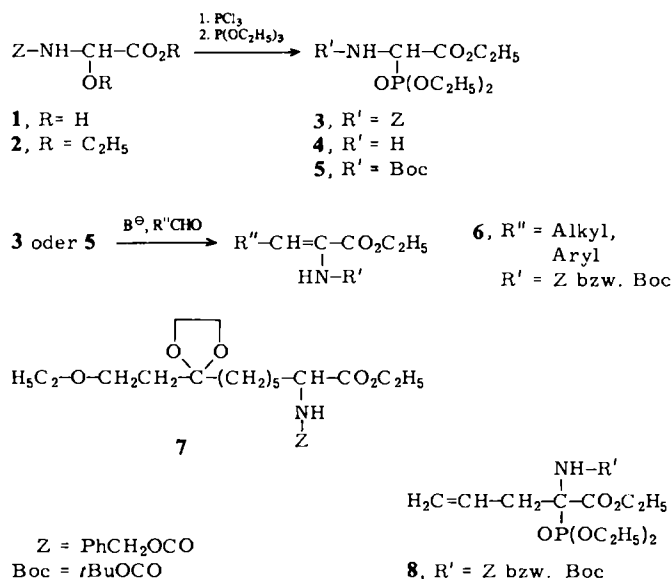


oder *tert*-Butoxycarbonylaminoester ergibt und im Gegensatz zu fast allen anderen Synthesen eine saure Hydrolyse vermeidet.



Schema 1.

Das  $\alpha$ -Hydroxyglycin 1 – leicht zugänglich aus Glyoxylsäurehydrat und Carbaminsäurebenzylester<sup>[4]</sup> – wurde mit Ethanol/Schwefelsäure zum  $\alpha$ -Ethoxyglycin-ethylester 2 umgesetzt. Sukzessive Reaktion mit PCl<sub>3</sub> und Triethylphosphit führte zum 2-Benzoyloxycarbonylamino-2-diethoxyphosphoryl-essigsäure-ethylester 3 (Ausbeute 80%). Durch katalytische Hydrogenolyse der Schutzgruppe und Acylierung sind *N*-Acy-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*-Benzoyloxycarbonyl-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 <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                         | Boc | A       | 73        |
| 6b | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                         | Z   | A       | 81        |
| 6c | 2-CH <sub>3</sub> O–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>     | Z   | A       | 82        |
| 6d | 2-CH <sub>3</sub> O–5-Z-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | Z   | A       | 85        |
| 6e | <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | Z   | B       | 80        |
| 6f | <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | 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

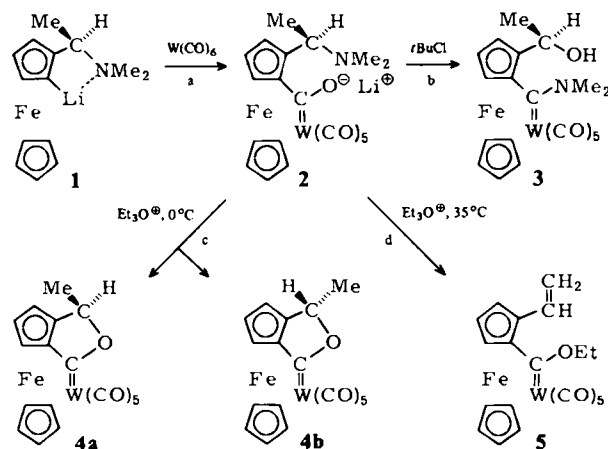
- [1] R. W. Ratcliffe, B. G. Christensen, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4645.  
[2] J. C. Scopes, A. F. Kluge, J. A. Edwards, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 376.  
[3] J. Rachón, U. Schöllkopf, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1693.  
[4] U. Zoller, D. Ben-Ishai, *Tetrahedron* 31 (1975) 863.

## Chirale zweikernige Carbenkomplexe aus (*R,R*)-1-(1-Dimethylaminoethyl)-2-lithioferrocen und Hexacarbonylwolfram\*\*

Von Rudolf Herrmann und Ivar Ugi\*

Professor Hermann Stetter zum 65. Geburtstag gewidmet

Aus (*R,R*)-1-(1-Dimethylaminoethyl)-2-lithioferrocen 1<sup>[6]</sup> und Hexacarbonylwolfram 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 Carbonylmotivs beide Funktionen enthält, die zur Bildung eines Carbenkomplexes erforderlich sind<sup>[1]</sup>.



Schema 1. a: Et<sub>3</sub>O, 0 °C; b: Ausbeute ca. 25% 3; c: Et<sub>3</sub>O[BF<sub>4</sub>] oder FSO<sub>3</sub>Me, 20 h, Ausbeute ca. 15% Diastereomergemisch 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<sub>2</sub>N-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<sup>[11]</sup>.

Alle Reaktionsprodukte wurden isoliert und durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten (MS, IR, NMR) identifiziert. Das <sup>13</sup>C-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 Carbonsylkohlenstoffatome von **4** sowie auch der anderen Produkte werden in Bereichen gefunden, die für Carbenkomplexe typisch sind<sup>[11]</sup>.

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-cyclopropyldenacetaten\*\*

Von *Thomas Liese, Gisela Splettstößer und  
Armin de Meijere\**

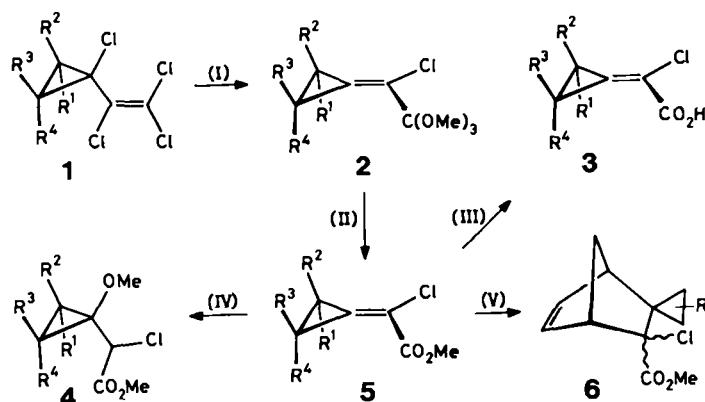
Professor Klaus Weissmehl zum 60. Geburtstag gewidmet

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

Die aus Olefinen und Tetrachlorcyclopropan leicht zugänglichen 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane **1**<sup>[2,3]</sup> 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-cyclopropyldenacetaten **5** hydrolysieren.

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

Die Cyclopropyldenessigsäureester **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<sup>[4]</sup>. Beim Erhitzen bildet sie unter [2+2]-Cyclodimerisierung den Dichlordispiro[2.0.2]octandicarbonsäureester, mit 1,3-Dienen Diels-Alder-Addukte (z. B.



(I): MeOH/KOH (3:1); (II): H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O, RT; (III): OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O/EtOH, RT;  
(IV): MeOH; (V): Cyclopentadien, 80 °C.

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

|          | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup>                     | R <sup>3</sup>  | R <sup>4</sup>  | t [h] | Ausb. [%]<br><b>2</b> | <b>5</b> |
|----------|-------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------|-------|-----------------------|----------|
| <b>a</b> | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | 8     | 65                    | 87       |
| <b>b</b> | H                             | —(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> — | H               | H               | 8     | 24 [a]                | 94       |
| <b>c</b> | CH <sub>3</sub>               | H                                  | H               | CH <sub>3</sub> | 6     | 51                    | 98       |
| <b>d</b> | CH <sub>3</sub>               | H                                  | CH <sub>3</sub> | H               | 6     | 59                    | 92       |
| <b>e</b> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H                                  | H               | H               | 4     | 55                    | 95       |
| <b>f</b> | CH <sub>3</sub>               | H                                  | H               | H               | 4     | 49                    | 95       |
| <b>g</b> | H                             | 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 Weissmehl zum 60. Geburtstag gewidmet

Der modifizierte Acrylsäureester 2-Chlor-2-cyclopropyldenessigsäuremethylester **3**<sup>[1]</sup> verdankt seine erhöhte Reaktivität in Cycloadditionen und gegenüber Nucleophilen<sup>[1]</sup> 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.