

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 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeF}_3$ 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_2 -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.

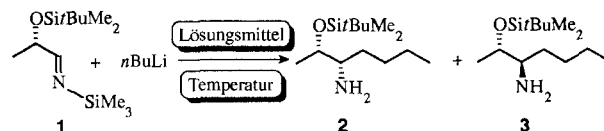
Der Temperatur- und Lösungsmiteleinfluß auf die nucleophile Addition von *n*-Butyllithium an das *N*-(Trimethylsilyl)imin von (2*S*)-Milchsäurealdehyd**

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^[1]. 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^[2] umformuliert worden, und sind nun als das Felkin-Anh-Modell^[3] und das Cram-Chelatmodell^[4] 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°C sehr vom gewählten Äther als Lösungsmittel abhängt^[5]. 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 π -facialen Selektivität bei α -Hydroxymetalloimin^[6] 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**^[7] 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°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.

Tabelle 1. Temperatur- und Lösungsmiteleinfluß auf die Diastereoselektivität der nucleophilen Addition von *n*-Butyllithium an das *N*-(Trimethylsilyl)imin von (2*S*)-*O*-(*tert*-Butyldimethylsilyl)milchsäurealdehyd. Die *de*-Werte wurden ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

Lösungsmittel	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	<i>syn/anti</i>	<i>de</i> [%]	Ausb. [%]
THF	-90	2	98:2	96	61
THF	-78	2	94:6	88	41
THF	-70	2	93:7	86	64
THF	-65	2	92:8	84	57
THF	-60	2	84:16	68	53
THF	-55	2	84:16	68	78
THF	-50	2	78:22	56	57
THF	-40	2	73:27	46	76
THF	-35	2	72:28	44	57
THF	-30	2	66:34	32	65
THF	-20	2	67:33	34	65
THF	-10	1.5	65:35	30	61
THF	0	1.5	65:35	30	86
THF	16	1	65:35	30	49
THF	25	0.5	65:35	30	50
THF	31	0.5	65:35	30	45
<i>t</i> BuOMe	-90	2	73:27	46	79
<i>t</i> BuOMe	-70	2	73:27	46	78
<i>t</i> BuOMe	-50	2	73:27	46	89
<i>t</i> BuOMe	-20	2	67:33	34	80
<i>t</i> BuOMe	0	2	68:32	36	81
<i>t</i> BuOMe	30	0.5	64:36	28	80
<i>n</i> -Hexan	-90	2	28:72	-44	70
<i>n</i> -Hexan	-70	2	45:55	-10	65
<i>n</i> -Hexan	-50	2	44:56	-12	68
<i>n</i> -Hexan	-30	2	68:32	36	74
<i>n</i> -Hexan	0	2	75:25	50	70
<i>n</i> -Hexan	32	0.5	78:22	56	75
<i>n</i> -Hexan	54	0.1	78:22	56	72

haltenen Reaktionsmischungen bestimmt^[8]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Bei niedriger Temperatur hängt das *syn/anti*-Verhältnis stark vom Lösungsmittel ab: Es reicht von 98:2 in THF bis 28:72 in *n*-Hexan. Bei höherer Temperatur werden in den drei Lösungsmitteln ähnliche *syn/anti*-Verhältnisse im Bereich zwischen 65:35 (THF) und 78:22 (*n*-Hexan) erhalten. Die größten Diastereoselektivitätsunterschiede in Abhängigkeit von der Temperatur wurden mit THF und *n*-Hexan als Lösungsmittel festgestellt; mit *tert*-Butylmethylether hat die Temperatur nur einen geringen Einfluß auf das *syn/anti*-Verhältnis. Die Temperaturabhängigkeit der *de*-Werte wurde gemäß einer modifizierten Eyring-Gleichung^[9] analysiert: $\ln P = -(\Delta\Delta H^\ddagger/RT) + (\Delta\Delta S^\ddagger/R)$ mit $P = k(\text{syn-Aminol})/k'(\text{anti-Aminol}) = I(\text{syn-Aminol})/I'(\text{anti-Aminol})$; *k* und *k'* sind die Gesamtgeschwindigkeitskonstanten, *I* und *I'* die Intensitäten der CHNH₂-Signale in den ¹H-NMR-Spektren von **2** und **3**. Die Ergebnisse sind in Abbildung 1 dargestellt.

