

Abb. 3. Die Kristallstrukturanalyse des Komplexes aus **1** ( $m = 3$ ) und **4** zeigt drei Gastmoleküle außerhalb des Hohlraumes. Innerhalb des Hohlraumes befinden sich lediglich zwei Chlorid-Gegenionen.

statische Kräfte mit dem Wirtmolekül in Wechselwirkung. Somit untermauern die Röntgenstrukturanalysen unsere NMR-Studien, die darauf hinweisen, daß die Gastmoleküle nicht in die Hohlräume eindringen. Die Assoziation beruht ausschließlich auf einem Ionenaustausch zwischen Wirt und Gast. Berücksichtigt man den Monomercharakter des Wirtmoleküls, so ist dies ein bemerkenswert effizienter Prozeß<sup>[18]</sup>.

Eingegangen am 26. April 1995 [Z 7931]

**Stichworte:** ATP · Cyclophane · Makrocyclen · Supramolekulare Chemie

- [1] Repräsentative Arbeiten: D. R. Carcanague, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1515; T. H. Webb, H. Suh, C. S. Wilcox, *ibid.* **1991**, *113*, 8554; R. Shimazawa, Y. Hashimoto, S. Iwasaki, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7197; P. C. Kearney, L. S. Mizoue, R. A. Kumpf, J. E. Forman, A. McCurdy, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9907; E. Fan, S. A. Van Arman, S. Kincaid, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 369; H.-J. Schneider, K. Philippi, J. Pöhlmann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 908; Y. Murakami, J. Kikuchi, T. Hirayama, *Chem. Lett.* **1987**, 161.
- [2] Repräsentative Arbeiten: K. Worm, F. P. Schmidtchen, A. Schier, A. Schäfer, M. Hesse, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 327; M. T. Reetz, C. M. Niemeyer, K. Harms, *ibid.* **1991**, *103*, 1515 bzw. **1991**, *30*, 1472; J. L. Sessler, T. D. Mody, D. A. Ford, V. Lynch, *ibid.* **1992**, *104*, 461 bzw. **1992**, *31*, 452; A. Bencini, A. Bianchi, M. I. Burguete, A. Domenech, E. Garcia-España, S. V. Luis, M. A. Niño, J. A. Ramirez, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 1445; J.-M. Lehn, R. Méric, J.-P. Vigneron, I. Bkouche-Waksman, C. Pascard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 62; M. W. Hosseini, A. J. Blacker, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3896; H.-J. Schneider, I. Theis, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 753; M. P. Mertes, K. B. Mertes, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 413; Y. Murakami, J. Kikuchi, T. Ohno, O. Hayashida, M. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7672; F. Vögtle, H. Sieger, W. M. Müller, *Top. Curr. Chem.* **1981**, *98*, 107.
- [3] Das Konzept der „chemischen Systeme“ und dessen Beziehung zur Supramolekularen Chemie ist beschrieben in: F. M. Menger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1086.
- [4] T. P. Abbiss, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2248.
- [5] J. C. Salamone, B. Snider, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1970**, *8*, 3495.
- [6] M. A. Petti, T. J. Sheppard, R. E. Barrans, Jr., D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6825.
- [7] H.-J. Schneider, T. Blatter, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1163.
- [8] F. Diederich, K. Dick, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8024.
- [9] F. P. Schmidtchen, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1115.
- [10] A. E. Derome, *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, Pergamon, New York, **1987**, Kap. 7.
- [11] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703.
- [12] K. A. Conors, *Binding Constants. The Measurement of Complex Stability*, Wiley, Chichester, **1987**.
- [13] B. Dietrich, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, R. B. Sessions, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1282.

