

2-Azetidinone: Die Reaktion von α -Silylcarbanionen mit Mesoxalsäurediethylester^{xx)}

Susanne Görtler und Hans-Harwig Otto*

Pharmazeutisches Institut, LS Pharmazeutische Chemie, Universität Freiburg, Hermann-Herder-Str. 9, D-7800 Freiburg

Eingegangen am

Die 1,4-Diaryl-2-azetidinone 1 werden bei -78 °C basenkatalysiert zu 2 silyliert. Die Titelreaktion der Anionen von 2 führt zur Bildung der dimeren Produkte 4. Die Struktur von 4 wurde mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. In Gegenwart von Chlortrimethylsilan reagiert das α -Silylcarbanion von 2 mit Mesoxalsäurediester 3 zu den 3-Methylen-2-azetidinonen 8 und 11.

2-Azetidinones: The Reaction of Diethyl Ketomalonate with α -Silylcarbanions

1,4-Diaryl-2-azetidinones 1 are base-catalysed silylated at -78 °C, forming 2. The title reaction, starting with the anion of 2, results in the formation of the dimeric products 4. The structure of 4 is elucidated by X-ray analysis. In the presence of chlorotrimethylsilane, the α -silylcarbanion of 2 reacts with diethyl ketomalonate 3 to form 3-methylene-2-azetidinones 8 resp. 11.

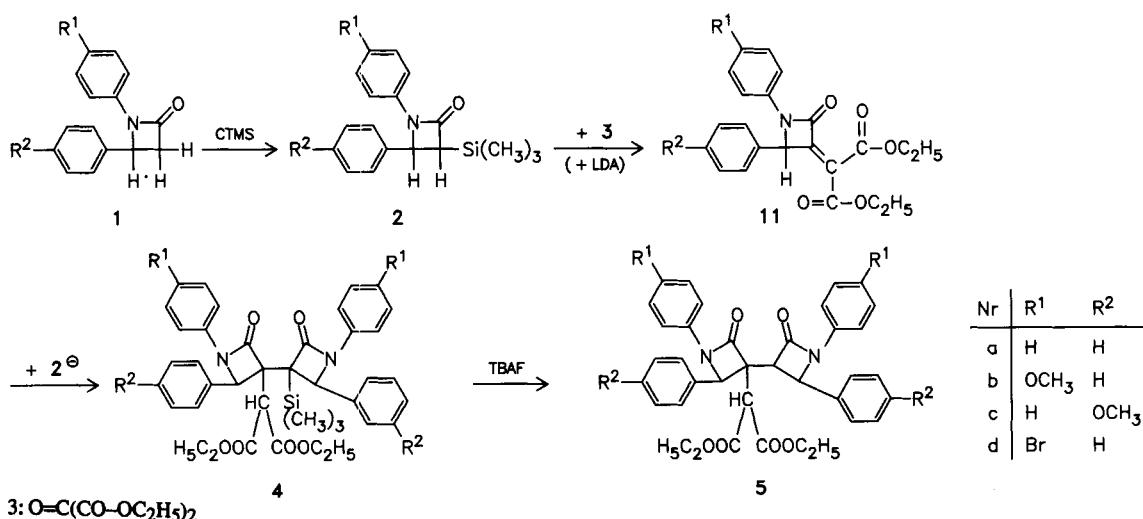
Seit dem Auffinden natürlicher Carbapeneme mit exocyclischer Doppelbindung – den Asparenomycinen¹⁾ – ist die Synthese von 3-Methylen- β -lactamen unterschiedlicher Substitution wieder angeregt worden. Die Reaktion von α -Silylcarbanionen mit Carbonylverbindungen zu Olefinen, *Peterson-Olefinition*, stellt eine schonende Methode zur Einführung von Doppelbindungen an der 3-Position von β -Lactamen dar. Bisherige Arbeiten beschreiben Umsetzungen mit Aldehyden und Ketonen²⁻⁴⁾. Ziel unserer Untersuchungen ist die Darstellung funktionalisierter Doppelbindungen, die unter mildesten Bedingungen Folgereaktionen eingehen können. Hier beschreiben wir Versuche zur Umsetzung mit Mesoxalsäureestern 3.

Die 1,4-Diaryl-2-azetidinone 1 werden durch *Reformatsky-Reaktion* dargestellt⁵⁾. Die Silylierung zu 2 erfolgt bei -78 °C mit Chlortrimethylsilan und Lithiumdiisopropylamin als Base, wobei die Stereochemie von der Reaktionszeit abhängig ist¹⁰⁾. Mit Hilfe der Kopplungskonstanten von 3-H

und 4-H ist anhand der ¹-NMR-Spektren eine stereochemische Zuordnung stets eindeutig möglich⁶⁾.

Das α -Silylcarbanion von *cis*-2 wird mit Lithiumdiisopropylamin erzeugt und anschließend mit 3 umgesetzt. Nach Aufarbeitung werden 4a-d in Ausbeuten von 60-80% erhalten. Die vergleichsweise hohen Schmelzpunkte von 4 und die spektroskopischen Daten weisen darauf hin, daß es sich bei 4 um eine dimere Struktur mit zwei intakten β -Lactamringen handelt. Die in 4 noch vorhandene Trimethylsilylgruppe läßt sich mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) leicht entfernen und man erhält 5a-d.

Aus der Kopplungskonstanten von J = 2.5 Hz in den ¹-H-NMR-Spektren von 5 kann auf die trans-Konfiguration geschlossen werden⁶⁾, die genaue Art der Verknüpfung beider



^{xx)} Herr Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Horst Böhme mit den besten Wünschen zum 80. Geburtstag gewidmet.

Tab. 1 Kristallographische und röntgenographische Daten für Diethyl 2-oxo-1,4-diphenyl-3-(3-trimethylsilyl-2-oxo-1,4-diphenyl-3-azetidinyl)-3-azetidinylmalonat (4a) #

Summenformel C₄₀H₄₂N₂O₆Si

Molmasse 674.9

Schmp. 201 °C

Raumgruppe P 1

Elementarzelleninhalt 4

Dichte D_{ber.} = 1.2474 g cm⁻³

Kristallgröße 0.3 x 0.3 x 0.3 mm

a = 10.937(2) Å

b = 11.089(1) Å

c = 30.093(6) Å

α = 92.09(0)°

β = 91.98(0)°

γ = 99.61(1)°

V = 3593.2 Å³

Meßtemperatur 20 °C

Strahlenquelle Mo-K_α

Zahl der beobachteten Reflexe 13 240

Zahl der unabhängigen Reflexe 12 593

Zahl der signifikanten Reflexe 3 877, F_{obs} > 4 σ(F_{obs})

keine Absorptionskorrektur

keine Extinktionskorrektur

R-Faktor nach Verfeinerung 0.0836

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514-Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53128, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Im übrigen s. auch Lit. 9.

