

Tabelle 1. Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Enantioselektivitäten der aus den Anhydriden **2** und **7–14** mit 1.20 Äquiv. Diisopropoxytitan-TADDOLaten **1** erhaltenen Isopropylhalbester. Außer bei den Produkten aus **10** und **11** [a] wurden die Enantiomerenverhältnisse durch gaschromatographische analytische Trennung der mit Diazomethan hergestellten Methylisopropylester an verschiedenen Cyclodextrin-Säulen bestimmt.

Anhydrid	<b>1</b>	Reaktionsbedingungen			Halbester Enantiomeren- verhältnis
		Zeit [d]	T [°C]	Ausb. [%]	
<b>2</b>	<b>1a</b>	7	–30	88	99:1
<b>2</b>	<b>1b</b>	6	–30	87	99:1
<b>2</b>	<b>1c</b>	5	–30	91	97:3
<b>2</b>	<b>1d</b>	5	–30	88	96:4
<b>7</b>	<b>1a</b>	6	–30	91	99:1
<b>8</b>	<b>1b</b>	6	–30	91	99:1
<b>9</b>	<b>1a</b>	6	–30	92	97:3
<b>10</b>	<b>1a</b>	6	–30	63	99:1 [a]
<b>11</b>	<b>1a</b>	6	–30	82	98:2 [a]
<b>12</b>	<b>1a</b>	5	–15	87	>95:5
<b>13</b>	<b>1a</b>	5	–15	76	97:3
<b>14</b>	<b>1a</b>	5	–18	73	98:2

[a] In diesen beiden Fällen wurde das Enantiomerenverhältnis durch GC-Analyse von **6** (zu dem auch **5** hydriert wurde) bestimmt.

Bisherige Versuche anderer Arbeitsgruppen zur enantioselektiven Öffnung geeigneter Anhydride waren weniger erfolgreich<sup>[8, 9]</sup>. Erste Vorversuche mit dem Anhydrid **2** haben gezeigt, daß die Reaktion auch mit  $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$  in Gegenwart substochiometrischer Mengen Titan-TADDOLat **1** durchgeführt werden kann. Über analoge Umsetzungen anderer Carbonsäuredervative, wie zum Beispiel Phenylester<sup>[10]</sup> und *N*-Sulfonylimide, und über die Verwendung anderer chiraler Lewis-Säuren für diese Reaktionen werden wir getrennt berichten. Wir halten es für möglich, daß chirale Titan-Lewis-Säuren wie **1** auch bei anderen Prozessen eingesetzt werden können, bei denen man zur Zeit sogenannte hydrolytische Enzyme<sup>[11b]</sup> verwendet.

#### Experimentelles

Halbester **3**: Eine Lösung von 2.50 mmol (1.67 g) des **1a** zugrundeliegenden  $\beta$ -Naphthyl-TADDOLs in 20 mL Ether wurde bei Raumtemperatur (RT) unter Argon mit 2.40 mmol  $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$  (0.707 mL) tropfenweise versetzt und 3 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand 30 min getrocknet. Nach Auflösen in 10 mL THF (über K destilliert) wurde auf –30 °C gekühlt. Eine ca. –30 °C kalte Lösung des Anhydrids **2** (2.0 mmol, 328 mg) in 5 mL THF wurde zugegeben. Die homogene Reaktionslösung wurde gut ver-

schlossen 7 d im Tiefkühler (–30 °C) aufbewahrt und dann auf 80 mL 0.5 N NaOH gegossen, mit ca. 100 mL Ether versetzt, und die wäßrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde nochmals mit 80 mL 0.5 N NaOH extrahiert und die vereinigten wäßrigen Phasen mit Ether gewaschen. Ansäuern mit 1 N HCl auf pH 1–2, zweimalige Extraktion mit Ether, Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  und Eindampfen lieferte 394 mg **3** (88 %); Schmp. 89–90 °C;  $[\alpha]_D^{25} +7.5$  (*c* = 2.5,  $\text{CHCl}_3$ ); Enantiomerenverhältnis 99:1, bestimmt durch GC-Analyse des mit Diazomethan hergestellten Methylisopropylesters an einer  $\beta$ -3P-Cyclodextrinsäule.