- [14] H.-J. Schneider, T. Blatter, B. Palm, U. Pfingst, W. Rüdig, I. Theis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7704.
- [15] T. Li, S. J. Krasne, B. Persson, H. R. Kaback, F. Diederich, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 380.
- [16] J.-M. Lehn, R. Méric, J.-P. Vigneron, I. Bkouche-Waksman, C. Pascard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 62.
- [17] A. D. Hamilton, N. Pant, A. Muehldorf, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 533.
- [18] Röntgenstrukturdaten für  $C_{46}H_{76}N_8 \cdot (H_2O)_{20} \cdot Cl_8$ : Monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 6.922(2)$ ,  $b = 30.655(2)$ ,  $c = 15.962(2)$  Å,  $\beta = 92.83(2)^\circ$ ,  $V = 3383.0(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Von 6044 gemessenen Reflexen waren 4459 symmetriunabhängig. 3862 Reflexe ( $I > 6\sigma(I)$ ) wurden zur Verfeinerung benutzt;  $R = 0.053$ . Bestimmung der Gitterparameter und Intensitätsmessungen wurden an einem Siemens-P4RA-Diffraktometer ( $Cu_K\alpha$ -Strahlung,  $\mu = 3.641$  cm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{max} = 113^\circ$ ) durchgeführt. Zur empirischen Absorptionskorrektur und Strukturbestimmung wurde SHELXS-86, zur Strukturverfeinerung SHELXTL IRIS herangezogen. – Einkristallstrukturdaten für  $(C_{10}H_6O_6S_2)_3(CH_3OH)_3(H_2O)_{13}$ : Triklinische Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 15.995(3)$ ,  $b = 17.263(3)$ ,  $c = 17.405(3)$  Å,  $\alpha = 94.55(3)^\circ$ ,  $\beta = 99.67(3)^\circ$ ,  $\gamma = 107.50(3)^\circ$ ,  $V = 4475.0(14)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Von 13 502 gemessenen Reflexen waren 11 960 symmetriunabhängig. 11 960 Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ) wurden zur Verfeinerung benutzt;  $R = 0.1045$ . Bestimmung der Gitterparameter und Intensitätsmessungen wurden an einem Siemens-P4RA-Diffraktometer ( $Cu_K\alpha$ -Strahlung,  $\mu = 2.505$  cm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{max} = 113.5^\circ$ ) durchgeführt. Zur empirischen Absorptionskorrektur und Strukturbestimmung wurde SHELXS-86, zur Strukturverfeinerung SHELXTL-93 IRIS herangezogen. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

## Eine yttriumhaltige starke Lewis-Säure zur heterogenen Katalyse der Diels-Alder-Reaktion\*\*

Alive Keshavaraja, Vishnumurthy R. Hegde, Bipin Pandey\*, Arumugamangalam V. Ramaswamy\*, Pradeep Kumar und T. Ravindranathan\*

Seit geraumer Zeit hat Yttrium in der Supraleiter-Forschung einen bedeutenden Stellenwert erlangt<sup>[1]</sup>, jedoch ist über die Verwendung von Yttrium in der Organischen Chemie sehr wenig bekannt<sup>[2]</sup>. So waren unlängst die Bemühungen von Evans et al.<sup>[3]</sup>,  $YI_3$  als Katalysator für die stereoselektive Reduktion in Gegenwart geeigneter Auxiliare einzusetzen, ebensowenig erfolgreich wie der Versuch von Kobayashi et al.,  $Y(OTf)_3$  ( $Tf = \text{Trifluormethansulfonyl}$ ) als Diels-Alder-Katalysator zu verwenden<sup>[4]</sup>. Da Yttrium aufgrund seiner leeren d-Orbitale die Möglichkeit bietet, stark Lewis-saure Einheiten in einem heterogenen Katalysator zu bilden, ist die Entwicklung eines derartigen Katalysators für die organische Synthese überaus wünschenswert. Wir berichten hier über die Darstellung und Charakterisierung des ersten yttriumhaltigen Lewis-Säure-Katalysators und seine Anwendungen, hauptsächlich in Diels-Alder-Reaktionen sowie in einer Hetero-Diels-Alder-Reaktion. Die Acidität des Katalysators wurde durch FT-IR-Untersuchun-

[\*] Dr. A. V. Ramaswamy, A. Keshavaraja  
Catalysis Division  
National Chemical Laboratory  
Pune 411 008 (Indien)  
Telefax: Int. + 212/330 233

Dr. B. Pandey, V. R. Hegde, Dr. P. Kumar, Dr. T. Ravindranathan  
Organic Chemistry: Technology Division

[\*\*] NCL Communication Nr. 6049. A. K. und V. R. H. danken dem Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi, für ein Forschungstipendium. Die Autoren danken Dr. S. G. Hegde für die FT-IR-Untersuchungen und die anregenden Diskussionen.

gen<sup>[5]</sup>, potentiometrische Titrations<sup>[6]</sup> sowie anhand der temperaturabhängigen Desorption von Ammoniak (TPD)<sup>[7]</sup> nachgewiesen; seine Oberfläche wurde durch N<sub>2</sub>-Adsorption (BET-Methode) bestimmt<sup>[8]</sup>.