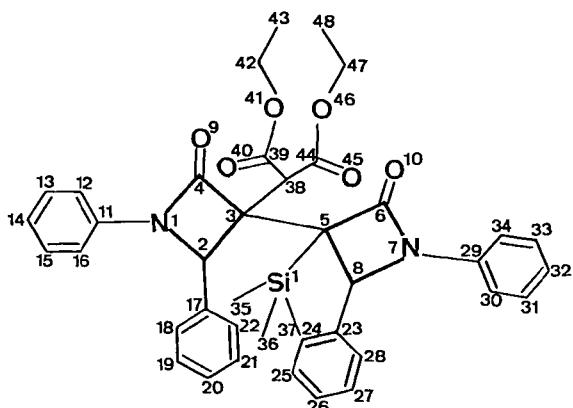


Abb. 1 Atomnumerierung von 4a

Ringe wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse von 4a geklärt. Die Daten sind in den Tab. 1-4 zusammengefaßt. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die sich nur hinsichtlich der Konformation der beiden Ethylestergruppen im Molekül unterscheiden. Aus Abb. 1 ist die Atomnumerierung zu entnehmen, Abb. 2 gibt die räumliche Struktur der beiden unabhängigen Moleküle 4a/1 und 4a/2 wieder. Die Tab. 3 und 4 enthalten Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel von 4a/1 und 4a/2.

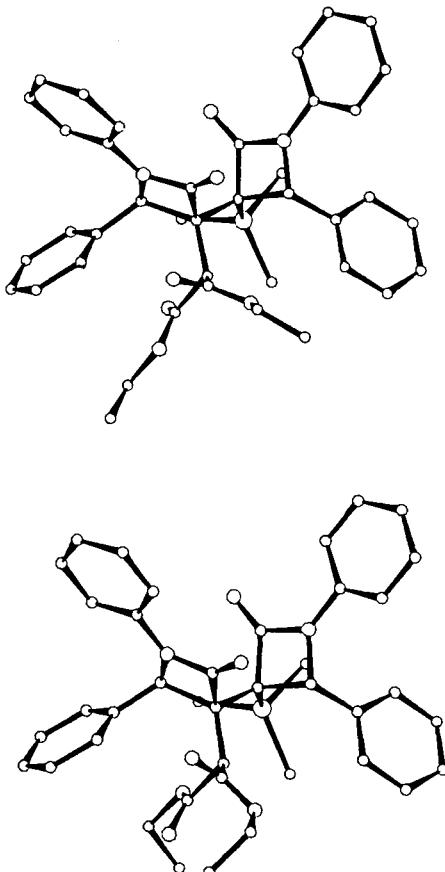


Abb. 2 Struktur von 4a/1 (oben) und 4a/2

Die beiden Vierringe sind durch eine Einfachbindung von C-3 nach C-5 (1.549/1.558 Å) miteinander verbunden; die Ringe bilden sind um etwa 40° gegeneinander verdreht, wie die Torsionswinkel C4-C3-C5-C6 erkennen lassen. Der Torsionswinkel C38-C3-C4-Si zeigt mit etwa 70° die Verdrehung von Estergruppe und Trimethylsilylgruppe an. Die Daten von 4a/1 und 4a/2 unterscheiden sich nur geringfügig.

Um die Bildung von 4 zu verstehen, muß man annehmen, daß aus 2-Anion und 3 zunächst durch eine Peterson-Olefinition tatsächlich die ungesättigte Struktur 11 entsteht. 11 stellt nun für 2-Anion ein besseres (aktivierteres) Substrat dar als der Mesoxalester 3, so daß durch Michael-Addition von 2-Anion an 11 die „Dimeren“ 4 gebildet werden.

Die N-silylierten Verbindungen 6^{7,8)} werden zunächst analog 2 zu 7 und dann – nach Deprotonierung mit Lithium-diisopropylamin – ebenfalls mit 3 umgesetzt. Dabei konnte, zwar in schlechter Ausbeute (5-10%), das Olefin 8 als erster Vertreter eines 3-Diethoxycarbonylmethylen-2-azetidinons isoliert werden. Bessere Ausbeuten erhielten wir, wenn auf die Isolierung von 7 verzichtet wurde, d.h. 6 in einer „Eintopfreaktion“ direkt zu 8 umgesetzt wurde. Zu 4 analoge dimere Verbindungen konnten nicht isoliert oder nachgewiesen werden. Hingegen fanden wir 9, ein O-silyliertes Aldolprodukt, welches sich mit Lithiumdiisopropylamin zu 8 umsetzen ließ. Mit Salzsäure in Methanol wird in 9 nur die Silylgruppe am Stickstoff unter Bildung von 10 abgespalten.

Nimmt man eine zu **9** analoge Struktur auch für die Bildung von **11** als Zwischenprodukt an, so sollte **11** isolierbar sein, wenn die Umsetzung von 2-Anion mit Mesoxal-ester in Gegenwart von Chlortrimethylsilan durchgeführt wird. Das ist tatsächlich der Fall, und wir konnten so **11a-d** in brauchbaren Ausbeuten gewinnen. Eine Dimerisierung zu **4** unterbleibt hierbei völlig. Zur Erklärung könnte man sich denken, daß das zunächst entstehende Aldolprodukt gegenüber einem nucleophilen Angriff aufgrund der O-Silylierung geschützt ist und die anschließende Eliminierung verzögert wird. Es konnte jedoch kein entsprechendes Zwischenprodukt isoliert werden.

11 weist bezüglich nucleophiler Additionen eine hohe Reaktivität auf⁹⁾.