Eingegangen am 22. Mai 1995 [Z 8014]

**Stichworte:** Anhydride · Asymmetrische Synthesen · Halbester · TADDOL · Titanverbindungen

- [1] a) D. H. G. Crout, M. Christen, *Mod. Synth. Methods* **1989**, 5, 1; b) C.-H. Wong, G. M. Whitesides, *Enzymes in Synthetic Organic Chemistry*, Pergamon, London, **1994**, S. 41; c) B. Danieli, G. Lesma, D. Passarella, S. Riva in *Advances in the Use of Synths in Organic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: A. Dondoni), Jai, London, **1993**, S. 143; d) enantioselektive enzymatische Anhydridöffnungen: K. Yamamoto, T. Nishioka, J. Oda, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1717.
- [2] Herstellung der TADDOLate und neueste Arbeiten über Anwendungen der Titan-TADDOLate in der enantioselektiven Katalyse siehe: a) A. K. Beck, B. Bastani, D. A. Plattner, W. Petter, D. Seebach, H. Braunschweiger, P. Gysi, L. La Vecchia, *Chimia* **1991**, 45, 238; b) Y. N. Ito, X. Ariza, A. K. Beck, A. Bohac, C. Ganter, R. E. Gawley, F. N. M. Kühnle, J. Tuleja, Y. M. Wang, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 2071; c) D. Seebach, R. Dahinden, R. E. Marti, A. K. Beck, D. A. Plattner, F. N. M. Kühnle, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1788, zit. Lit.
- [3] D. Seebach, B. Weidmann, L. Widler, *Mod. Synth. Methods* **1983**, 3, 217.
- [4] Interessanterweise ist der Halbester **3** rechts-, der zugehörige Methylester dagegen linksdrehend [5a].
- [5] a) P. Storme, L. Quaeghebeur, M. Vandewalle, *Bull. Chem. Soc. Belg.* **1984**, 93, 999; b) T. Harada, I. Wada, A. Oku, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2599.
- [6] R. Bloch, E. Guibe-Jampel, C. Girard, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 4087.
- [7] Die Isopropyl-halbester aus **2** und **7–14** sind unseres Wissens bisher nicht beschrieben.
- [8] a) J. Hiratake, Y. Yamamoto, J. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1717; b) M. Shimizu, K. Matsukawa, T. Fujisawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 2128.
- [9] Für die enantioselektive Herstellung von Derivaten *C*<sub>2</sub>-symmetrischer Dicarbonsäuren über kovalent gebundene Hilfsstoffe siehe: a) Y. Nagao, Y. Hagiwara, Y. Hasegawa, M. Ochiai, T. Inoue, M. Shiro, E. Fujita, *Chem. Lett.* **1988**, 381; b) T. Ishizuka, T. Kunieda, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1995**, 53, 95. Vgl. auch die „Two-Directional Chain Synthesis“: C. S. Poss, L. Schreiber, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 9.
- [10] Vgl. die kinetische Racematspaltung des 2-Phenylthiobuttersäure-*S*-2-pyridylesters mit Titan-TADDOLat: K. Narasaki, F. Kanai, M. Okudo, N. Miyoshi, *Chem. Lett.* **1989**, 1187, und die mechanistische Diskussion in [2c].

## Eine Gerüststruktur mit Ga-O-Ga-Verknüpfungen: Synthese und Struktur von Gallobicchulit $\text{Ca}_8(\text{Ga}_2\text{SiO}_6)_4(\text{OH})_8$ \*\*

Sandra E. Dann, Philip J. Mead und Mark T. Weller\*

Die meisten Gerüststrukturen, die aus Tetraedern aufgebaut werden, finden sich in der Gruppe der Alumosilicate. Der obere Grenzwert für das Al/Si-Verhältnis liegt für diese Verbindungen bei 1/1. Die Aluminiumatome der Gerüste können zwar in unterschiedlichen Ausmaßen durch Gallium ersetzt werden, dennoch erhält man immer siliciumreiche Verbindungen. Wir haben nun das galliumreiche Silicat  $\text{Ca}_8(\text{Ga}_2\text{SiO}_6)_4(\text{OH})_8$  **1** hergestellt,

