

2: Der Ag-Komplex 2 (gelbe Kristalle) wurde analog zu 1 erhalten (Ausbeute: 70%). - $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = 0.84$ (d, 27H, $^3\text{J}(\text{PH}) = 6.0$ Hz; Me), 7.1, 7.2, 7.9 (je m, 15H; C_6H_5). - $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = 15.7$ (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 5.3$ Hz; Me), 126.8, 127.1, 136.9 (je s, C_6H_5). - $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 85proz. H_3PO_4 ext.): $\delta = -48.2$ (br. s). - $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = -21.5$ (m). Silber-Phosphor- und Silber-Silicium-Kopplungen wurden nicht aufgelöst.

Eingegangen am 28. April 1988 [Z 2726]

- [1] H. Hope, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 936.
- [2] A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 208.
- [3] J. A. J. Jarvis, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 999.
- [4] Z. B.: I. Fleming, T. W. Newton, F. Roessler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1981, 2527; H.-M. Chen, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* 316 (1986) 255, zit. Lit.
- [5] B. J. Aylett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 25 (1982) 1.
- [6] H. Marsmann in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.): *NMR 17. Basic Principles and Progress*, Springer, Berlin 1981.
- [7] 1: monoklin, *Cc* (Nr. 9), $Z=4$; $a=17.211(4)$, $b=9.686(2)$, $c=19.298(6)$ Å, $\beta=105.31(2)^\circ$, $V=3102.8$ Å 3 ; $\rho_{\text{er}}=1.180$ g cm $^{-3}$, $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda=0.71069$ Å, $\mu=9.08$ cm $^{-1}$), 5454 unabhängige Reflexe; 4107 Reflexe ($I > 3.0\sigma(I)$) wurden zur Lösung (Direkte Methoden) und zur Verfeinerung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate, Vollmatrix) der Struktur von 1 verwendet; $R(R_w)=0.0518$ (0.0599). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53355, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* 105 (1972) 2628.

Erster direkter Nachweis einer Nitrilimin-Diazo-Isomerisierung und Synthese relativ stabiler *N*-silylierter Nitrilimine**

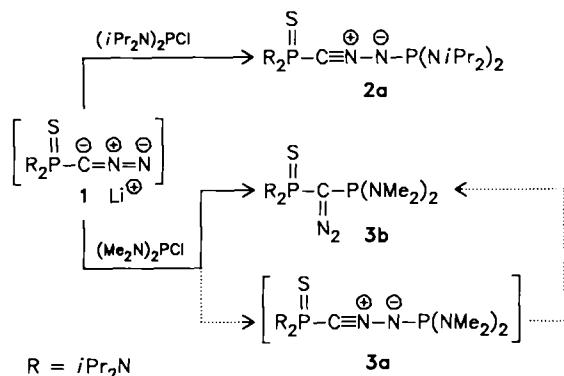
Von Michel Granier, Antoine Baceiredo und
Guy Bertrand*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Die erstmals von *Huisgen et al.*^[1] erzeugten Nitrilimin-Intermediate haben breite Anwendung in der organischen Synthese gefunden. Durch Matrix-Spektroskopie konnte gezeigt werden, daß diese 1,3-Dipole je nach Substitutionsmuster sich zu Carbodiimiden oder Azinen umlagern^[2], zu Nitrilen und Nitrenen fragmentieren^[2a] oder intramolekular cyclisieren^[3]. In den sechziger Jahren wurde über die mögliche Existenz eines Diazomethan-Nitrilimin-Gleichgewichts berichtet^[4]; diese Vermutung wurde später aber sehr kontrovers diskutiert^[5]. Auch die Thermolyseprodukte potentieller Nitrilimin-Vorstufen versuchte man über Nitrilimin-Diazo-Umlagerungen zu erklären^[6], doch konnten keine Nitrilimine nachgewiesen werden, und auch die gebildeten Diazo-Derivate erwiesen sich – mit einer Ausnahme^[6a] – unter den Versuchsbedingungen als instabil. Wir berichten im folgenden über die Synthese relativ stabiler *N*-silylierter Nitrilimine (7a, 8a) sowie über einige Beispiele für Nitrilimin-Diazo-Isomerisierungen.