Tab. 2 Atomkoordinaten für **4a/1** und **4a/2**

ATOM	LABEL	FRACTIONAL (X,Y,Z)	ORTHOGONAL (X0,Y0,Z0)	ATOM	LABEL	FRACTIONAL (X,Y,Z)	ORTHOGONAL (X0,Y0,Z0)								
1	N1	-0.43278	-1.15579	-.38243	-4.663	-12.011	-10.878	50	N1'	-0.16905	.52582	.11891	-1.821	6.138	3.430
2	C2	-0.35890	-1.09319	-.41788	-3.867	-11.454	-11.998	51	C2'	-0.13247	.42627	.08943	-1.427	4.968	2.569
3	C3	-0.30740	-0.98799	-.38070	-3.312	-10.383	-10.941	52	C3'	-0.03950	.40670	.13029	-.426	4.580	3.771
4	C4	-0.39594	-1.06757	-.34942	-4.266	-11.102	-9.934	53	C4'	-0.09112	.51147	.15325	-.982	5.836	4.439
5	C5	-0.35142	-0.86355	-.38646	-3.786	-8.923	-11.148	54	C5'	.09934	.45059	.12030	1.070	4.810	3.400
6	C6	-0.49169	-0.87374	-.39010	-5.298	-8.777	-11.200	55	C6'	.12740	.58335	.10623	1.373	6.230	2.913
7	N7	-0.49875	-0.80530	-.35259	-5.374	-8.006	-10.096	56	N7'	.20506	.62186	.14203	2.209	6.514	3.945
8	C8	-0.36569	-0.79285	-.34051	-3.940	-8.113	-9.788	57	C8'	.18243	.50417	.16411	1.966	5.251	4.666
9	O9	-0.42569	-1.05961	-.31108	-4.587	-10.959	-8.772	58	O9'	-.06549	.57150	.18796	-.706	6.454	5.450
10	O10	-0.57404	-0.92467	-.41697	-6.185	-9.190	-11.957	59	O10'	.09523	.63837	.07375	1.026	6.899	1.925
11	C11	-0.52043	-1.26762	-.38384	-5.607	-13.089	-10.842	60	C11'	-0.24450	.61484	.10958	-2.634	7.264	3.141
12	C12	-0.55205	-1.32631	-.42505	-5.948	-13.681	-12.046	61	C12'	-0.25318	.70365	.14276	-2.728	8.264	4.107
13	C13	-0.64072	-1.43969	-.42587	-6.903	-14.775	-11.991	62	C13'	-0.33265	.79051	.13251	-3.584	9.372	3.794
14	C14	-0.69119	-1.48164	-.38659	-7.447	-15.147	-10.773	63	C14'	.39957	.78544	.09253	4.305	9.439	2.618
15	C15	-0.65531	-1.42088	-.34496	-7.061	-14.539	-9.559	64	C15'	-.38617	.69489	.06047	-4.161	8.411	1.685
16	C16	-0.56794	-1.30942	-.34330	-6.119	-13.465	-9.587	65	C16'	-.30918	.60702	.06798	-3.331	7.296	1.917
17	C17	-0.28071	-1.17294	-.44177	-3.024	-12.481	-12.714	66	C17'	-.24034	.33316	.07118	-2.590	4.134	2.098
18	C18	-0.28168	-1.17148	-.48791	-3.035	-12.463	-14.102	67	C18'	-.24481	.29598	.02617	-2.638	3.731	.760
19	C19	-0.21176	-1.25077	-.51250	-2.282	-13.471	-14.837	68	C19'	-.34703	.20892	.00857	-3.739	2.954	.305
20	C20	-0.14643	-1.32417	-.48870	-1.578	-14.404	-14.116	69	C20'	-.44048	.15839	.03709	-4.746	2.566	1.219
21	C21	-0.14883	-1.32795	-.44167	-1.604	-14.442	-12.698	70	C21'	-.43495	.19606	.08068	-4.686	2.973	2.513
22	C22	-0.21618	-1.24913	-.41758	-2.329	-13.444	-11.979	71	C22'	-.33443	.28593	.09989	-3.603	3.784	3.017
23	C23	-0.29319	-0.66640	-.32861	-3.159	-6.845	-9.509	72	C23'	.29140	.44974	.18097	3.140	4.447	5.154
24	C24	-0.34127	-0.55913	-.33780	-3.677	-5.568	-9.810	73	C24'	.26436	.35211	.20941	2.848	3.415	6.059
25	C25	-0.27063	-0.44467	-.32556	-2.916	-4.429	-9.515	74	C25'	.36282	.29460	.22610	3.909	2.597	6.548
26	C26	-0.15214	-0.43618	-.30639	-1.639	-4.554	-8.986	75	C26'	.48752	.33906	.21482	5.253	2.860	6.143
27	C27	-0.10254	-0.54460	-.29585	-1.105	-5.846	-8.644	76	C27'	.51154	.43702	.18650	5.512	3.901	5.242
28	C28	-0.17522	-0.65989	-.30625	-1.888	-6.990	-8.883	77	C28'	.41401	.49734	.17019	4.461	4.705	4.766
29	C29	-0.59515	-0.77448	-.32778	-6.455	-7.480	-9.324	78	C29'	.26973	.74042	.15603	2.906	7.709	4.294
30	C30	-0.57482	-0.71661	-.28614	-6.193	-6.883	-8.104	79	C30'	.32387	.75680	.19827	3.489	7.790	5.538
31	C31	-0.67658	-0.68245	-.26323	-7.290	-6.317	-7.390	80	C31'	.38888	.87564	.21197	4.190	8.988	5.878
32	C32	-0.79639	-0.70975	-.28190	-8.581	-6.399	-7.895	81	C32'	.39966	.96967	.18094	4.306	10.010	4.902
33	C33	-0.81896	-0.76816	-.32462	-8.824	-7.005	-9.149	82	C33'	.34376	.95022	.13962	3.704	9.897	3.687
34	C34	-0.71861	-0.80277	-.34828	-7.743	-7.573	-9.885	83	C34'	.27641	.83315	.12533	2.978	8.724	3.330
35	S11	-0.28789	-0.75954	-.43508	-3.102	-7.887	-12.677	84	S11'	.18534	.36033	.07766	1.997	3.652	2.121
36	C35	-0.39748	-0.64773	-.44454	-4.283	-6.446	-12.965	85	C35'	.33132	.46324	.06182	3.570	4.524	1.548
37	C36	-0.29379	-0.85530	-.48788	-3.165	-8.937	-14.225	86	C36'	.23071	.22005	.10092	2.486	2.014	2.861
38	C37	-0.12689	-0.67432	-.42366	-1.367	-7.239	-12.429	87	C37'	.08801	.32912	.02486	.948	3.485	.582
39	C38	-0.16786	-0.96722	-.36292	-1.809	-10.409	-10.467	88	C38'	-.05705	.28713	.15572	-.615	3.287	4.592
40	C39	-0.15078	-1.03292	-.31993	-1.625	-11.169	-9.153	89	C39'	-.11388	.16542	.13145	-1.227	2.043	3.932
41	O40	-0.17481	-1.14244	-.31635	-1.883	-12.358	-8.992	90	O40'	-.19413	.09198	.14661	-2.092	1.377	4.448
42	D41	-0.10536	-0.95371	-.28749	-1.135	-10.375	-8.226	91	D41'	-.06475	.15047	.09183	-.698	1.787	2.727
43	C42	-0.09605	-1.00572	-.24331	-1.035	-10.968	-6.879	92	C42'	-.11433	.03638	.06471	-1.232	.614	1.976
44	C43	-0.02414	-0.90817	-.21256	-0.260	-10.020	-6.020	93	C43'	-.03923	-.05601	.07415	-.423	-.548	2.269
45	C44	-0.07521	-0.98975	-.39802	-0.810	-10.830	-11.549	94	C44'	-.13045	.28940	.19714	-1.406	3.447	5.865
46	D45	-0.07937	-0.94944	-.43423	-0.855	-10.375	-12.653	95	D45'	-.22130	.33540	.20019	-2.384	4.124	5.972
47	O46	.01028	-1.04946	-.38229	.111	-11.649	-11.084	96	O46'	-.08206	.23146	.23041	-.884	2.716	6.871
48	C47	.10151	-1.07546	-.41464	1.094	-12.105	-12.081	97	C47'	-.15804	.20850	.26951	-1.703	2.601	8.086
49	C48	.17782	-1.15452	-.39053	1.916	-13.121	-11.353	98	C48'	-.25985	.09800	.25902	-2.800	1.564	7.853