[\*] Prof. M. T. Weller, Dr. S. E. Dann, P. J. Mead  
Department of Chemistry  
University of Southampton  
Highfield, GB-Southampton SO9 5NH (Großbritannien)  
Telefax: Int. +1703/593781

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) gefördert (GR/H 94900). Wir danken Dr. A. Hewat (Institut Laue-Langevin, Grenoble) für seine Hilfe bei der Durchführung der Neutronenbeugung.

das Sodalithstruktur hat und Ga-O-Ga-Verknüpfungen, wie sich durch Neutronenpulverdiffraktometrie und MAS-NMR-Spektroskopie (MAS = Magic Angle Spinning) zeigen ließ. Die in den Sodalithkäfigen eingeschlossenen Hydroxidgruppen sind fehlgeordnet und wechselwirken über H-Brücken schwach mit dem Gerüst.

Neben den Alumosilikaten sind in neuerer Zeit einige Alumophosphate synthetisiert worden. Gerüststrukturen lassen sich aber auch aus anderen Oxoanionen mit tetraedrischer Struktur aufbauen, so z.B. aus  $\text{BO}_4^-$ ,  $\text{GaO}_4^-$ ,  $\text{GeO}_4^-$ ,  $\text{ZnO}_4^-$ ,  $\text{BeO}_4^-$  und  $\text{AsO}_4^-$ -Gruppen. Beispiele für Verbindungen mit diesen Bausteinen sind die Sodalithe  $\text{Na}_8(\text{GaSiO}_4)_6(\text{OH})_2$ <sup>[1]</sup> und  $\text{Li}_8(\text{BeAsO}_4)_6\text{Cl}_2$ <sup>[2]</sup>. Bei den Alumosilikaten wird die Löwenstein'sche Regel<sup>[3]</sup>, nach der es keine Al-O-Al-Bindungen geben sollte, eingehalten, so daß maximal die Hälfte der Tetraederatome Aluminiumatome sein können. Es sind aber auch Ausnahmen, d.h. Verbindungen mit Gerüststrukturen und Al-O-Al-Bindungen bekannt. Unter diesen sind die reinen Aluminiumsodalithe der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{M}_8(\text{AlO}_2)_{12}\text{X}_2$  (M: zweiwertiges Kation, z.B.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ; X: zweiwertiges Anion, z.B.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Te}^{2-}$ )<sup>[4-6]</sup> am besten charakterisiert. Die Verbindungen werden durch Festkörperreaktionen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit den entsprechenden Metalloxiden oder -salzen bei hohen Temperaturen hergestellt. Die einzige andere gut charakterisierte Verbindung mit Gerüststruktur und Al-O-Al-Gruppen ist Bicchulit,  $\text{Ca}_8(\text{Al}_2\text{Si}_6)_4(\text{OH})_8$ <sup>[7, 8]</sup>. Dieses wird hydrothermal hergestellt, wobei mit höheren Temperaturen und Drücken ( $540^\circ\text{C}$ , 2 kbar) gearbeitet wird als sonst bei Synthesen von Verbindungen mit Gerüststrukturen. Die Löwenstein'sche Regel wird also immer dann befolgt, wenn eine Synthese kinetisch kontrolliert verläuft, wie die Synthese aluminiumreicher Gerüste bei erhöhten Temperaturen zeigt. Die Bildung von Al-O-Al-Bindungen ist also möglich, wenn die richtigen Bedingungen bei der Synthese eingehalten werden. Versuche, mit dieser Synthesemethode zu galliumreichen Analoga der Aluminiumsodalithe zu gelangen, verliefen nicht erfolgreich; aus  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und Metallsalzen erhielt man bei hohen Temperaturen lediglich Produktgemische. Dies könnte daran liegen, daß Gallium in komplexen Oxiden eine Koordinationszahl > 4 bevorzugt, und bis jetzt war auch keine Verbindung mit Gerüststruktur und  $\text{GaO}_3$ -O-GaO<sub>3</sub>-Gruppen bekannt.