Das Eyring-Diagramm zeigt für jedes Lösungsmittel zwei lineare Bereiche mit einem charakteristischen Inversionspunkt. Die Temperatur am Inversionspunkt wird als Inversionstemperatur *T*_{inv} bezeichnet. Inversionspunkte wurden bereits bei vielen stereoselektiven Prozessen festgestellt^[10], bei einer nucleophilen Addition ist dies allerdings erstmals der Fall. Gemäß Scharf et al.^[11] weist dieser Sachverhalt auf das Vorhandensein von mindestens zwei Selektionsschritten im Reaktionsmechanismus hin. Folglich werden zwei Sätze von Aktivierungsparametern ($\Delta\Delta H_1^\ddagger$, $\Delta\Delta S_1^\ddagger$ für *T* > *T*_{inv} und $\Delta\Delta H_2^\ddagger$, $\Delta\Delta S_2^\ddagger$ für *T* < *T*_{inv}) erhalten.

Beträchtliche Aufmerksamkeit ist der Bedeutung der Differenz $\delta\Delta H^\ddagger = \Delta\Delta H_1^\ddagger - \Delta\Delta H_2^\ddagger$ gezollt worden^[12]. Die Auftragung von $\delta\Delta H^\ddagger$ gegen den entsprechenden Entropieausdruck $\delta\Delta S^\ddagger$ ergibt eine Gerade (Abb. 2), aus deren Steigung

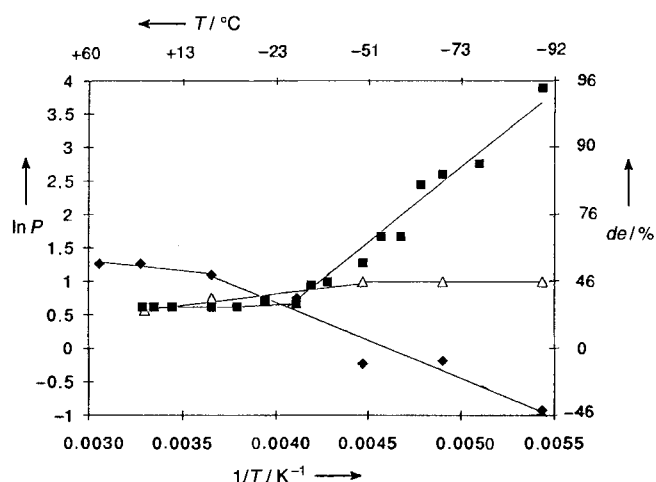


Abb. 1. Eyring-Diagramm für die bei der nucleophilen Addition von *n*-Butyllithium an **1** bei unterschiedlichen Temperaturen in THF (■), *t*BuOMe (Δ) sowie *n*-Hexan (◆) erhaltenen Diastereomerenüberschüsse.

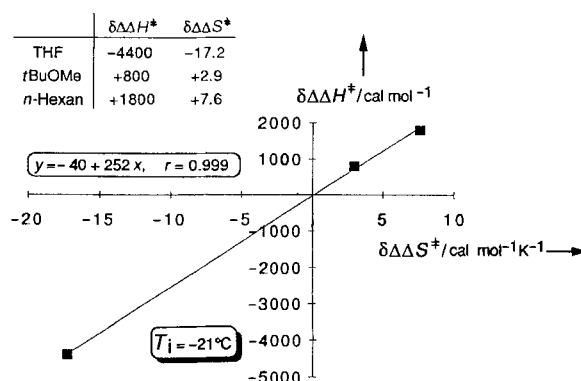


Abb. 2. $\delta\Delta\Delta H^\ddagger/\delta\Delta\Delta S^\ddagger$ -Diagramm zur Bestimmung der Isoinversionstemperatur *T*_i.

die Isoinversionstemperatur *T*_i zu +252 K (–21 °C) bestimmt wurde. Nach Scharf et al. weisen Reaktionen mit hoher Stereoselektivität *T*_{inv}-Werte auf, die nahe bei *T*_i liegen. Bei der Addition an **1** können mit dem Lösungsmittel THF, für das *T*_{inv} ≈ *T*_i gilt, tatsächlich sehr hohe *de*-Werte erreicht werden, während mit *n*-Hexan und *t*BuOMe, deren *T*_{inv} sich deutlich von der Isoinversionstemperatur *T*_i unterscheiden, niedrige *de*-Werte resultieren. Bemerkenswert ist, daß in unserem Fall bei *T* = *T*_i die Diastereoselektivität ein Minimum aufweist^[13]. Unsere Ergebnisse sind mit einem Stufenprozeß mit mindestens zwei diastereoselektiven Schritten in Einklang, die durch Temperatur und Lösungsmittel jeweils unterschiedlich beeinflusst werden. Es ist nicht leicht, bereits jetzt einen genauen Mechanismus zu formulieren, doch ist offensichtlich, daß das Lösungsmittel einen großen Einfluß auf die Struktur der Zwischenstufe hat^[14]. Angesichts der hohen Ladungsdichte des Lithiumkations ist es sehr vernünftig anzunehmen, daß der stereochemische Verlauf dieser Addition zumindest bei niedriger Temperatur durch Lithium-chelatisierung kontrolliert wird. So könnte das Milchsäureimin **1** mit seinen zwei potentiell chelatisierenden Gruppen^[15] mit *n*-Butyllithium chelatisierte Spezies bilden. Bei hoher Temperatur, wo das Lösungsmittel nur einen kleinen Einfluß zu haben scheint und Entropiekontrolle vorherrscht, könnten am Reaktionsmechanismus offene Zwischenprodukte mit mehr Freiheitsgraden beteiligt sein. Nichtsdestotrotz machen unsere Ergebnisse auch ohne experimentelle Strukturbeurteilung für die