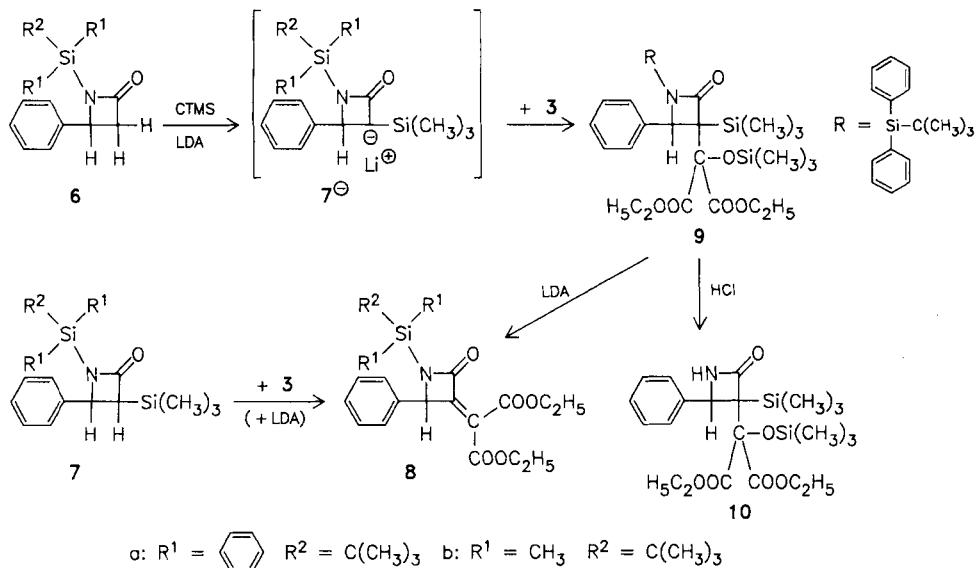
Alle Verbindungen wurden im Hemmtest auf antibiotische Wirksamkeit untersucht, wobei sich nur die Verbindungen **11** als schwach aktiv erweisen.

Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Dr. H. Bernhard, Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz/Österreich ausgeführt. Ihm sei besonders gedankt.

Weiter danken wir der Chemie Linz AG für Unterstützung und Durchführung der Prüfungen auf antibakterielle Aktivität, und Dr. D. Hunkler, Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, danken wir für Aufnahme und Diskussion der ¹³C-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Schmp. (unkorr.): Linström-Block. – IR-Spektren (KBr, CHCl₃): Perkin-Elmer IR 1310, Beckman IR 4240. – NMR-Spektren: Varian T 60, Bruker



127 Hz, C-3), 55.92 (d, $^{1}\text{J}(\text{CH}) = 149$ Hz, C-4), 116.65, 123.03, 126.81, 128.06, 128.43, 128.84 (Aromaten), 136.74, 138.12 (C-quart. Aromaten), 167.45 (dd, $^{2}\text{J}(\text{CH}) = 7.5$ Hz und $^{3}\text{J}(\text{CH}) = 2.6$ Hz, C-2). – (Die Zuordnung der Kopplungskonstanten ist durch selektive Entkopplungen belegt). –

cis-1-(4-Methoxyphenyl)-3-trimethylsilyl-4-phenyl-2-azetidinon (2b)

Aus 5 g (20 mmol) 1b. Ausb. 4.5 g (61-77%); farblose Nadeln, Schmp. 134-135 °C (Methanol). – IR: 3070; 3040; 3010; 2960; 2900; 2840 (CH); 1730 (C = O); 1515 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR: δ (ppm) = 0.15 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 3.3 und 5.15 (2d, J = 6 Hz, 2 x 1H, 3-H und 4-H), 6.63-7.33 (m, 9H, Aromaten-H). – C₁₉H₂₃NO₂Si (325.5) Ber. C 70.1 H 7.12 N 4.3 Gef. C 70.2 H 7.07 N 4.4.

cis-4-(4-Methoxyphenyl)-3-trimethylsilyl-1-phenyl-2-azetidinon (2c)

Aus 5 g (20 mmol) 1c. Ausb. 3.8 g (60%); weiße Nadeln, Schmp. 133 °C (Methanol). – IR: 3060; 3040; 3000; 2950; 2900; 2830 (CH); 1725 (C = O); 1510 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR: δ (ppm) = 0.1 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 3.8 (s, 3H, OCH₃), 3.28 und 5.15 (2d, J = 6 Hz, 2 x 1H, 3-H und 4-H), 6.7-7.35 (m, 9H, Aromaten-H). – C₁₉H₂₃NO₂Si (325.5) Ber. C 70.1 H 7.12 N 4.3 Gef. C 70.3 H 7.23 N 4.4.

cis-1-(4-Bromphenyl)-3-trimethylsilyl-4-phenyl-2-azetidinon (2d)

Aus 6 g (20 mmol) 1d. Ausb. 3.6 g (48%); weiße Kristalle, Schmp. 138 °C (Methanol) (Lit.¹⁰) 102-104 °C, dort *cis/trans*-Gemisch). – IR: 3100; 3080; 3060; 2980; 2920 (CH); 1720 (C = O); 1590; 1485 (Aromat). – ¹H-NMR: δ (ppm) = 0.13 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 3.4 und 5.25 (2d, J = 6 Hz, 2 x 1H, 3-H und 4-H), 7.1-7.53 (m, 9H, Aromaten-H). – C₁₈H₂₀BrNOSi (374.4) Ber. C 57.8 H 5.38 Br 21.3 N 3.7 Gef. C 57.5 H 5.10 Br 21.1 N 3.8.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4

Zu einer frisch bereiteten Lösung von 2.15 g (20 mmol) LDA in 10 ml THF wird bei -78 °C die Lösung von 2 in 50 ml THF langsam zugetropft. Es wird 15 min bei -78 °C gerührt, dann werden 4.36 g (25 mmol) Mesoxalsäurediethylester (3) zugegeben. Das Kühlbad wird entfernt, und der Ansatz erwärmt sich auf Raumtemp. Nach 1 h wird mit NH₄Cl-Lösung

hydrolysiert. Die organ. Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase nochmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinten organ. Lösungen werden über Na₂SO₄ getrocknet, und das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt. Das Produkt kristallisiert bei Zugabe von Methanol aus.