Im Verlauf der Strukturuntersuchung von Bicchulit haben wir das Gallobicchulit  $\text{Ca}_8(\text{Ga}_2\text{SiO}_6)_4(\text{OH})_8$  **1** synthetisiert, wobei das Aluminium des Aluminiumsodaliths komplett durch Gallium ersetzt worden ist (kristallographische Daten siehe Tabelle 1). Verbindung **1** hat Sodalithstruktur und enthält überraschend vier Anionen pro  $\beta$ -Käfig. Die Calcium- und Hydroxid-Ionen bilden innerhalb dieser Käfige zwei sich gegenseitig durchdringende Tetraedereinheiten (Abb. 1 links). Die Calciumatome sind durch sechs Sauerstoffatome angenähert oktaedrisch koordiniert. Drei der Sauerstoffatome gehören zu Hydroxid-Ionen, die anderen drei zum Gerüst. Zu einem vierten

Tabelle 1. Kristallographische Daten [a] und Atomlageparameter für **1** (geschätzte Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	$U_{\text{eff}}/U_{\text{c}} \times 10^2$	Multiplicität/ Besetzung
Ga/Si	0.25	0.5	0	0.95(9)	12/1.0
O	0.13958(16)	0.13958(16)	0.41296(20)	1.89(6)	24/1.0
Ca	0.14147(21)	0.14147(21)	0.14147(21)	1.47(5)	8/1.0
O(H)	0.38344(17)	0.38344(17)	0.38344(17)	1.27(9)	8/1.0
H	0.3106(5)	0.3106(5)	0.3525(7)	1.8(3)	24/0.3333

[a]  $a = 8.93213(4)$  Å,  $V = 712.632(6)$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $I\bar{4}3m$ .

Hydroxid-Ion und drei weiteren Sauerstoffatomen des Gerüstes bestehen schwache Wechselwirkungen. Die Hydroxid-Ionen sind nicht direkt entlang der dreizähligen Achse der Elementarzelle aufgereiht; dies würde zu einer extrem ungewöhnlichen, symmetrischen, dreigabeligen H-Brücke führen. Die Auslenkung von der dreizähligen Achse hat eine stärkere Bindung zu nur einem der Sauerstoffatome des Gerüstes zur Folge (Abb. 1 rechts). Der O-H ··· O-Bindungswinkel von  $149.3^\circ$  ist typisch für eine Umgebung mit einer schwachen H-Brücke, wie sie bei Hydraten auftritt<sup>[9]</sup>.

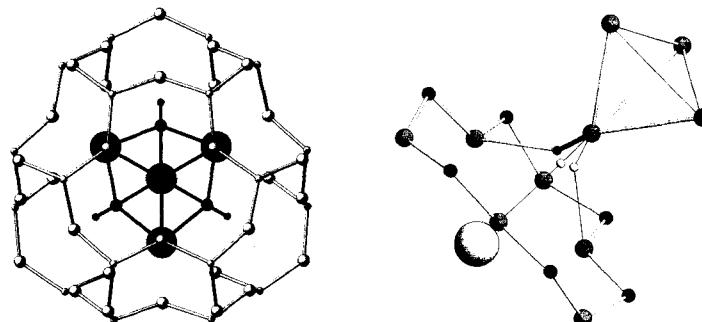


Abb. 1. Struktur von  $\text{Ca}_8(\text{Ga}_2\text{SiO}_6)_4(\text{OH})_8$  **1**. Links: Blick entlang [111]. Man erkennt im Käfig den Würfel, der aus vier Calcium- und vier Hydroxid-Ionen gebildet wird. Rechts: Wechselwirkung des Hydroxid-Ions mit einem Sechsring des Käfigs (Ca: große Kugel, O: mittelgraue Kugeln, Ga/Si: kleine, dunkle Kugeln im Sechsering, H: kleine, weiße Kugeln). Eine der drei möglichen Orientierungen des Hydroxid-Ions ist fett gezeichnet.

Das Gallobicchulitgerüst besteht aus einem über einen weiten Bereich fehlgeordneten Arrangement von Silicium- und Galliumatomen. Die durchschnittliche Bindungslänge zwischen tetraedrisch koordinierten Atomen und Sauerstoffatomen liegt bei 1.77 Å und damit in einem Bereich, der für einen gewichteten Durchschnitt von Si-O- und Ga-O-Abständen in tetraedrischer Umgebung (Si-O: 1.62 Å, Ga-O: 1.85 Å) erwartet wird (Tabelle 2). Das <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektrum besteht im wesentlichen

Tabelle 2. Bindungslängen [Å] und ausgewählte Bindungswinkel [°] in **1** (geschätzte Standardabweichungen in Klammern).

Bindung	Bindungs-länge	n [a]	Bindungswinkel	n [a]
Ga-O/Si-O:	1.770(1)	4	O-Ga(Si)-O:	108.10(7)
Ca-O:	2.425(3)	3	O-Ga(Si)-O:	112.25(14)
Ca-O(H):	2.326(3)	4	Ga/Si-O-Ga/Si:	126.32(11)
O-H:	0.960(7)	1	O-H ··· O:	149.3(6)
HO-O:	2.227(7)			

[a] n gibt an, wie oft die Bindung oder der Winkel auftritt.

aus einer einzigen Resonanz ( $\delta = -77.1$ ), was bedeutet, daß die Silicium- und die Galliumatome nicht vollständig zufällig verteilt, sondern die überwiegende Mehrheit der Siliciumatome über Sauerstoff an jeweils vier Galliumatome gebunden ist ( $(\text{Si}(\text{OGa})_4)$ ). Wäre dies nicht so, würde Silicium in verschiedenen Umgebungen  $-\text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OGa})_{4-n}-$  vorliegen, was ein charakteristisches Spektrum mit mehreren Signalen zur Folge hätte ( $n = 0-4$ ; relative Intensitäten: 16/32/24/8/1, die Intensitäten repräsentieren die Wahrscheinlichkeiten einer  $\text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OGa})_{4-n}$ -Gruppe in einer Verbindung mit einem Si/Ga-Verhältnis von 1/2 vorzufinden). Si-O-Si- und Ga-O-Ga-Verknüpfungen werden in **1** also weitestgehend vermieden. Dies wird damit erklärt, daß

eine Siliciumverteilung, die fast ausschließlich zu  $\text{Si}(\text{OGa})_4$ -Einheiten führt, auch die Zahl der Ga-O-Ga-Bindungen auf ein Minimum reduziert. Würde man die Siliciumatome in einer galliumreichen Verbindung so verteilen, daß auch Si-O-Si-Verknüpfungen auftreten, hätte dies auch mehr Ga-O-Ga-Verknüpfungen zur Folge, als wenn es nur Si-O-Ga-Verknüpfungen gibt. Die schwache Resonanz bei  $\delta = -82$  im  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum zeigt, daß sich Si-O-Si-Gruppen nicht vollständig vermeiden lassen, so daß ein geringer Gehalt an  $\text{Si}(\text{OGa})_3(\text{OSi})$ -Gruppen in I vorhanden ist. Die chemische Verschiebung von  $\delta = 6.89$  im  $^1\text{H}$ -NMR-MAS-Spektrum ist typisch für freie oder nur schwach gebundene OH-Gruppen.

Die Synthese von Gallobicchulit hat gezeigt, daß Verbindungen mit Gerüststrukturen, hohen Galliumgehalten und Ga-O-Ga-Verknüpfungen gezielt hergestellt werden können, wobei diese Ga-O-Ga-Bindungen in Übereinstimmung der Löwenstein'schen Regel so weit wie möglich vermieden werden.