Zur Herstellung des Katalysators wurde eine Mischung aus einer wäßrigen Yttriumnitratlösung und einer wäßrigen Zirkonynitratlösung im Molverhältnis 16:84 mit wäßrigem Ammoniak (28%) unter starkem Rühren versetzt, bis ein pH-Wert von 8.5 erreicht war und ein Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde mit entionisiertem Wasser gewaschen, bei 110 °C getrocknet, anschließend mit 2 N Schwefelsäure behandelt und erneut 24 h bei 120 °C getrocknet. Schließlich wurde er mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2 K min<sup>-1</sup> auf 500 °C erhitzt und 3 h calciniert. Auf diese Weise konnte ein stark saures Material mit katalytischen Eigenschaften erhalten werden, das sich aus 82.6 Mol-% Zr, 15.6 Mol-% Y und 1.8 Mol-% S zusammensetzt (durch Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) ermittelt). Die physikochemische Charakterisierung des Katalysators erfolgte mit Pulverdiffraktometrie (XRD), FT-IR-Spektroskopie, potentiometrischen Titrations, temperaturabhängiger Desorption (TPD), Rasterelektronenspektroskopie (SEM) und N<sub>2</sub>-Adsorption. Das Pulverdiffraktogramm der Verbindung weist auf die Bildung einer kubischen Phase hin (Abb. 1). Das IR-Spektrum von Pyridin, welches am Katalysator adsorbiert ist, zeigt Absorptionsbanden bei 1640, 1605, 1577, 1542, 1490 und 1444 cm<sup>-1</sup> (Abb. 2). Die starken Absorptionsbanden bei 1605

und 1444 cm<sup>-1</sup> deuten auf koordiniertes Pyridin an den Lewis-sauren Einheiten des Katalysators. Die schwache Absorption bei 1542 cm<sup>-1</sup>, die dem Pyridinium-Ion zugeordnet werden kann, zeigt die Gegenwart einiger Brönsted-acider Bereiche an<sup>[5]</sup>. Die potentiometrische Titration der sauren Einheiten mit *n*-Butylamin in nichtwäßrigem Medium (Abb. 3) verdeutlicht

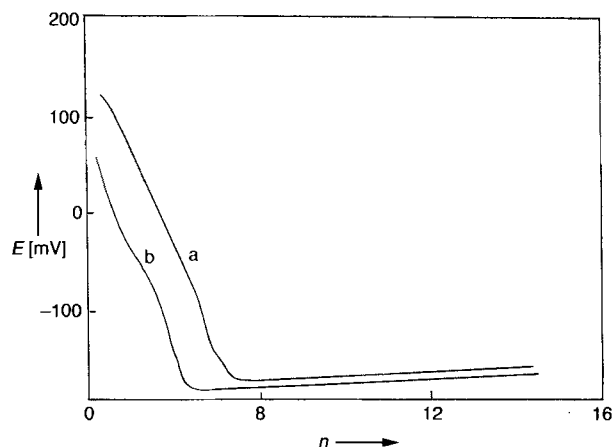


Abb. 3. Potentiometrische Titrationskurven des sulfonierten Katalysators (Kurve a) mit Yttrium und (Kurve b) ohne Yttrium in CH<sub>3</sub>CN. Angaben siehe Lit. [7]. *n* = Zahl der Moläquivalente *n*-Butylamin pro g.

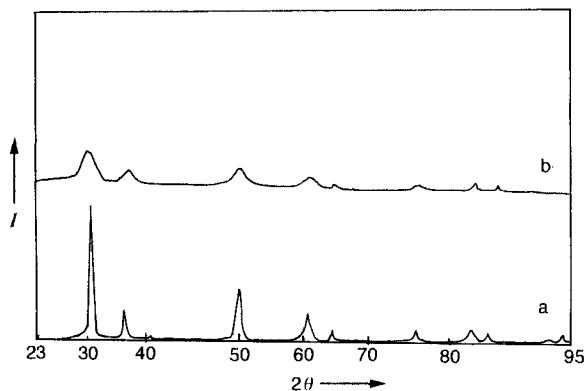


Abb. 1. Pulverdiffraktogramm des yttriumhaltigen Katalysators vor (a) und nach (b) Behandlung mit Schwefelsäure. Das Diffraktogramm wurde auf einem Rigaku-Diffraktometer, Modell D/Max, IIIVC, mit Ni-gefilterter CuK<sub>α</sub>-Strahlung aufgenommen. *I* = Intensität (willkürliche Einheiten).