Diethyl 2-oxo-1,4-diphenyl-3-(3-trimethylsilyl-2-oxo-1,4-diphenyl-3-azetidinyl)-3-azetidinylmalonat (4a)

Aus 3.0 g (10 mmol) 2a. Ausb. 2.5 g (74%); weiße Kristalle, Schmp. 201 °C (Methanol/Chloroform). – IR: 3060; 3030; 2980; 2930; 2900 (CH); 1745 (C = O); 1600; 1500 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR: δ (ppm) = 0.13 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 0.95 und 1.45 (2t, J = 7 Hz, 2 x 3H, 2 x CH₃), 3.35 und 4.42 (2m, 2 x 2H, 2 x CH₂), 4.1 (s, 1H, α -H), 5.86 und 6.3 (2s, 2 x 1H, 4-H), 6.8-7.95 (m, 29H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃ = 77.10): δ (ppm) = 1.14 (qh, ^{1}J (C, H) = 120 Hz und ^{3}J (Si, C, H) = 2 Hz, C-35, C-36, C-37), 13.47 und 13.99 (2qt, ^{1}J (C, H) = 125 Hz und ^{2}J (C, H) = 2.5 Hz, C-43 und C-48), 54.16 (d, ^{1}J (C, H) = 127 Hz, C-38), 60.23 (d, ^{1}J (C, H) = 152 Hz, C-2), 61.87 und 62.34 (2tq, ^{1}J (C, H) = 150 Hz und ^{2}J (C, H) = 4 Hz, C-42 und C-47), 64.71 (d, ^{1}J (C, H) = 153 Hz, C-8), 64.71 und 65.39 (2s, C-3 und C-5), 117.93, 118.39, 123.80, 124.11, 128.28, 128.44, 128.55, 128.73, 128.92, 130.10, 134.71, 136.36, 137.32 (C-Aromaten), 165.67 (d, ^{3}J (C, H) = 3 Hz, C-4), 167.46 (d, ^{3}J (C, H) = 2 Hz, C-6), 165.33 (dt, ^{2}J (C, H) = 10 Hz und ^{3}J (O, C, H) = 3 Hz, C-39 oder C-44), 167.77 (dt, ^{2}J (C, H) = 8 Hz und ^{3}J (O, C, H) = 3 Hz, C-39 oder C-44). Numerierung siehe Abb. 1, Zuordnung der Kopplungskonstanten durch selektive Entkopplung. – MS (70 eV): m/z = 675 (4%, M⁺); 73 (100%, -Si(CH₃)₃). – C₄₀H₄₂N₂O₆Si (674.9) Ber. C 71.2 H 6.27 N 4.2 Gef. C 71.0 H 6.36 N 4.0.

Diethyl 1-(4-methoxyphenyl)-2-oxo-4-phenyl-3-[1-(4-methoxyphenyl)-3-trimethylsilyl-2-oxo-4-phenyl-3-azetidinyl]-3-azetidinylmalonat (4b)

Aus 3.25 g (10 mmol) 2b. Ausb. 2.35 g (64%); weiße Kristalle, Schmp. 171 °C (Methanol). – IR: 3070; 3040; 2995; 2960; 2940; 2840 (CH); 1750 (C = O); 1590; 1520 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR: δ (ppm) = 0.15 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.0 und 1.47 (2t, J = 7 Hz, 2 x 3H, 2 x CH₃), 3.68 und 3.75 (2s, 2 x 3H, 2 x OCH₃), 4.1 (s, 1H, α -H), 3.1-3.6 und 4.2-4.65 (2m, 2 x 2H, 2 x CH₂), 5.75 und 6.23 (2s, 2 x 1H, 2 x 4-H), 7.55-8.0 (m, 18H, Aromaten-H). – C₄₂H₄₆N₂O₈Si (734.9) Ber. C 68.6 H 6.31 N 3.8 Gef. C 68.5 H 6.27 N 3.9.

Diethyl 4-(4-methoxyphenyl)-2-oxo-1-phenyl-3-[4-(4-methoxyphenyl)-3-trimethylsilyl-2-oxo-1-phenyl-3-azetidinyl]-3-azetidinylmalonat(4c)

Aus 3.25 g (10 mmol) **2c**. Ausb. 2.4 g (65%); weiße Kristalle, Schmp. 214-215 °C (Methanol). – IR: 3060; 3030; 2970; 2950; 2930; 2830 (CH); 1740 (C = O); 1610; 1595; 1510; 1495 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR: δ (ppm) = 0.13 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.03 und 1.45 (2t, J = 7 Hz, 2 x 3H, 2 x CH₃), 3.2-3.8 und 4.2-4.68 (2m, 2 x 2H, 2 x CH₂), 3.75 und 3.77 (2s, 2 x 3H, 2 x OCH₃), 4.05 (s, 1H, α-H), 5.73 und 6.15 (2s, 2 x 1H, 2 x 4-H), 6.7-7.9 (m, 18H, Aromaten-H). – C₄₂H₄₆N₂O₈Si (734.9) Ber. C 68.6 H 6.31 N 3.8 Gef. C 68.4 H 6.47 N 4.0.

Diethyl 1-(4-bromophenyl)-2-oxo-4-phenyl-3-[1-(4-bromophenyl)-3-trimethylsilyl-2-oxo-4-phenyl-3-azetidinyl]-3-azetidinylmalonat(4d)

Aus 3.74 g (10 mmol) **2d**. Ausb. 3.0 g (72%); weiße Kristalle, Schmp. 233-235 °C (aus Methanol). – IR: 3060; 3030; 2980; 2960; 2940; 2900 (CH); 1750 (C = O); 1590; 1490 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR: δ (ppm) = 0.15 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.0 und 1.47 (2t, J = 7 Hz, 2 x 3H, 2 x CH₃), 3.0-3.65 und 4.27-4.6 (2m, 2 x 2H, 2 x CH₂), 4.09 (s, 1H, α-H), 5.71 und 6.1 (2s, 2 x 1H, 2 x 4-H), 6.9-7.95 (m, 18H, Aromaten-H). – C₄₀H₄₀Br₂N₂O₆Si (832.7) Ber. C 57.7 H 4.84 Br 19.2 N 3.4 Gef. C 57.9 H 4.95 Br 19.0 N 3.5.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 5

1 mmol **4** wird in 20 ml THF gelöst und bei Raumtemp. mit 1 ml einer 1 molaren Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid in THF versetzt. Nach 2 h wird mit verd. HCl hydrolysiert und das organ. Lösungsmittel i.Vak. weitgehend entfernt. Das Produkt wird anschließend mit Chloroform extrahiert. Die vereinten organ. Lösungen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingeengt. Bei Zugabe von Methanol zum Rückstand kristallisiert **5** aus.