## Experimentelles

Gallobicchulit wurde hydrothermal entsprechend der Literaturvorschrift für Aluminobicchulit via Gehlenit hergestellt[10].  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  in den korrekten molaren Verhältnissen wurden zunächst zweimal 24 h auf  $800^\circ\text{C}$  und dann einmal für 48 h auf  $1330^\circ\text{C}$  erhitzt (zwischen den einzelnen Heizperioden ließ man auf ca.  $25^\circ\text{C}$  abkühlen). Röntgenpulverdiffraktometrie zeigte das Vorliegen von  $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$  mit gehlenitartiger Struktur[10]. 2 g  $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$  wurden zusammen mit 0.5 mL Wasser in eine Goldkapsel gegeben und versiegelt. Die Kapsel wurde eine Woche lang bei 1 kbar und  $538^\circ\text{C}$  gehalten und dann langsam auf ca.  $25^\circ\text{C}$  abgekühlt. Das Produkt wurde bei  $160^\circ\text{C}$  getrocknet und in eine Glovebox überführt. Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung zeigte das Vorliegen von kubischem Gallobicchulit. Bei den genannten Synthesebedingungen ist eine Deuterierung zwar möglich, die Bicchulitproben tauschen aber Wasserstoff gegen Deuterium bei Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit extrem schnell aus, so daß eine vollständige Deuterierung nur schwer möglich ist. Trotzdem ließen sich mit einer derart deuterierten und nur schwach durch Wasserstoff verunreinigten Probe Neutronenbeugungsdaten sammeln und verfeinern (Abb. 2). Die Datensammlung erfolgte auf

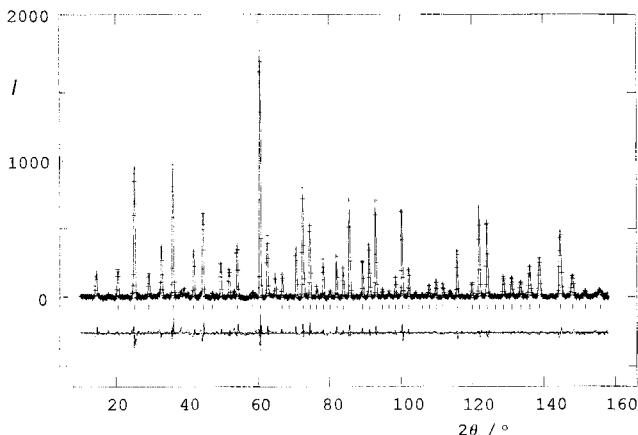


Abb. 2. Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (durchgezogene Linie) Neutronenbeugungsdiagramm von  $\text{Ca}_2(\text{Ga}_2\text{SiO}_7)_4(\text{OH})_8$  I (Differenzkurve im unteren Teil des Diagramms, senkrechte Striche markieren die Reflexe;  $\lambda = 1.594 \text{ \AA}$ ).

dem D2B-Instrument des Instituts Laue-Langevin (Grenoble) ( $\lambda = 1.594 \text{ \AA}$ , Meßdauer: 6 h, Schrittweite:  $0.05^\circ$ , Meßbereich:  $5$ – $160^\circ$ ). Die Daten waren hochwertig, und es ließen sich nur geringe Verunreinigungen durch das Edukt (Gallogehlenit) bei der Indizierung nachweisen. Die Eduktreflexe, wurden in der nachfolgenden Verfeinerung nicht berücksichtigt. Die Struktur wurde in der Raumgruppe  $I\bar{4}3m$  verfeinert, wobei die Struktur von Aluminobicchulit als Startmodell diente[8]. Es wurden folgende Streulängen verwendet: Ga 7.29, O 5.81, Ca 4.90, H – 3.74. Da kein Beweis für eine geordnete Verteilung der Gerüstatome gefunden werden konnte, wurde eine gemischte Besetzung angenommen. Die Streulänge wurde entsprechend aus einer Mischung der Silicium- und der Galliumstreu-länge im Verhältnis 1/2 zusammengesetzt. Die große Differenz zwischen den Streulängen von Gallium und Silicium hätte bei einer geordneten Verteilung dieser Atome im Gerüst zu zusätzlichen Reflexen geführt. Die Verfeinerung wurde mit dem Programm paket GSAS[11]

