

Tabelle 1. *N*-Acetyl- **2** und *N,N*-Diacetyl-dehydro- $\alpha$ -aminosäureester **3** aus 2-Azidocarbonsäureestern **1**. Solv. = Solventien. A: in Ac<sub>2</sub>O, B: in Ac<sub>2</sub>O/AcOH (3/7), C: in Ac<sub>2</sub>O/AcOH (2/3)/HCl, D: in Ac<sub>2</sub>O/AcOH (1/1), E: in Ac<sub>2</sub>O/AcOH (1/4)/HCl.

|   | R  | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | Solv. | Ausb. [%] |   |    | Solv. | 2  |
|---|----|----------------|----------------|-------|-----------|---|----|-------|----|
|   |    |                |                |       | 2         | + | 3  |       |    |
| a | H  | H              | Me             | A     | 39        | + | 40 | B     | 71 |
| b | H  | <i>n</i> -Pr   | Me             | A     | 20        | + | 75 | C     | 91 |
| c | H  | Ph             | Et             | D     | 33        | + | 57 | E     | 90 |
| d | Me | Me             | Me             | A     |           |   | 93 | C     | 90 |
| e | H  | PhS            | Me             |       |           |   |    | C     | 77 |

*Z/E*-Isomerengemische von **2**, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> ≠ H, lassen sich mit Chlorwasserstoff in Ether<sup>[1]</sup> quantitativ in die für die enantioselektive Hydrierung<sup>[2]</sup> geeigneten *Z*-Isomere umwandeln. Ebenfalls ohne Schwierigkeiten und mit hohen Ausbeuten verläuft die alkalische Verseifung von **2** zu *N*-Acetyl-dehydroaminosäuren<sup>[4]</sup>.

Eingegangen am 11. November 1981 [Z 20]

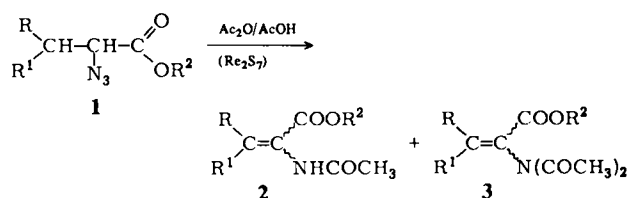
## Eine einfache, allgemein anwendbare Synthese von *N*-Acetyl-dehydro- $\alpha$ -aminosäuren\*\*

Von Franz Effenberger\* und Thomas Beißwenger

Für die Synthese von  $\alpha$ -Aminosäuren werden Dehydroaminosäuren als Edukte benutzt. So konnte z. B. über die Addition von aciden Verbindungen wie Malonsäure-Derivaten, Indol, Imidazol und Thiolen an Dehydroaminosäuren eine Reihe von Aminosäuren hergestellt werden<sup>[1]</sup>. Besondere Bedeutung hat die enantioselektive Hydrierung von *N*-Acyl-dehydroaminosäuren bzw. -aminosäureestern in Gegenwart von optisch aktiven Metallkomplex-Katalysatoren, die mit sehr hoher optischer Ausbeute *N*-Acylaminosäuren bzw. -aminosäureester ergibt<sup>[2]</sup>.

Die bisher bekannten Synthesen von Dehydroaminosäuren sind entweder aufwendig, nicht allgemein anwendbar oder basieren auf Aminosäuren als Ausgangsverbindungen<sup>[1]</sup>. Bei der durch Alkoholat katalysierten Herstellung von Brenztraubensäureester aus 2-Azidopropionsäureester wurde kürzlich der postulierte intermediäre 2-Iminopropionsäureethylester durch vorsichtige Acetylierung als *N*-Acetyl-dehydroalaninethylester abgefangen<sup>[3]</sup>.

Wir haben jetzt aus 2-Azidocarbonsäureestern **1** durch Erwärmen in Acetanhydrid oder Acetanhydrid/Essigsäure in Gegenwart katalytischer Mengen Rheniumheptasulfid die *N*-Acetyl- **2** und/oder *N,N*-Diacetyl-dehydro- $\alpha$ -aminosäureester **3** erhalten (Tabelle 1). Die Azidocarbonsäureester **1** sind nahezu quantitativ aus den entsprechenden  $\alpha$ -Halogen-Derivaten in einer Phasentransfer-Reaktion mit Aliquat 336 als Katalysator zugänglich. Die ausschließliche Bildung von **2** kann durch ein kleineres Verhältnis Ac<sub>2</sub>O/AcOH, vorteilhafterweise in Gegenwart von HCl, erreicht werden. Günstiger ist die Aufarbeitung des Gemisches **2** + **3** mit Wasser (praktisch kein Ausbeuteverlust).



[\*] Prof. Dr. F. Effenberger, Th. Beißwenger  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom BMFT innerhalb eines Degussa-Förderungsvorhabens unterstützt (BCT 312).

[1] U. Schmidt, J. Häusler, E. Öhler, H. Poisel, *Progr. Chem. Org. Nat. Prod.* 37 (1979) 251, zit. Lit.

[2] V. Čaplár, G. Comisso, V. Šunjić, *Synthesis* 1981, 85; H. Brunner, *Chem. Unserer Zeit* 14 (1980) 177.

[3] P. A. Manis, M. W. Rathke, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4952.

[4] U. Schöllkopf, R. Meyer, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1469.