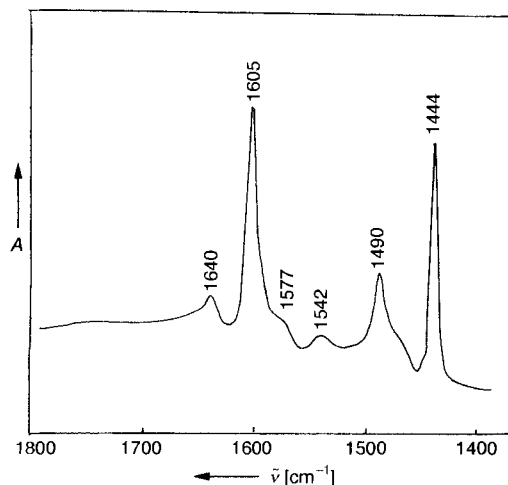


Abb. 2. FT-IR-Spektrum von am yttriumhaltigen Katalysator adsorbierten Pyridin, aufgenommen mit einem Nicolet-60-SXB-FT-IR-Spektrometer. *A* = Absorption (willkürliche Einheiten).

den Einfluß von Yttrium bei der Vergrößerung der Zahl von sauren Bereichen. So betrug die Menge an verbrauchtem *n*-Butylamin 7.7 Moläquiv. g<sup>-1</sup> beim yttriumhaltigen Katalysator und beim yttriumfreien Katalysator 5.8 Moläquiv. g<sup>-1</sup>. Auf die Gegenwart von sehr stark sauren Einheiten im Katalysator deutet auch das Maximum bei 530 °C im TPD-Profil hin (Abb. 4)<sup>[7]</sup>. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme

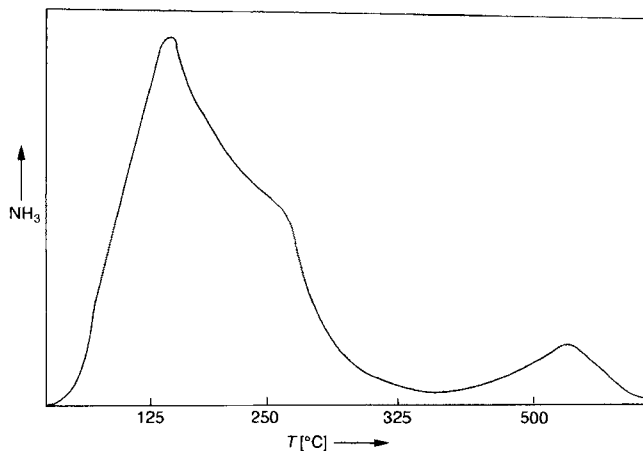


Abb. 4. TPD-Profil (Ammoniak) des yttriumhaltigen Katalysators, aufgenommen auf einer Sorbstar-Apparatur, Institute of Isotopes, Ungarn, mit Helium als Trägergas und einer Flußgeschwindigkeit von 50 mL min<sup>-1</sup> sowie mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K min<sup>-1</sup> von Raumtemperatur auf 625 °C. NH<sub>3</sub> = Menge an desorbiertem Ammoniak (willkürliche Einheiten).

zeigt, daß einheitlich große Partikel (ca. 0.3 µm) vorliegen (Abb. 5). Die mit der BET-Methode bestimmte Oberfläche<sup>[8]</sup> der Probe betrug 150 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Die Gitterdefekte, welche durch den Einbau von Yttrium in die Zr<sup>4+</sup>-Positionen verursacht werden, scheinen die Zahl und die Lewis-sauren Eigenschaften der aktiven Stellen des Katalysators zu erhöhen.