trans-Diethyl 2-oxo-1,4-diphenyl-3-(2-oxo-1,4-diphenyl-3-azetidinyl)-azetidinylmalonat(5a)

Aus 0.67 g (1 mmol) **4a**. Ausb. 0.49 g (81%); weiße Kristalle, Schmp. 165 °C (aus Methanol). – IR: 3060; 3040; 3020; 2980; 2940; 2900 (CH); 1755; 1740 (C = O); 1600; 1500 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR: δ (ppm) = 0.95 und 1.1 (2t, J = 7 Hz, 2 x 3H, 2 x CH₃), 3.58-4.13 (2m, 2 x 2H, 2 x CH₂), 3.74 (s, 1H, α-H), 4.56 und 5.45 (2d, J = 2.5 Hz, 2 x 1H, 3-H und 4-H), 5.92 (s, 1H, 4-H), 6.8-7.58 (m, 20H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/z = 603 (7.78%, M⁺). – C₃₇H₃₄O₆N₂ (602.7) Ber. C 73.7 H 5.68 N 4.7 Gef. C 73.5 H 5.67 N 4.6.

trans-Diethyl 1-(4-methoxyphenyl)-2-oxo-4-phenyl-3-[1-(4-methoxyphenyl)-2-oxo-4-phenyl-3-azetidinyl]-3-azetidinylmalonat(5b)

Aus 0.73 g (1 mmol) **4b**. Ausb. 0.6 g (91%); weiße Kristalle, Schmp. 158 °C (aus Methanol). – IR: 3050; 3030; 2985; 2950; 2930; 2900; 2830 (CH); 1750-1730 (C = O); 1505 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR: δ (ppm) = 0.85 und 1.0 (2t, J = 7 Hz, 2 x 3H, 2 x CH₃), 3.63 und 3.68 (2s, 2 x 3H, 2 x OCH₃), 3.5-4.15 (2m, s, 2 x 2H und 1H, 2 x CH₂ und α-H), 4.55 und 5.4 (2d, J = 2.5 Hz, 2 x 1H, 3-H und 4-H), 5.85 (s, 1H, 4-H), 6.5-7.6 (m, 18H, Aromaten-H). – C₃₉H₃₈N₂O₈ (662.7) Ber. C 70.7 H 5.78 N 4.2 Gef. C 70.6 H 5.81 N 4.3.

trans-Diethyl 4-(4-methoxyphenyl)-2-oxo-1-phenyl-3-[4-(4-methoxyphenyl)-2-oxo-1-phenyl-3-azetidinyl]-3-azetidinylmalonat(5c)

Aus 0.73 g (1 mmol) **4c**. Ausb. 0.5 g (75%); weiße Kristalle, Schmp. 154-155 °C (aus Methanol). – IR: 3040; 3000; 2970; 2940; 2900; 2840 (CH; 1750; 1730 (C = O); 1610; 1600; 1585; 1510; 1500 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR: δ (ppm) = 0.97 und 1.12 (2t, J = 7 Hz, 2 x 3H, 2 x CH₃), 3.75

(2s, 2 x 3H, 2 x OCH₃), 3.5-4.2 (2m, s, 2 x 2H und 1H, 2 x CH₂ und α-H), 4.52 und 5.28 (2d, J = 2.5 Hz, 2 x 1H, 3-H und 4-H), 5.85 (s, 1H, 4-H), 6.67-7.48 (m, 18H, Aromaten-H). – C₃₉H₃₈N₂O₈ (662.7) Ber. C 70.7 H 5.78 N 4.2 Gef. C 70.4 H 5.68 N 4.3.

trans-Diethyl 1-(4-bromophenyl)-2-oxo-4-phenyl-3-[1-(4-bromophenyl)-2-oxo-4-phenyl-3-azetidinyl]-3-azetidinylmalonat(5d)

Aus 0.83 g (1 mmol) **4d**. Ausb. 0.7 g (92%); weiße Kristalle, Schmp. 192 °C (aus Methanol). – IR: 3060; 3040; 2980; 2940; 2900 (CH); 1760; 1750; 1730 (C = O); 1590; 1490 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR: δ (ppm) = 0.9 und 1.08 (2t, J = 7 Hz, 2 x 3H, 2 x CH₃), 3.5-4.23 (2m, 2 x 2H, 2 x CH₂), 3.73 (s, 1H, α-H), 4.7 und 5.43 (2d, 2 x 1H, J = 2.5 Hz, 3-H und 4-H), 5.88 (s, 1H, 4-H), 7.0-7.5 (m, 18H, Aromaten-H). – C₃₇H₃₂Br₂N₂O₆ (760.5) Ber. C 58.4 H 4.24 Br 21.0 N 3.7 Gef. C 58.3 H 4.22 Br 21.2 N 3.8.

1-(tert-Butyldiphenylsilyl)-3-trimethylsilyl-4-phenyl-2-azetidinon(7a)

Wie **2**, aus 7.68 g (20 mmol) **6a**. Ausb. 6.8 g (74%); durch Kugelrohrdestillation gereinigt (190 °C/0.03 Torr), zähes Öl. – IR (Film): 3070; 3050; 3030; 2950; 2900; 2860 (CH); 1730 cm⁻¹ (C = O). – ¹H-NMR: cis-Isomer: δ (ppm) = 0.17 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.4 und 4.6 (2d, J = 6 Hz, 2 x 1H, 3-H und 4-H), 6.7-7.72 (m, 15H, Aromaten-H). – trans-Isomer: δ (ppm) = 0.15 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.21 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.85 und 4.03 (2d, J = 2.5 Hz, 2 x 1H, 3-H und 4-H), 6.7-7.72 (m, 15H, Aromaten-H). – Verhältnis cis/trans = 1:2. – C₂₈H₃₅NOSi₂ (457.8) Ber. C 73.5 H 7.71 N 3.1 Gef. C 73.2 H 7.70 N 3.2.

trans-1-(tert-Butyldimethylsilyl)-3-trimethylsilyl-4-phenyl-2-azetidinon(7b)

Wie **2**, aus 5.2 g (20 mmol) **6b**. Ausb. 4.0 g (60%); durch Kugelrohrdestillation gereinigt (115 °C/0.005 Torr), weiße Masse. – IR (Film): 3030; 2960; 2930; 2900; 2860 (CH); 1715 (C = O). – ¹H-NMR: δ (ppm) = -0.1 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 0.17 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 0.92 (2, 9H, C(CH₃)₃), 2.83 und 4.3 (2d, J = 2.5 Hz, 2 x 1H, 3-H und 4-H), 7.1-7.46 (m, 5H, Aromaten-H). – C₁₈H₃₁NOSi₂ (333.6) Ber. C 64.8 H 9.37 N 4.2 Gef. C 64.9 H 9.29 N 4.4.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 8

Zu einer frisch bereiteten Lösung von 2.15 g (20 mmol) LDA in 10 ml THF wird bei -78 °C die Lösung von 6 in 50 ml THF langsam zugetropft. Nach 15 min bei -78 °C werden 6 g (50 mmol) CTMS zugegeben. Weitere 2.15 g (20 mmol) LDA werden, auf -78 °C gekühlt, nach 5 min hinzugefügt. Man beläßt den Ansatz noch 15 min in der Kälte, dann gibt man 4.36 g (25 mmol) Mesoxalsäurediethylester (**3**) zu. Die Lösung wird weiß und trüb, nach 1/2 h wird mit NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Die organ. Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase nochmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinten organ. Lösungen werden über Na₂SO₄ getrocknet, und das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt.

1-(tert-Butyldiphenylsilyl)-3-(diethoxycarbonylmethylen)-4-phenyl-2-azetidinon(8a)

Aus 3.84 g (10 mmol) **6a**. Ausb. 4.2 g (77%); weiße Kristalle, die sich durch Licht hellgelb verfärbten, Schmp. 124 °C (Methanol). – IR: 3070; 3030; 2980; 2945; 2900; 2860 (CH); 1745; 1730 (C = O); 1695 cm⁻¹ (C = C). – ¹H-NMR: δ (ppm) = 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.95 und 1.4 (2t, J = 7 Hz, 2 x 3H, 2 x CH₃), 3.9 und 4.4 (2q, J = 7 Hz, 2 x 2H, 2 x CH₂), 5.05 (s, 1H, 4-H), 6.6-7.5 (m, 15H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR: δ (ppm) = 13.7 und 14.05 (2q, ¹J (C, H) = 128 Hz und ²J (C, H) = 2.5 Hz, 2 x CH₃), 19.3 (s, C(CH₃)₃), 61.68 und 62.34 (2qt, ¹J (C, H) = 149 Hz und ²J (C, H) = 4 Hz, 2 x CH₂), 62.86 (d, ¹J (C, H) = 156 Hz, C-4), 121.98 (d, ³J (C, H) = 2 Hz,

C- α), 127.16, 127.27, 127.40, 127.73, 127.87, 127.94, 128.09, 128.62, 129.98, 130.15, 130.84, 131.19, 135.92, 137.84 (Aromaten-C), 156.73 (d, 2J (C, H) = 4 Hz, C-3), 161.44 und 162.39 (2s, breit, 2 x C = O), 165.14 (d, 3J (C, H) = 4 Hz, C-2). - MS (70 eV): m/z = 542 (10%, M $^+$). $C_{32}H_{35}NO_5Si$ (541.7) Ber. C 71.0 H 6.51 N 2.6 Gef. C 71.0 H 6.59 N 2.5.

1-(tert-Butyldimethylsilyl)-3-(diethoxycarbonylmethylen)-4-phenyl-2-azetidinon (8b)

Aus 2.61 g (10 mmol) 6b, sc Aufarbeitung (Merck Kieselgel 60, Cyclohexan/Ethylacetat 8:2). Ausb. 1.0 g (24%); weiße Kristalle, Schmp. 65 °C (n-Hexan). - IR: 3045; 3010; 2990; 2970; 2940; 2900; 2865 (CH); 1760-1745; 1720 (C = O); 1520 cm $^{-1}$ (Aromat). - 1H -NMR: δ (ppm) = 0.1 und 0.3 (2s, 2 x 3H, 2 x Si-CH₃), 0.96 (s, 9H, SiC(CH₃)₃), 1.12 und 1.47 (2t, J = 7 Hz, 2 x 3H, 2 x CH₃), 4.1 und 4.35 (2q, J = 7 Hz, 2 x 2H, 2 x CH₂), 5.33 (s, 1H, 4-H), 7.3-7.6 (m, 5H, Aromaten-H). - MS (70 eV): m/z = 418 (51%, M $^+$). - $C_{22}H_{31}NO_5Si$ (417.6) Ber. C 63.3 H 7.48 N 3.4 Gef. C 63.5 H 7.47 N 3.3.

Diethyl [1-(tert-butyldimethylsilyl)-3-trimethylsilyl-2-oxo-4-phenyl-3-azetidinyl]-(trimethylsiloxy)malonat (9)

Wie 8b. Die Trennung von 8b und 9 erfolgt säulenchromatographisch (Cyclohexan/Ethylacetat 8:2). Ausb. nach Destillation im Kugelrohr (181 °C/0.005 Torr) 2.0 g (34%); farbloses Öl. - IR (Film): 3090; 3060; 3040; 2990; 2960; 2930; 2900; 2860 (CH); 1775; 1750; 1735 cm $^{-1}$ (C = O). - 1H -NMR: δ (ppm) = 0.2 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 0.0 (s, 3H, Si-CH₃), 0.18 (2s, 9H und 3H, Si(CH₃)₃ und Si-CH₃), 0.97 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.3 (2t, J = 7 Hz, 2 x 3H, 2 x CH₃), 3.95-4.45 (2m, 2 x 2H, 2 x CH₂), 4.72 (s, 1H, 4-H), 7.15-7.5 (m, 5H, Aromaten-H). - $C_{28}H_{49}NO_6Si_3$ (579.9) Ber. C 58.0 H 8.52 N 2.4 Gef. C 58.0 H 8.42 N 2.6.

Diethyl (3-trimethylsilyl-2-oxo-4-phenyl-3-azetidinyl)-(trimethylsiloxy)malonat (10)

0.4 g (0.7 mmol) 9 werden in 20 ml Methanol gelöst und mit einigen Tr. konz. HCl versetzt. Nach ca. 2 h bei Raumtemp. entsteht ein geringer kristalliner Niederschlag. Methanol wird i.Vak. in der Kälte teilweise entfernt und der stärker gewordene Niederschlag wird abgetrennt. Ausb. 0.15 g (46%); weiße Kristalle, Schmp. 114 °C (aus Methanol). - IR: 3310 (NH); 3090; 3060; 3030; 2990; 2960; 2900 (CH); 1760; 1750; 1730; 1720 cm $^{-1}$ (C = O). - 1H -NMR (60 MHz): δ (ppm) = -0.15 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 0.2 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.4 (2t, J = 7 Hz, 2 x 3H, 2 x CH₃), 4.25 (2q, J = 7 Hz, 2 x 2H, 2 x CH₂), 4.9 (s, 1H, 4-H), 6.35 (s, breit, 1H, NH), 7.15-7.6 (m, 5H, Aromaten-H). - ^{13}C -NMR (CDCl₃ = 77.10, breitbandentkoppelt): δ (ppm) = 0.38 und 2.01 (C-Si), 13.98 und 14.08 (Ester-CH₃), 62.28 und 62.33 (Ester-CH₂), 65.26 (C-4), 84.45 (C- α), 127.45, 127.64, 128.05, 138.27 (C-Aromat), 168.83, 169.13, 169.61 (C = O). - MS (70 eV): m/z = 466 (14%, M $^+$), 73 (100%, Si(CH₃)₃). - $C_{22}H_{35}NO_6Si_2$ (465.7) Ber. C 56.7 H 7.58 N 3.0 Gef. C 56.5 H 7.50 N 3.2.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 11

Zu einer frisch bereiteten Lösung von 2.15 g (20 mmol) LDA in 10 ml THF wird bei -78 °C die Lösung von 2 in 50 ml THF langsam zugetropft. Nach 15 min bei -78 °C werden 3 g (25 mmol) CTMS zugegeben. Nach 15 min in der Kälte gibt man 4.36 g (25 mmol) Mesoxalsäurediethylester (3) zu. Das Kühlbad wird entfernt, und der Ansatz erwärmt sich auf Raumtemp. Nach Hydrolyse mit NH₄Cl-Lösung wird die organ. Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinten organ. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

3-(Diethoxycarbonylmethylen)-1,4-diphenyl-2-azetidinon (11a)

Aus 3.0 g (10 mmol) 2a. Ausb. 2.0 g (52%); gelbe Kristalle, Schmp. 101 °C. - IR: 3070; 3040; 2990; 2940; 2910; 2870 (CH); 1750; 1730; 1715 (C = O); 1695 (C = C); 1595; 1490 cm $^{-1}$ (Aromat). - 1H -NMR: δ (ppm) = 1.1 und 1.38 (2t, J = 7 Hz, 2 x 3H, 2 x CH₃), 4.07 und 4.41 (2q, J = 7 Hz, 2 x 2H, 2 x CH₂), 5.75 (s, 1H, 4-H), 6.9-7.58 (m, 10H, Aromaten-H). - ^{13}C -NMR: δ (ppm) = 13.83 und 13.98 (2qt, 1J (C, H) = 127 Hz und 2J (C, H) = 2.5 Hz, 2 x CH₃), 61.94 und 62.38 (2qt, 1J (C, H) = 149 Hz und 2J (C, H) = 4 Hz, 2 x CH₂), 64.06 (dt, 1J (C, H) = 156 Hz und 3J (C, H) = 4 Hz), 122.57 (s, breit, C- α), 117.56 125.07, 127.99, 128.84, 129.21, 134.89, 136.82 (Aromaten), 154.31 (d, 2J (C, H) = 4.5 Hz, C-3), 157.23 (d, 3J (C, H) = 3.4 Hz, C-2), 161.26 und 162.26 (2t, 3J (C, O, C, H) = 3 Hz, 2 x C = O). - $C_{22}H_{21}NO_5$ (379.4) Ber. C 69.6 H 5.58 N 3.7 Gef. C 69.4 H 5.48 N 3.8.

3-(Diethoxycarbonylmethylen)-1-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-2-azetidinon (11b)

Aus 3.25 g (10 mmol) 2b. Ausb. 2.5 g (61%); tiefgelbe Kristalle, Schmp. 123 °C. - IR: 3060; 2980; 2940; 2910; 2845 (CH); 1745; 1720; 1710 (C = O); 1685 (C = C); 1610; 1510 cm $^{-1}$ (Aromaten). - 1H -NMR: δ (ppm) = 1.1 und 1.4 (2t, J = 7 Hz, 2 x 3H, 2 x CH₃), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 4.05 und 4.4 (2q, J = 7 Hz, 2 x 2H, 2 x CH₂), 5.8 (s, 1H, 4-H), 6.73-7.6 (m, 9H, Aromaten-H). - $C_{23}H_{23}NO_6$ (409.4) Ber. C 67.5 H 5.66 N 3.4 Gef. C 67.2 H 5.62 N 3.5.

3-(Diethoxycarbonylmethylen)-4-(4-methoxyphenyl)-1-phenyl-2-azetidinon (11c)

Aus 3.25 g (10 mmol) 2c. Ausb. 2.2 g (54%); blaßgelbe Kristalle, Schmp. 115 °C. - IR: 3080; 3000; 2980; 2950; 2920; 2860 (CH); 1760; 1740; 1715 (C = O); 1620; 1600; 1590; 1520; 1505 cm $^{-1}$ (Aromat). - 1H -NMR: δ (ppm) = 1.1 und 1.4 (2t, J = 7 Hz, 2 x 3H, 2 x CH₃), 3.7 (s, 3H, OCH₃), 4.05 und 4.4 (2q, J = 7 Hz, 2 x 2H, 2 x CH₂), 5.7 (s, 1H, 4-H), 6.7-7.5 (m, 9H, Aromaten-H). - $C_{23}H_{23}NO_6$ (409.4) Ber. C 67.5 H 5.66 N 3.4 Gef. C 67.3 H 5.76 N 3.5.

1-(4-Bromophenyl)-3-(diethoxycarbonylmethylen)-4-phenyl-2-azetidinon (11d)

Aus 3.74 g (10 mmol) 2d. Ausb. 2.8 g (61%); gelbe Kristalle, Schmp. 136 °C. - IR: 3030; 2985; 2940; 2910 (CH); 1755; 1740; 1725 (C = O); 1700 (C = C); 1590; 1490 cm $^{-1}$ (Aromat). - 1H -NMR (60 MHz): δ (ppm) = 1.1 und 1.4 (2t, J = 7 Hz, 2 x 3H, 2 x CH₃), 4.07 und 4.4 (2q, J = 7 Hz, 2 x 2H, 2 x CH₂), 5.7 (s, 1H, 4-H), 7.2-7.53 (m, 9H, Aromaten-H). - $C_{22}H_{20}BrNO_5$ (458.3) Ber. C 57.7 H 4.40 Br 17.4 N 3.1 Gef. C 57.6 H 4.49 Br 17.2 N 3.2.

Literatur

- K. Tanaka, J. Shoji, Y. Terui, N. Tayi, E. Kondo, M. Mayama, Y. Kawamura, T. Hattori, K. Matsumoto und T. Yoshida, *J. Antibiot.* 34, 909 (1981).
- S. Kano, T. Ebata, K. Funaki und S. Shibuya, *Synthesis* 1978, 746.
- H.-H. Otto und R. Mayrhofer, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 1162.
- S. Kano, S. Shibuya und T. Ebata, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1982, 257.
- H. Gilman und M. Speeter, *J. Am. Chem. Soc.* 65, 2255 (1943).
- D.A. Johnston und D. Mania, *Tetrahedron Lett.* 1969, 267.
- R. Graf, *Liebigs Ann. Chem.* 661, 111 (1963).
- F. Pecquet und J. d'Angelo, *Tetrahedron Lett.* 23, 2777 (1982).
- S. Gürtler, Dissertation Freiburg 1987.
- H.-J. Bergmann, Dissertation Freiburg 1984.

[Ph498]