

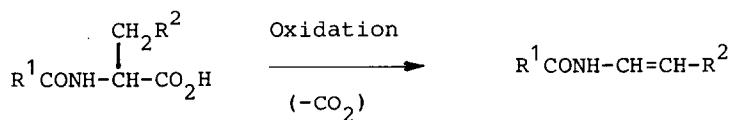
ÜBERFÜHRUNG VON N-ACYLAMINOSÄUREN IN ENAMINE
DURCH BECKMANN-FRAGMENTIERUNG VON α -ACYLAMINOKETOXIMEN¹

Ursula Redeker, Norbert Engel und Wolfgang Steglich*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn, Bundesrepublik Deutschland

Abstract: A three-step sequence is described which permits conversion of N-acylamino acids and N-acylpeptides into the corresponding enamides.

In einigen peptidartigen Naturstoffen wie Frangulanin², Periphyllin³ und Tetraacetylclionamid⁴ kommen Enamid-Einheiten vor, die man sich durch oxidative Decarboxylierung der entsprechenden Aminosäuren entstanden denken kann:



Uns erschien es wünschenswert, ein Verfahren zu entwickeln, das diese Umwandlung unter milden Bedingungen ermöglicht und auch auf Peptide übertragbar ist⁵.

Nach einer Variante der Dakin-West Reaktion können Aminosäuren und N-Acylpeptide mit Acetanhydrid/4-Dimethylaminopyridin bereits bei Raumtemperatur in α -Acylaminoketone 1 überführt werden⁶. Behandelt man die entsprechenden Oxime 2 bei -10°C in Acetonitril 2 h mit Tosylchlorid(Picrylchlorid)/Triethylamin⁷ und läßt anschließend noch einige Zeit bei 20°C stehen, so tritt Beckmann-Fragmentierung⁸ zu Enamiden 4 und Acetonitril ein. Dabei lagert sich das primär entstehende Acylimin 3 in das Gemisch der stereoisomeren Enamide um, in dem meist die E-Form überwiegt.

Wie Tabelle 1 lehrt, können auf diesem Wege sowohl einfache Aminosäuren als auch N-Acylpeptide in Enamide überführt werden. Die angegebenen Ausbeuten sind nicht optimiert.

Obwohl ausführliche Untersuchungen zur Beckmann-Fragmentierung von Ketoximen mit elektronenliefernden Substituenten in α -Stellung vorliegen^{8,9}, wurde diese Reaktion bisher kaum auf α -Acylaminoketoxime angewandt. In dem von Grob und Mitarb.⁸ untersuchten Fall des syn- α -Benzoylaminoacetophenonoxim-tosylats trat überwiegend normale Beckmann-Umlagerung zum Hippurylanilid ein.