[*] Dr. G. Bertrand, M. Granier, Dr. A. Baceiredo
Laboratoire des Organométalliques, U.A. 477
Université Paul Sabatier
118, route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cédex (Frankreich)

[**] Wir danken Dr. I. Tkatchenko, Dr. Y. Dartiguenave und Dr. M. Dartiguenave (Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Toulouse), die uns Arbeitsmöglichkeiten einräumten, nachdem das Chemiegebäude der Universität Paul Sabatier am 25. März 1987 zerstört worden war. Bei unserer früheren Arbeit über Nitriloxide (G. Sicard, A. Baceiredo, G. Crocco, G. Bertrand, *Angew. Chem. 100* (1988) 289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 301) ist ein wichtiges Literaturzitat nachzutragen: H. Dahn, B. Favre, J.-P. Leresche, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 457.



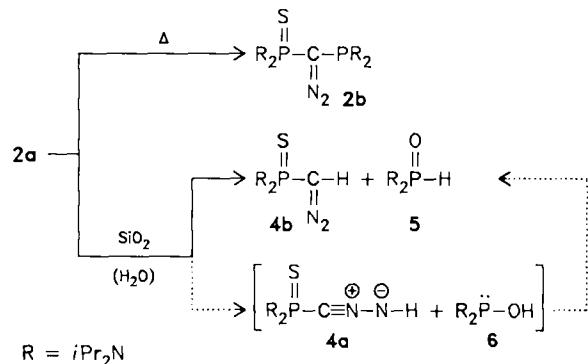
Durch Umsetzung des Lithiumsalzes 1 von Diazomethylthiophosphonsäure-bis(diisopropylamid) mit Chlorbis(diisopropyl)phosphoran ist es uns kürzlich gelungen, das erste stabile Nitrilimin 2a ($\text{Fp} = 100^\circ\text{C}$)^[7] herzustellen. Führt man denselben Versuch mit Chlorbis(dimethylamino)phosphoran durch, so erhält man stattdessen das Diazo-Derivat 3b in 87% Ausbeute. Alle Bemühungen, das mögliche intermediäre Nitrilimin 3a abzufangen, waren – selbst bei -78°C – vergeblich (Tabelle 1).

Tabelle 1. $^{31}\text{P-NMR}$ - und IR-Daten von Nitriliminen (Serie a) und Diazomethanen (Serie b).

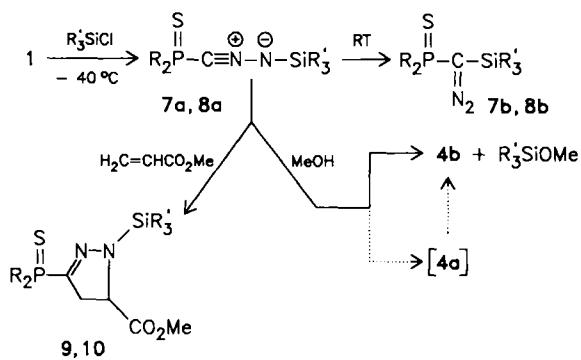
	$^{31}\text{P-NMR}$ δ (J [Hz])	IR $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$]
2a	35.4, 99.9 (5.25)	2040 (br. s)
2b	74.5, 72.8 (140.10)	2028
3b	63.4, 106.0 (104.94)	2035
4b	57.6	2080
7a	32.5	2010 (br. s)
7b	65.8	2050
8a	31.1	2120 (br. s)
8b	59.5	2100

Diese Ergebnisse könnten darauf hinweisen, daß das Chlorphosphoran je nach sterischer Hinderung der Substituenten den Kohlenstoff oder den Stickstoff der Diazomethylgruppe angreift. Erhitzt man dagegen eine Chloroform-Lösung des Nitrilimins 2a 6 h auf 55°C , so erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute das Phosphino(thiophosphinoyl)diazomethan 2b. Filtration von 2a über Silicagel ergibt Diazomethylthiophosphorsäure-bis(diisopropylamid) 4b (82% Ausbeute) und das schwefelfreie Produkt 5 (89% Ausbeute), obwohl 2a nicht besonders hydrolyseempfindlich ist. Als Erklärung dieses Verhaltens postulieren wir eine Hydrolyse der Phosphor-Stickstoff-Bindung von 2a, die zunächst zum Nitrilimin 4a und zum Hydroxyphosphoran 6 führt. Diese Produkte isomerisieren anschließend zu 4b und 5.