beteiligten Zwischenprodukte die Grenzen heutiger Modelle für die Interpretation der 1,2-asymmetrischen Induktion bei diesen Reaktionen deutlich. Tatsächlich werden bei allen klassischen Modellen weder Temperatur- noch Lösungsmiteleinflüsse berücksichtigt.

Experimentelles

In einem typischen Experiment wurde **1** (0,259 g, 1,00 mmol) in 5 mL wasserfreiem Lösungsmittel (THF, *t*BuOMe oder *n*-Hexan) unter Inertgas gelöst und die Lösung auf die gewünschte Temperatur gekühlt; dann wurde *n*BuLi (1,20 mmol, 0,75 mL 1,6 M Lösung in *n*-Hexan) hinzugefügt. Nach der in Tabelle 1 angegebenen Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung bei 0 °C mit einer gesättigten wässrigen NH₄Cl-Lösung hydrolysiert, mit CH₂Cl₂ (3 × 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Aus der ¹H-NMR-spektroskopischen Analyse des Rohproduktes wurden die *syn/anti*-Verhältnisse und die *de*-Werte erhalten. Zur Bestimmung der Ausbeute wurde der Rückstand chromatographisch an Kieselgel gereinigt; man erhielt eine Mischung aus den beiden Aminolen **2** und **3**.

Eingegangen am 17. Mai 1995 [Z 8000]

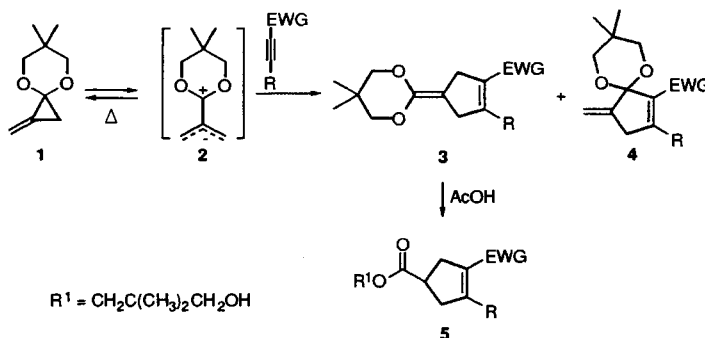
Stichworte: Hydroxyaldehyde · Imine · Nucleophile Additionen

- [1] J. M. Coxon, K. N. Houk, R. T. Luijbrand, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 418, zit. Lit.
- [2] D. J. Cram, F. A. A. Elhazef, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5828.
- [3] a) M. Cherest, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2199; b) N. T. Anh, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.* **1977**, *1*, 61; c) *Top. Curr. Chem.* **1980**, *88*, 145.
- [4] a) D. J. Cram, K. R. Kopecky, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2748; b) M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 556; c) E. L. Eliel, S. V. Frye, E. R. Hortelano, X. Chen, X. Bai, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1591; d) M. T. Reetz, B. Raguse, T. Seitz, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8561; e) S. Mori, M. Nakamura, E. Nakamura, N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5055.
- [5] G. Cainelli, D. Giacomini, F. Perciaccante, A. Trerè, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 1913.
- [6] a) G. Cainelli, M. Panunzio, D. Giacomini, G. Martelli, G. Spunta, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6879; b) G. Cainelli, D. Giacomini, E. Mezzina, M. Panunzio, P. Zarantonello, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2967; c) G. Cainelli, D. Giacomini, M. Panunzio, P. Zarantonello, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7783.
- [7] Das Imin **1** wurde nach Lit. [6a] hergestellt. Um das Imin vollständig von Me₃SiOLi abzutrennen, wurde es bei +44 °C (2,4 × 10⁻⁶ Torr) destilliert (klares Öl).
- [8] Die Diastereoselektivität der Aminolbildung ist durch den *de*-Wert des *syn*-Adduktes charakterisiert, der durch Integration der CHNH₂-Signale im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt wurde.
- [9] a) H. Eyring, *J. Phys. Chem.* **1935**, *3*, 107; b) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York, **1941**, Kap. 4.
- [10] a) H. Buschmann, H.-D. Scharf, N. Hoffmann, M. W. Plath, J. Runsink, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5367; b) T. Göbel, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1329; c) I. Toth, I. Guo, B. E. Hanson, *Organometallics* **1993**, *12*, 848; d) J. Brunne, N. Hoffmann, H.-D. Scharf, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6819; e) J. Muzart, F. Hénin, J.-P. Pète, A. M'Boougou-M'Passi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2531; f) M. Palucki, P. J. Pospisil, W. Zhang, N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9333.
- [11] Übersichtsartikel: H. Buschmann, H.-D. Scharf, N. Hoffmann, P. Esser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 477.
- [12] Ein aktueller Beitrag ist beispielsweise: K. J. Hale, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 357.
- [13] Das beobachtete *de*-Minimum bei *T* = *T*_i scheint selten zu sein. Wie in Lit. [11] berichtet wird, weist die Diastereoselektivität der meisten untersuchten Reaktionen bei *T*_i ein Maximum auf.
- [14] Der Lösungsmiteleinfluß könnte einem unterschiedlichen Aggregationszustand der beteiligten Reaktanten und Zwischenprodukte sowie dem unterschiedlichen Vermögen des Lösungsmittels, die aktivierten Komplexe der Reaktion zu koordinieren, zugeschrieben werden.
- [15] N-Li-O-Chelatierung: E. M. Arnett, M. A. Nichols, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7059.