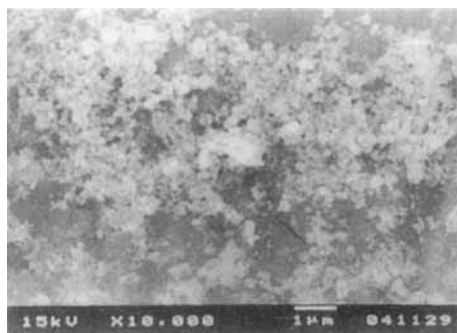
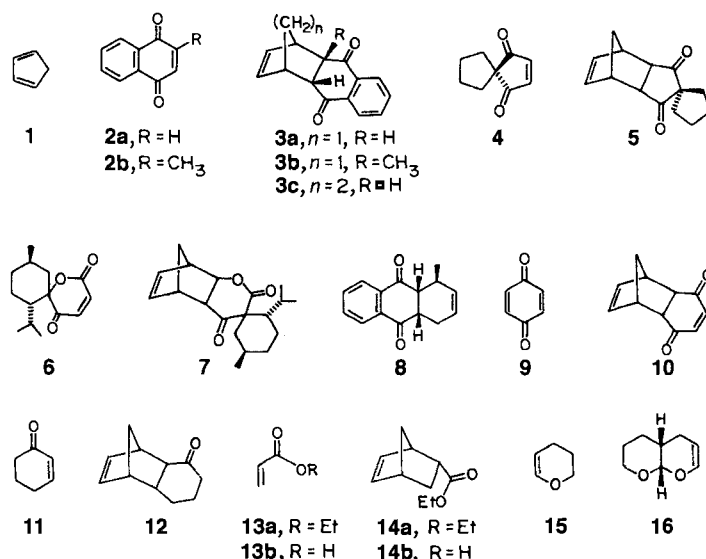


Abb. 5. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Katalysators.

Die Diels-Alder-Reaktion (D-A-Reaktion) und ihre Varianten wie die intramolekulare D-A-Reaktion, die Hetero-D-A-Reaktion, die D-A-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf sowie die asymmetrische D-A-Reaktion bieten dem präparativ arbeitenden, organischen Chemiker weitreichende Möglichkeiten für den Aufbau komplexer Strukturen. In den letzten Jahren nahm besonders das Interesse an der Reaktivitätssteigerung<sup>[9]</sup> sowie an der Veränderung der Selektivität<sup>[10]</sup> in D-A-Reaktionen zu. So ist die Beschleunigung der D-A-Reaktion ein Prüfstein für neuentdeckte Lewis-Säuren<sup>[11]</sup>. Eine der neueren Entwicklungen auf diesem Gebiet ist LiClO<sub>4</sub> in Ether<sup>[12]</sup>, wobei die Beschleunigung der D-A-Reaktion wahrscheinlich auf der starken Lewis-Acidität des Lithium-Ions beruht<sup>[13]</sup>. Nachdem Kobayashi et al. berichtet hatten, daß Y(OTf)<sub>3</sub> sich nicht eignet, um die D-A-Reaktion zwischen Cyclopentadien **1** und 1,4-Naphthochinon **2a** (Schema 1) zu beschleunigen<sup>[4]</sup>, haben wir als Musterbeispiel die Reaktion dieses Systems mit unserem Katalysator untersucht. Wie Tabelle 1 (Nr. 1) zeigt, erhält man nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur 93 % von ausschließlich dem *endo*-Produkt (100 % *endo*-Selektivität). Im Vergleich dazu liefert die Reaktion ohne Katalysator, jedoch unter sonst identi-



Schema 1. Formeln der Diene, Dienophile und D-A-Produkte aus Tabelle 1.

schon Bedingungen nur 4 % des *endo*-Produktes **3a**. Unter herkömmlichen thermischen D-A-Reaktionsbedingungen, z.B. Erhitzen unter Rückfluß in Benzol, erhält man ein Produkt mit einem *endo:exo*-Verhältnis von 95:5<sup>[14]</sup>. Die erhöhte *endo*-Selektivität sowie die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Reaktion mit unserem Katalysator veranlaßte uns, die D-A-Reaktion von **1** mit 2-Methylnaphthochinon **2b**, die als eine mit Problemen behaftete Reaktion bekannt ist, zu untersuchen<sup>[15]</sup>. Dennoch entsteht dabei **3b** quantitativ und konnte in 85 % Ausbeute isoliert werden (Nr. 2). Die Reaktion von **1** mit noch anspruchsvolleren und strukturell andersartigen Dienophilen wie den Spiroverbindungen **4** und **6** lieferte die Produkte **5** bzw. **7** in einer Ausbeute von 92 bzw. 80 % (Nr. 3 bzw. 4). **6** reagiert zwar unter D-A-Bedingungen wie Erhitzen unter Rückfluß in hochsiedenden Lösungsmitteln oder ohne Lösungsmittel, Erhitzen im Bombenrohr oder unter Einwirkung von Ultraschall sowie mit oder ohne bekannte Lewis-Säuren wie BF<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, dabei entsteht jedoch nicht mehr als 10 % von **7**<sup>[14]</sup>. Die allgemeine Anwendbarkeit der D-A-Katalyse mit dem yttriumhaltigen Reagens konnte mit weiteren Dienen und Dienophilen nachgewiesen werden (Nr. 5–9). Dennoch blieben unsere Versuche, unseren Katalysator auch bei Carbonsäuren als Dienophile anstelle der entsprechenden Ester einzusetzen, erfolglos (Nr. 9, 10). Der yttriumhaltige Katalysator konnte darüber hinaus auch bei Hetero-D-A-Reaktionen eingesetzt werden (Nr. 11)<sup>[16]</sup>.