Wie schon *Bock et al.*^[8] und *Wentrup et al.*^[2c] berichteten, lassen sich die meisten intramolekularen Isomerisierungen durch Substitution mit *N*-Silylgruppen vermeiden. Aus



diesem Grund haben wir die Umsetzung des Lithiumsalzes **1** mit Chlortrimethylsilan und Chlortriphenylsilan untersucht^[9]. Nach Aufarbeitung wurden die Diazo-Derivate **7b** (90% Ausbeute) bzw. **8b** (82% Ausbeute) isoliert. Durch spektroskopische Untersuchungen ließen sich jedoch bei -40°C die *N*-silylierten Nitrilimine **7a** und **8a** charakterisieren. Im Vergleich zu den spektroskopischen Daten der Diazo-Derivate (**2b**, **3b**, **4b**, **7b**, **8b**) zeigen die Nitrilimine (**2a**, **7a**, **8a**) eine Hochfeldverschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum und extrem breite IR-Absorptionsbanden (siehe Tabelle 1). Während **7a** nur in Lösung unter 0°C stabil ist, lässt sich **8a** auch noch nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur nachweisen. Die Nitrilimine **7a** bzw. **8a** reagieren mit Methylacrylat in guten Ausbeuten zu den [2+3]-Addukten **9** bzw. **10**^[10,11]. Mit Methanol erhält man die Diazoverbindung **4b** in 92% Ausbeute, sowie quantitative Mengen an Methoxytrimethyl- bzw. Methoxytriphenylsilan. Diese letzte Reaktion verläuft analog der Umsetzung bei der Filtration von **2a** über Silicagel, bei der vermutlich zunächst das Nitrilimin **4a** gebildet wird.



7, 9: R = *i*Pr₂N, R' = Me
8, 10: R = *i*Pr₂N, R' = Ph

Diese Ergebnisse legen nahe, daß – entgegen der allgemein anerkannten Meinung – bei einem elektrophilen Angriff von Diazo-Lithiumsalzen wie **1** Nitrilimine (Serie **a**) als Produkte der kinetisch kontrollierten Reaktion gebildet werden, während die isomeren Diazo-Derivate (Serie **b**) die Produkte der thermodynamisch kontrollierten Reaktion sind. Die Stabilität der Nitrilimine hängt stark von der sterischen Hinderung der Substituenten am Stickstoff ab.

Ein eingegangen am 29. April 1988 [Z 2733]

- [1] a) R. Huisgen, M. Seidel, J. Sauer, J. W. McFarland, G. Wallbillich, *J. Org. Chem.* 24 (1959) 892; b) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich, K. Knupfer, *Tetrahedron* 17 (1962) 3.
- [2] a) H. Toubro, A. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2093; b) H. Meier, W. Heinzemann, H. Heimgartner, *Chimia* 34 (1980) 504, 506; c) C. Wentrup, S. Fischer, A. Maquestiau, R. Flamman, *Angew. Chem.* 97 (1985) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 56; d) S. Fischer, C. Wentrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 502.
- [3] Siehe z. B.: a) L. Garanti, A. Vigevani, G. Zecchi, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1527; b) L. Garanti, A. Sala, G. Zecchi, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1389; c) H. Meier, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 3035; d) G. Schmitt, B. Laude, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3727; e) C. Wentrup, A. Damerius, W. Reichen, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2037.
- [4] a) I. M. Mills, H. W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.* 50 (1954) 1270; b) J. F. Ogilvie, *J. Mol. Struct.* 3 (1969) 513.
- [5] S. Patai: *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, Wiley, New York 1978.
- [6] a) C. Wentrup, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1755; b) R. Gleiter, W. Rettig, C. Wentrup, *ibid.* 57 (1974) 2111; c) A. Padwa, T. Caruso, S. Nahm, A. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2865.
- [7] G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2663.

- [8] H. Bock, R. Dammel, S. Fisher, C. Wentrup, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 617.

[9] *Arbeitsvorschrift*: Zu einer Lösung von 0.81 g (2.6 mmol) Diazomethylthiophosphonsäure-bis(diisopropylamid) in 30 mL THF wird bei -78°C die stöchiometrische Menge einer Lösung von BuLi in Hexan getropft. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei -78°C gerührt und anschließend mit einer Lösung von 2.6 mmol Chlorphosphoran oder Chlor-silan in 20 mL THF versetzt. Zum Nachweis der Nitrilimine (Serie **a**) wird die Reaktion NMR- und IR-spektroskopisch verfolgt. Dann wird die Lösung auf Raumtemperatur aufgewärmt und weitere 6 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und anschließender Umkristallisation des gelben Rückstands werden die Diazoverbindungen (Serie **b**) analytisch rein erhalten.