Ein einfacher Weg zu Cyclopentenonen durch eine [3 + 2]-Cycloadditionsreaktion zwischen einem dipolaren Trimethylenmethan und Alkinen**

Shigeru Yamago, Satoshi Ejiri† und Eiichi Nakamura*

Alkine sind als in der Diels-Alder-Reaktion relativ unreaktive Dienophile bekannt^[1]. Ihre Reaktivität als 2π-Elektronen-reagentien bei der isoelektronischen Cycloadditionsreaktion mit 4π-Trimethylenmethan(TMM)-Verbindungen (vgl. **2**) ist sogar noch geringer, so daß die erwarteten [3 + 2]-Cycloaddukte nur unter speziellen Bedingungen (d.h. mit einem hochreaktiven Alkin in großem Überschuß) entstehen^[2]. Die [3 + 2]-Cycloadditionsreaktionen mit metallkomplexiertem TMM^[3] und verwandten Verbindungen^[4] sind ebenfalls nur begrenzt einsetzbar. Diese Situation ist besonders deshalb bedauerlich, weil eine solche Cycloaddition eine effiziente einstufige Synthese von substituierten Cyclopentenonen ermöglichen würde. Bisher gibt es nur wenige synthetisch bedeutsame Wege zu diesem System^[5]. Wir beschreiben hier das erste effektive Abfangen einer TMM-Verbindung durch ein Alkin am Beispiel des dipolaren **2**, das durch Thermolyse von **1** reversibel erzeugt wird^[6]. Wird ein äquimolares Gemisch aus einem elektronenarmen Alkin und der gut zugänglichen TMM-Vorstufe **1** (siehe *Experimentelles*)^[7] auf 80–100 °C erhitzt, erhält man nach Hydrolyse des Ketenacetals **3** mit wässriger AcOH in CH₃CN den Cyclopentencarbonsäureester **5**. Die Reaktion verläuft rein thermisch und unter neutralen Bedingungen.



Im Anfangsstadium unserer Untersuchungen beobachteten wir, daß Alkine tatsächlich gegenüber **2** weniger reaktiv sind als strukturell verwandte Olefine^[7a, 8]. Die Reaktion von **1** mit 2-Heptensäuremethylester in Toluol lief erst bei 100 °C (56 h) ab, während (*E*)-2-Hexensäuremethylester bei 80 °C reagierte^[9]. Dennoch war die Cycloaddition an einen acetylenischen Ester (EWG = CO₂Me, CO₂*i*Pr Gruppe) bei 80–100 °C effizient. Sie führte zum säurelabilen Ketenacetal **3**, das in den Dicarbonsäureester **5** überführt wurde, der in akzeptabler Ausbeute isoliert werden konnte (Tabelle 1, Einträge 1–4). Außerdem

[*] Prof. E. Nakamura

Department of Chemistry, The University of Tokyo
Hongo, Tokio 113 (Japan)
Telefax: Int. + 3/5800-6889
E-mail: nakamura@chem.s.u-tokyo.ac.jp

Dr. S. Yamago

Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry
Kyoto University, Kyoto 606-01 (Japan)

S. Ejiri†

Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology
Meguro, Tokio 152 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert.