

Diss. ETH Nr. 9332

**Herstellung und Umsetzungen
von 5-Brom- und 5-Alkyliden-imidazolidin-4-on-
Derivaten für die enantioselektive
Aminosäuresynthese**

ABHANDLUNG

zur Erlangung eines Doktors der Naturwissenschaften der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

CHRISTOF PHILIPP SCHICKLI

Dipl. Natw. ETH

geboren am 18. Februar 1961

von Winterthur

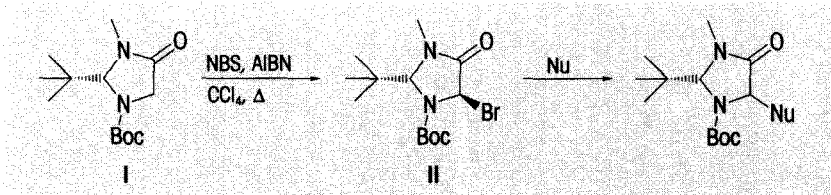
Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. D. Seebach, Referent
Prof. Dr. H. Dutler, Korreferent



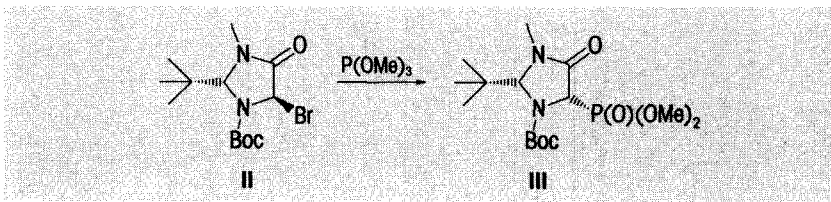
Zürich 1990

Zusammenfassung

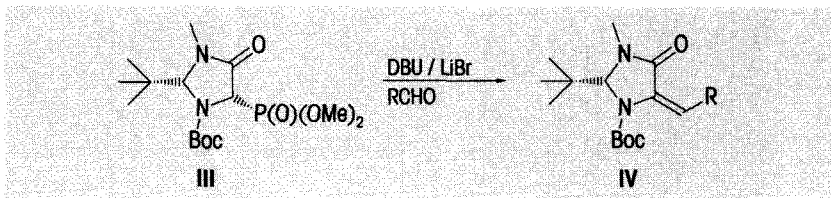
Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit untersuchte man die Reaktivität des chiralen elektrophilen Glycin-Derivats II, welches durch die Bromierung des Boc-BMI I mit NBS diastereoselektiv hergestellt wurde.



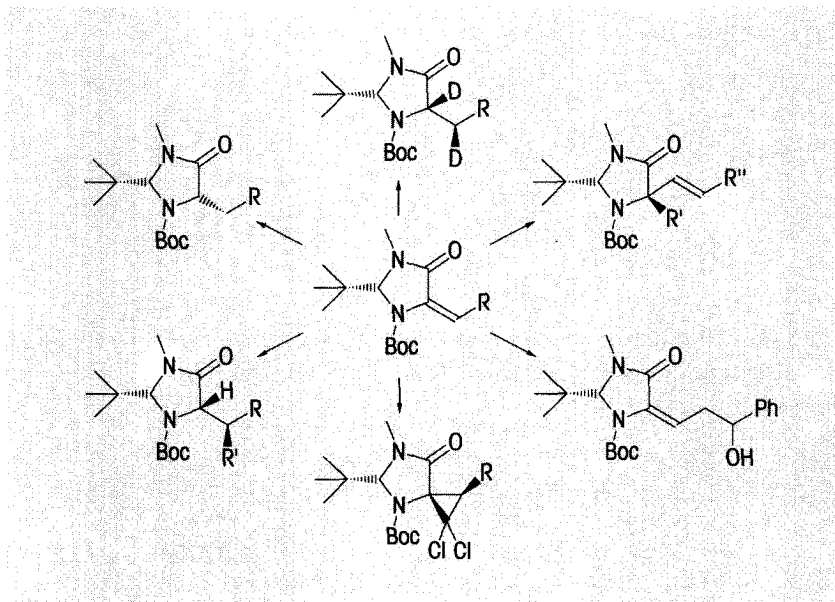
Eine speziell nützliche Substitution war die diastereoselektive Umsetzung des Bromids in einer *Michaelis-Arbusov*-Reaktion mit Trimethylphosphit zum Phosphonester III.



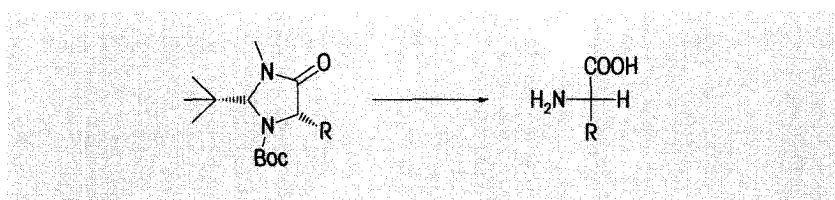
Diesen Phosphonester konnte man im Schlüsselschritt für die vorliegende Arbeit in einer *Wittig-Horner*-Reaktion mit der speziellen Base DBU/LiBr und verschiedenen Aldehyden zu den Dehydroaminosäurederivaten IV umsetzen.



Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden diese Dehydroaminosäurederivate in verschiedenen Reaktionen wie katalytische Hydrierung, *Michael*-Addition, Cyclopropanierung und Dienolat-Alkylierung eingesetzt.

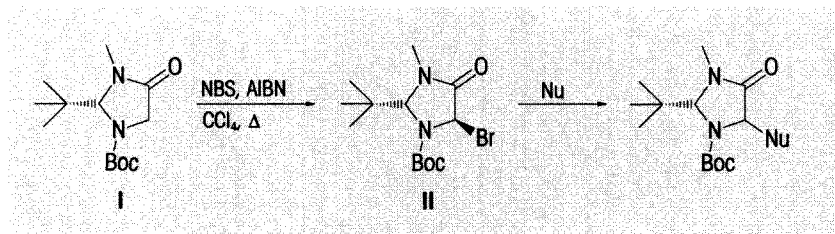


Im letzten Teil wird noch die Hydrolyse einiger der so erhaltenen Boc-BMI-Derivate zu freien Aminosäuren beschrieben.

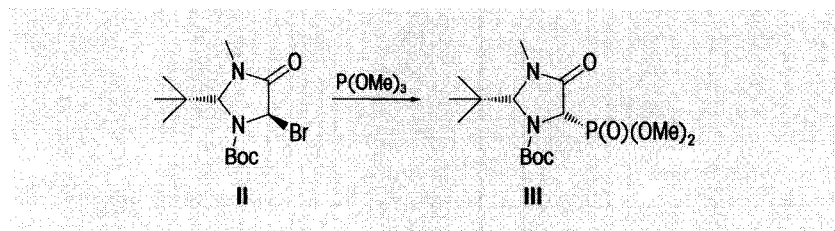


Summary

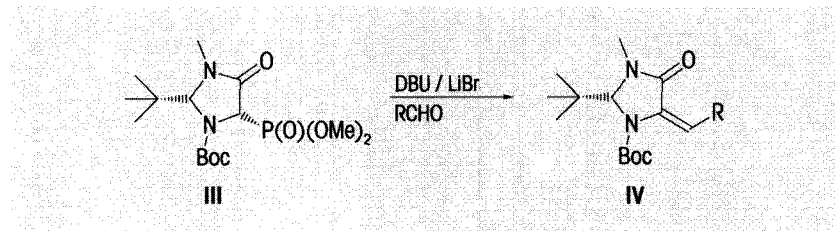
The first part of this work describes the investigation of the reactivity of the chiral electrophilic glycine-derivative **II** which was prepared by diastereoselective bromination of Boc-BMI **I** with NBS.



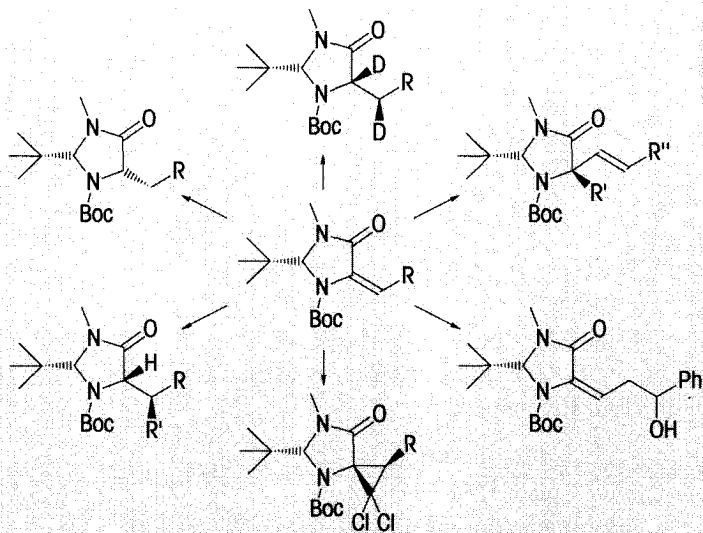
An especially useful procedure was the diastereoselective substitution of the bromide in a *Michaelis-Arbusov*-reaction with trimethylphosphite to give the dimethylphosphonate **III**.



This phosphonate reacted, as the key-step for this thesis, in a *Wittig-Horner*-Reaction with DBU/LiBr as base and various aldehydes to afford the dehydroaminoacid derivatives **IV**.



In a further part of this investigation, the derivatives **IV** were used as substrates in different reactions like catalytic hydrogenation, *Michael*-addition, cyclopropanation, and dienolate-alkylation.



Since the final goal of this thesis was the synthesis of free amino acids, in the last part the hydrolysis of some of the Boc-BMI-derivatives was carried out.