- [10] Beim Versuch, Verbindung **9** durch Säulenchromatographie zu reinigen (Silicagel, Hexan/Ether = 1/1), wurde das desilylierte Produkt isoliert [11].

[11] Ausgewählte spektroskopische Daten: **9**: ^{31}P -NMR: δ = 55.0; ^{29}Si -NMR: δ = 17.97. – Des(trimethylsilyl)-**9**: 74% Ausbeute; ^{31}P -NMR: δ = 53.3; ^{13}C -NMR: δ = 41.25 (d, J (PC) = 24.9 Hz, CH₂), 52.7 (s, OMe), 59.7 (d, J (PC) = 4.5 Hz, CHCO₂Me), 152.5 (d, J (PC) = 144.9 Hz, C=N), 173.6 (s, CO); ^1H -NMR: δ = 3.29 (dd, J (HH) = 11.8, 17.8 Hz, 1 H, CH₂), 3.56 (dd, J (HH) = 4.0, 17.8 Hz, 1 H, CH₂), 3.71 (s, 3 H, OMe), 4.23 (dd, J (HH) = 4.0, 11.8 Hz, 1 H, CHCO₂Me), 6.67 (s, 1 H, NH). – **10**: 89% Ausbeute; ^{31}P -NMR: δ = 55.8; ^{29}Si -NMR: δ = -15.44; ^{13}C -NMR: δ = 43.0 (d, J (PC) = 25.6 Hz, CH₂), 51.7 (s, OMe), 61.2 (d, J (PC) = 4.5 Hz, CHCO₂Me), 148.4 (d, J (PC) = 149.5 Hz, C=N), 173.4 (s, CO); ^1H -NMR: δ = 3.28 (s, 3 H, OMe), 3.33 (dd, J (HH) = 6.7, 17.9 Hz, 1 H, CH₂), 3.61 (dd, J (HH) = 13.5, 17.9 Hz, 1 H, CH₂), 4.41 (dd, J (HH) = 6.7, 13.5 Hz, 1 H, CHCO₂Me).

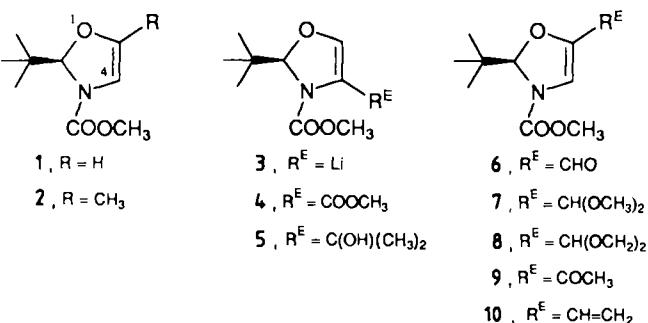
Reaktivität von (*R*)-2-*tert*-Butyldihydrooxazol-Derivaten aus Serin und Threonin – neuartige und vielseitig einsetzbare chirale Synthesebausteine

Von Dieter Seebach* und Gerhard Stucky

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Vor zwei Jahren berichteten wir über die Herstellung des (*R*)-2-*tert*-Butyl-2,3-dihydrooxazol-3-carbonsäuremethylester **1** aus (*S*)-Serin unter Verwendung einer elektrochemischen Decarboxylierung als Schlüsselschritt^[1]. Der Heterocycle **1** ist ebenso wie das aus (*S*)-Threonin erhältliche Methylderivat **2** leicht im 100g-Maßstab zugänglich^[2], so daß Reaktivität und Anwendungen von **1** und **2** als chirale Synthesebausteine bequem untersucht werden konnten. Die zum Teil überraschenden Befunde werden im folgenden in vorläufiger Form beschrieben.

An beiden C-Atomen der CC-Doppelbindung von **1** können Verknüpfungen mit elektrophilen Reagentien erreicht werden. Lithierung an C-4 erzeugt ein vinylisches nucleophiles Zentrum^[3] (siehe **3**), und Umsetzung mit Chlorkohlensäuremethylester oder Aceton liefert die Produkte **4** bzw. **5**. Die direkte Formylierung nach *Vilsmeier* und die Acetylierung nach *Friedel-Crafts* finden dagegen an C-5 statt (siehe die Produkte **6**–**10**). Die Hydrierung der



[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. G. Stucky
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)