrocen und Hexacarbonylferrrocen**

Von Rudolf Herrmann und Ivar Ugi*

Professor Hermann Stetter zum 65. Geburtstag gewidmet

Aus (*R,R*)-1-(1-Dimethylaminoethyl)-2-lithioferrocen **1**^[6] und Hexacarbonylferrrocen entstehen die chiralen zweikernigen Carbenkomplexe **3**, **4a**, **4b** und **5**, deren relative Ausbeute von den Reaktionsbedingungen und Zusätzen abhängt (Schema 1). Bemerkenswert an diesen Umsetzungen ist, daß der Reaktionspartner **1** des Carbonylmetsalls beide Funktionen enthält, die zur Bildung eines Carbenkomplexes erforderlich sind^[1].



Schema 1. a: Et_3O^+ , 0°C ; b: Ausbeute ca. 25%; c: $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_3\text{OEt}_2$ oder FSO_2Me , 20 h, Ausbeute ca. 15% Diastereomerengemisch **4a**/**4b** (81:19); d: analog c, jedoch Erwärmen unter Rückfluß, Ausbeute ca. 10% **4a**/**4b** neben 4% **5**.

Das Produkt **3** bildet sich aus **2** in Gegenwart von Protonendonoren wie *tert*-Butylchlorid. Für diese Reaktion erscheint ein ungewöhnlicher Mechanismus plausibel, dessen Schlüsselschritt der Platzwechsel einer Hydroxygruppe und einer Dimethylaminogruppe über eine Carbinkomplex-Zwischenstufe ist; hierbei fungiert die Me_2N -Gruppe, die normalerweise keine nucleofugen Eigenschaften hat, als Austrittsgruppe eines alkylierenden Systems.

Die Bildung der diastereoisomeren furanoiden Carbenkomplexe **4a** und **4b** (81:19, NMR) erfolgt bevorzugt bei

[*] Prof. Dr. I. Ugi, Dr. R. Herrmann

Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

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

0 °C in Gegenwart starker Alkylierungsmittel wie Triethyloxonium-tetrafluoroborat, während bei 35 °C ebenso **5** entsteht. Die Reaktion **2** → **4b** ist unseres Wissens bisher die einzige Ausnahme vom gewöhnlichen retentiven Verlauf nucleophiler Substitutionen an α-Ferrocenylalkylverbindungen^[11].

Alle Reaktionsprodukte wurden isoliert und durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten (MS, IR, NMR) identifiziert. Das ¹³C-NMR-Signal des „Carbenkohlenstoffatoms“ von **3** hat den vergleichsweise niedrigen δ-Wert 213.36. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstante $J_{183\text{W}-13\text{C}} = 126.4$ Hz der Carboalkohlenstoffatome von **4** sowie auch der anderen Produkte werden in Bereichen gefunden, die für Carbenkomplexe typisch sind^[11].

Eingegangen am 1. Oktober 1981,
in geänderter Fassung am 10. Juli 1982 [Z 193]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1630–1642

- [1] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 86 (1974) 651.
[6] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5389; L. F. Batelle, R. Bau, G. W. Gokel, R. T. Oyakawa, I. Ugi, *ibid.* 95 (1973) 482.
[11] G. Gokel, D. Marquarding, I. Ugi, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 3052.

Neue ringspannungsaktivierte Synthesebausteine: Allgemeiner Zugang zu 2-Chlor-2-cyclopropylidenacetaten**

Von Thomas Liese, Gisela Splettstößer und
Armin de Meijere*

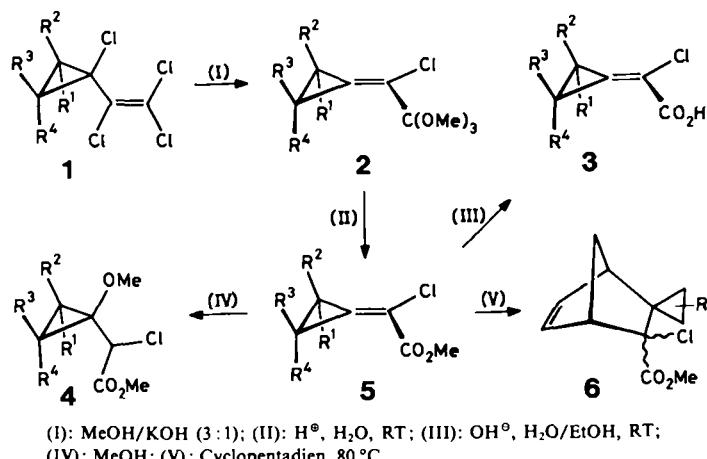
Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Planung organischer Synthesen findet der Cyclopropanring zunehmende Beachtung als funktionelle und/oder reaktivitätssteigernde Gruppe^[1]. Besondere Vielseitigkeit versprechen auch die Ester **5**, für die wir jetzt eine bequeme allgemeine Synthese fanden.