Ein Kontrollexperiment hat gezeigt, daß die entsprechenden Reaktionen 6, 7 und 11 aus Tabelle 1 ohne Katalysator unter identischen Bedingungen nicht ablaufen. Literaturhinweise für das Mißlingen der D-A-Reaktion ohne Lewis-Säure im Falle der Reaktionen 2<sup>[15]</sup>, 3<sup>[14]</sup>, 4<sup>[14]</sup>, 6<sup>[14]</sup>, 8<sup>[17]</sup> und 11<sup>[16]</sup> liegen vor. Der Katalysator kann nach der Reaktion zurückgewonnen und erneut eingesetzt werden. Beim erneuten Einsatz des Katalysators wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

Wie zuvor anhand der Ergebnisse aus den TPD-Untersuchungen und der potentiometrischen Titrations erläutert, vergrößern die Gitterdefekte, die durch den Einbau von Yttrium hervorgerufen werden, die Zahl und die Stärke der aktiven Lewis-aciden Einheiten. Darüber hinaus verstärkt die Oxophilie von Yttrium die Reaktivität sauerstoffhaltiger Dienophile durch Absenkung ihrer LUMOs, wodurch sich der Abstand zum HOMO des Diens verringert<sup>[18]</sup>. Überraschenderweise reicht es im Falle unserer Reaktion aus, wenn das Dien mit 20 %

Tabelle 1. Durch eine yttriumhaltige Lewis-Säure katalysierte Diels-Alder-Reaktionen [a].

Nr.	Dien	Dienophil	Molverhältnis [b]	Zeit [h] [c]	Umsatz [%] [d]	Produkt [e]	Ausb. [%] [f]	<i>endo:exo</i> -Verhältnis [g]	Lit.
1	<b>1</b>	<b>2a</b>	2:1	5	100	<b>3a</b>	93	100:0	[4]
2	<b>1</b>	<b>2b</b>	2:1	10	100	<b>3b</b>	85	96:4	[15]
3	<b>1</b>	<b>4</b>	2:1	6	100	<b>5</b>	92	95:5	[14]
4	<b>1</b>	<b>6</b>	2:1	8	90	<b>7</b> [h]	80	98:2	[14]
5	[i]	<b>2a</b>	1.2:1	20	85	<b>8</b>	65	–	[4]
6	[j]	<b>2a</b>	1.2:1	48	50	<b>3c</b>	45	98:2	[4]
7	<b>1</b>	<b>9</b>	1.2:1	8	100	<b>10</b>	92	99:1	[12]
8	<b>1</b>	<b>11</b>	10:1	10	45	<b>12</b>	66	–	[17]
9	<b>1</b>	<b>13a</b>	2:1	5	100	<b>14a</b>	94	95:5	[12]
10	<b>1</b>	<b>13b</b>	2:1	20	–	<b>14b</b>	–	–	–
11 [k] [l]		<b>15</b>	1:2	20	85	<b>16</b> [m]	66	–	[16]

[a] Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Reaktionen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ca. 100 mg Dienophil in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) bei Raumtemperatur unter Rühren durchgeführt. Die Menge an eingesetztem Katalysator entsprach jeweils der halben Menge an Dienophil. [b] Molverhältnis Dien:Dienophil. [c] Reaktionszeit. [d] Verbrauch [%] an Dienophil basierend auf der Menge an zurückgewonnenem Material. Es wurde keine Zersetzung des Dienophils beobachtet. [e] Die Struktur des Hauptisomers ist angegeben. Alle Produkte wurden entweder spektroskopisch und analytisch oder durch Vergleich mit authentischen Proben charakterisiert. [f] Ausbeute [%] nach Säulenchromatographie basierend auf der Menge an wiedergewonnenem Ausgangsmaterial. [g] Das *endo:exo*-Verhältnis wurde gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischen Proben von beiden Isomeren bestimmt. [h] Vgl. Lit. [4]. [i] (*E*)-1,3-Pentadien. [j] 1,3-Cyclohexadien. [k] Die Reaktion wurde ohne Lösungsmittel durchgeführt. [l] Acrolein. [m] Nur ein Regio- und Stereoisomer wurde erhalten.

Überschuß vorliegt. Damit findet eine effiziente D-A-Reaktion statt, was unter herkömmlichen Bedingungen nicht der Fall ist. So wurde mit unserem Katalysator weder eine Dimerisierung von **1** noch von 1,3-Cyclohexadien beobachtet.

Fassen wir zusammen: Ein yttriumhaltiger Katalysator wurde mit einer neuen Methode hergestellt und anhand von XRD-, SEM- und BET-Oberflächen-Untersuchungen charakterisiert. Seine Lewis-Acidität wurde durch das FT-IR-Spektrum von absorbiertem Pyridin, die Desorption von Ammoniak und potentiometrische Titration nachgewiesen. Die generelle Anwendbarkeit des neuen Lewis-Säure-Katalysators für die D-A-Reaktion konnte an mehreren Beispielen aufgezeigt werden. Derzeit untersuchen wir den Einsatz des Katalysators als starke Lewis-Säure in weiteren organischen Reaktionen.

### Experimentelles

In einem typischen Experiment (Tabelle 1, Nr. 1) wurden Cyclopentadien **1** (0.198 g, 0.003 mol), 1,4-Naphthochinon (0.158 g, 0.001 mol) **2a** und der Katalysator (0.075 g, entspricht 50% der eingesetzten Menge an Dienophil) in 10 mL Dichlormethan bei Raumtemperatur 5 h gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Der Katalysator wurde abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Elutionsmittel: Aceton (5%)/Petrol-ether). Es wurden 0.2083 g des *endo*-Addukts **3a** erhalten (93% Ausbeute).

Eingegangen am 29. April 1995 [Z 7942]

**Stichworte:** Diels-Alder-Reaktionen · Heterogene Katalyse · Lewis-Säuren · Yttriumverbindungen

- [1] S. M. Zahurak, D. Werder, *Nature (London)* **1987**, 329, 423.
- [2] Unlängst wurde über die selektive Oxidation von Isobutan mit  $Y_2O_3$ -CeF<sub>3</sub> berichtet: W. D. Zhang, D. L. Tang, X. P. Zhou, H. L. Wan, K. R. Tsai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 771.
- [3] D. A. Evans, S. G. Nelson, M. R. Gagne, A. R. Muci, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9800.
- [4] S. Kobayashi, I. Hachiya, M. Araki, H. Ishitani, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3755.
- [5] N. Mizuno, H. Fujii, H. Igarashi, M. Misono, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7151.
- [6] R. Cid, G. Pecchi, *Appl. Catal.* **1985**, 14, 15.
- [7] M. J. F. M. Verhaak, A. J. van Dillen, J. W. Geus, *Appl. Catal.* **1993**, 105, 251.
- [8] Die spezifische Oberfläche wurde durch BET (Brunner-Emmett-Teller)-N<sub>2</sub>-Adsorption mit einer Omnisorp-100-CX-Apparatur bestimmt.
- [9] Übersichtsartikel über die Katalyse von D-A-Reaktionen: U. Pindur, G. Lutz, C. Otto, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 741.
- [10] a) B. Pandey, P. V. Dalvi, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1724; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1612; b) W. R. Roush, B. B. Brown, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3380; c) B. Pandey, P. V. Dalvi, A. A. Athawale, B. G. Pant, P. P. Kewale, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1505.
- [11] Siehe Abschnitt VI-B und X in Lit. [9].
- [12] P. A. Grieco, J. J. Nunes, M. D. Gaul, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4595.
- [13] a) A. Casasch, G. Desimoni, G. Faita, A. G. Invernizzi, S. Laneti, P. P. Rightetti, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8002; b) R. M. Pagni, G. W. Kabalka, S. Bains, M. Presco, J. Wilson, J. Bartmess, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3130.
- [14] B. Pandey, C. U. Dinesh, R. S. Reddy, V. R. Hegde, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] V. K. Singh, B. N. Raju, P. T. Deota, *Synth. Commun.* **1988**, 18, 567.
- [16] S. Danishefsky, M. Bednarski, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 721.
- [17] E. C. Angell, F. Fringuelli, M. Guo, L. Minuti, A. Taticchi, E. Wenkert, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4325.
- [18] Lewis-Säuren senken das LUMO von Dienophilen ab: a) K. N. Houk, R. W. Strozier, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4094; b) D. M. Birney, K. N. Houk, *ibid.* **1990**, 112, 4127.

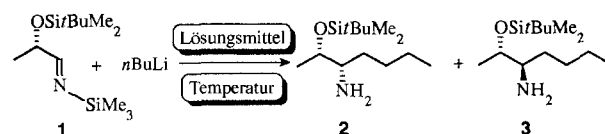
## Der Temperatur- und Lösungsmiteleinfluß auf die nucleophile Addition von *n*-Butyllithium an das *N*-(Trimethylsilyl)imin von (2*S*)-Milchsäurealdehyd\*\*

Gianfranco Cainelli\*, Daria Giacomini und Martin Walzl

Die Untersuchungen der diastereoselektiven Umwandlung eines trigonalen Kohlenstoffzentrums in ein tetragonales unter dem stereochemisch dirigierenden Einfluß eines benachbarten chiralen Zentrums haben Organikern wertvolle Informationen zum Mechanismus und für Synthesen geliefert. Unter diesen Studien sind die über die 1,2-asymmetrische Induktion bei Additionen von metallorganischen Reagentien an Carbonylverbindungen am intensivsten und am fruchtbarsten gewesen<sup>[1]</sup>. Das stereochemische Ergebnis dieser Reaktionen ist von besonderer Bedeutung, und Modelle sind vorgeschlagen worden, um die Diastereoselektivität zu erklären und vorauszusagen. Aufgrund experimenteller und theoretischer Analysen sind die ursprünglichen Cram-Regeln<sup>[2]</sup> umformuliert worden, und sind nun als das Felkin-Anh-Modell<sup>[3]</sup> und das Cram-Chelatmodell<sup>[4]</sup> bekannt. In ersterem wird hauptsächlich mit sterischen und/oder stereoelektronischen Erwägungen argumentiert, während in letzterem hauptsächlich die zweizählige Anbindung des Substrates an das Metallgegenkation betrachtet wird. In keinem dieser Modelle werden allerdings Temperatur- und Lösungsmiteleinflüsse berücksichtigt.

Kürzlich haben wir gezeigt, daß die Diastereoselektivität der Addition von Organomagnesiumverbindungen an O-geschützten (2*S*)-Milchsäurealdehyd bei  $-78^\circ\text{C}$  sehr vom gewählten Äther als Lösungsmittel abhängt<sup>[5]</sup>. Besonders bei der *O*-Triisopropylsilylverbindung und mit MeMgBr konnte beim Wechsel von THF (*syn:anti* = 36:64) zu *tert*-Butylmethylether (*syn:anti* = 84:16) die Diastereoselektivität nahezu völlig umgekehrt werden.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur  $\pi$ -facialen Selektivität bei  $\alpha$ -Hydroxymetalloimin<sup>[6]</sup> berichten wir hier über den Einfluß der Reaktionstemperatur und des Lösungsmittels auf die Diastereoselektivität der Addition von *n*BuLi an das *N*-(Trimethylsilyl)imin **1**<sup>[7]</sup> von (2*S*)-*O*-(*tert*-Butyldimethylsilyl)milchsäurealdehyd (Schema 1).



Schema 1. Lösungsmittel: THF, *n*-Hexan, *t*BuOMe.

Die Additionen wurden durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge an *n*BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) zu reinem **1** in unterschiedlichen Lösungsmitteln (THF, *tert*-Butylmethylether, *n*-Hexan) durchgeführt. Die Temperatur wurde über einen Bereich von ca.  $130^\circ\text{C}$  variiert. Der Diastereomerenüberschuß der Produkte **2** und **3** wurde  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch an den er-

[\*] Prof. Dr. G. Cainelli, Dr. D. Giacomini  
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“  
Via Selmi, 2, I-40126 Bologna (Italien)  
Telefax: Int. + 51/259456  
E-mail: cainelli@ciam01.ciam.unibo.it

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) und vom Consiglio Nazionale della Ricerche (CNR) unterstützt.