Die aus Olefinen und Tetrachlorcyclopropen leicht zugänglichen 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane **1**^[2,3] bilden beim Erhitzen mit Kaliumhydroxid und Methanol in guten Ausbeuten (siehe Tabelle 1) die Orthoester **2**, die säurekatalysiert glatt und quantitativ zu den 2-Chlor-2-cyclopropylidenacetaten **5** hydrolysierten.

Der erste Schritt der überraschenden Umwandlung **1** → **5** ist offenbar eine nucleophile Substitution unter Allylumlagerung (S_N2' -Reaktion) zu einer Zwischenstufe, die durch Methanolat-Ionen sukzessiv zu **2** substituiert wird. Orthoester **2** und Ester **5** lassen sich durch Kugelrohrdestillation reinigen; durch alkalische Verseifung sind aus **5** die Carbonsäuren **3** zugänglich (z. B. **1a** → **3a**, 74%, ohne Isolierung von **5a**).

Die Cyclopropylidenessigsäureester **5** sind vielfältig verwendbare, ringspannungsaktivierte Acrylsäureester. Vor allem die unsubstituierte Verbindung **5g**, ein chloriertes cyclisches Analogon des Seneciosäureesters, zeigt ihre hervorragende Reaktionsfähigkeit in Cycloadditionen und als Michael-Acceptor^[4]. Beim Erhitzen bildet sie unter [2+2]-Cyclodimerisierung den Dichlordiisopropenylidene-2,2-octandicarbonsäureester, mit 1,3-Dienen Diels-Alder-Addukte (z. B.



(I): MeOH/KOH (3:1); (II): H^+ , H_2O , RT; (III): OH^- , $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$, RT;
(IV): MeOH; (V): Cyclopentadien, 80 °C.

Tabelle I. Orthoester **2** und Ester **5** aus Cyclopropanen **1**.

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	t [h]	Ausb. [%]	
					2	5
a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	8	65	87
b	H	—(CH ₂) ₄ —	H	8	24 [a]	94
c	CH ₃	H	H	6	51	98
d	CH ₃	H	CH ₃	6	59	92
e	C ₂ H ₅	H	H	4	55	95
f	CH ₃	H	H	4	49	95
g	H	H	H	4	60	94

[a] Nach gaschromatographischer Isolierung.

mit Cyclopentadien **6g**, 91%) und mit Methanol schon bei Raumtemperatur das Michael-Addukt **4g**.

Eingegangen am 22. Februar 1982 [Z 185 a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1715–1721

- [1] Vgl. A. de Meijere, *Angew. Chem.* 91 (1979) 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 809, zit. Lit.
[2] W. Weber, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 92 (1980) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 138.
[3] Th. Liese, W. Weber, G. Splettstößer, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 1982, im Druck.
[4] Vgl. D. Spitzner, A. Engler, Th. Liese, G. Splettstößer, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 94 (1982) 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982), Nr. 10

Reaktivität durch Ringspannung: Spirocyclopropylanellierte tricyclische Gerüste durch Eintopf-Dreistufenreaktion**

Von Dietrich Spitzner*, Anita Engler, Thomas Liese,
Gisela Splettstößer und Armin de Meijere*

Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

Der modifizierte Acrylsäureester 2-Chlor-2-cyclopropylidenessigsäuremethylester **3**^[1] verdankt seine erhöhte Reaktivität in Cycloadditionen und gegenüber Nucleophilen^[11] den elektronischen Auswirkungen der Ringspannung.

[*] Dr. D. Spitzner, A. Engler
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Hohenheim
Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70

Prof. Dr. A. de Meijere, T. Liese, G. Splettstößer
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Schering AG und der Hoechst AG unterstützt.

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, T. Liese, G. Splettstößer
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der
Hoechst AG unterstützt.