durchgeführt, und während der ersten Cyclen wurden Instrumentenparameter und Atomlageparameter für alle Atome außer für Wasserstoff ( $6 \text{ \AA}^2$ ) zu vernünftigen Werten. Ferner ergab sich die O-H-Bindungslänge bei Wasserstoffatomen in der Position  $(x, x, x)$  mit  $0.84 \text{ \AA}$  etwas zu kurz. Weil die Verteilung der Wasserstoffatome durch diese Position  $(x, x, x)$  zu schlecht beschrieben wurde, wurde eine Fehlordnung auf die Position  $(x, x, z)$  (Besetzung  $\frac{1}{2}$ ) zugelassen. Die anschließende Verfeinerung verbesserte  $R_{wp}$ , nur geringfügig von 3.69% auf 3.65%, zeigte aber eine signifikante Verkleinerung des Temperaturfaktors und einen besseren O-H-Abstand. Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel, die nach dem letzten Verfeinerungszyklus erhalten wurden, sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren von Gallobicchulit wurden mit einem Bruker-AM-300-Spektrometer bei einer Rotationsfrequenz von 4.5 kHz für Wasserstoff bzw. 4 kHz für Silicium aufgenommen. Das  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum enthält nur eine Resonanz bei  $\delta = 6.89$  relativ zu TMS. Das  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum hat ein starkes Signal bei  $\delta = -77.1$  und eine schwache Schulter (5%) bei  $\delta = -82.0$  relativ zu TMS. Das IR-Spektrum von Gallobicchulit wurde mit einem Perkin-Elmer-FT-IR-1710-Spektrometer mit einer P. E.-3600-Datenstation aufgenommen (KBr-Preßling). Im Bereich der OH-Streckschwingungssignale zeigte sich eine starke, scharfe Bande bei  $3662 \text{ cm}^{-1}$ , die einem freien oder schwach H-gebundenen Hydroxid-Ion zugeordnet werden kann.

Eingegangen am 19. Mai 1995 [Z 8009]

**Stichworte:** Galliumverbindungen • Siliciumverbindungen • Sodalithe • Festkörper-NMR-Spektroskopie • Neutronenbeugung

- [1] J. W. Newsam, J. D. Jorgensen, *Zeolites* **1987**, *7*, 569.
- [2] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 471.
- [3] W. Löwenstein, *Am. Miner.* **1954**, *39*, 92.
- [4] R. Kondo, *Yogyo Kyokaishi* **1965**, *71*, 1.
- [5] M. E. Brenchley, M. T. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1726; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1663.
- [6] G. Engelhardt, H. Koller, P. Sieger, W. Depmeier, A. Samoson, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1992**, *1*, 127.
- [7] A. K. Gupta, N. D. Chatterjee, *Am. Miner.* **1978**, *63*, 58.
- [8] K. Sahl, *Z. Kristallogr.* **1980**, *152*, 13–21.
- [9] G. Chiari, G. Ferraris, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 2331.
- [10] T. S. Toporov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1960**, *5*, 1194.
- [11] GSAS: General Structure Analysis System (A. C. Larson, R. B. Von Dreele, **1990**, MS-H805, Los Alamos, NM 87545, USA).

## Asymmetrische Pictet-Spengler-Reaktionen mit *N,N*-Phthaloyl-Aminosäuren als chirale Hilfsgruppen \*\*

Herbert Waldmann\*, Gunther Schmidt, Henning Henke und Michael Burkard

Professor Ivar Ugi zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Pictet-Spengler-Reaktion ist eine der wichtigsten Synthesemethoden der Heterocyclen- und Naturstoffchemie<sup>[1]</sup>. Besonders bei der Herstellung von komplexen Alkaloiden, z.B. solchen vom Tetrahydroisochinolin- und  $\beta$ -Carbolintyp, hat sie ihre große Leistungsfähigkeit bewiesen. Daher ist die Entwicklung von Methoden, mit denen diese Umsetzung durch Verwendung von nachträglich abspaltbaren chiralen Hilfsgruppen asymmetrisch ge-

[\*] Prof. Dr. H. Waldmann, Dipl.-Chem. G. Schmidt  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Richard-Willstätter-Allee 2, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 7 21/6 08-48 25

Dr. H. Henke, M. Burkard  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken der Degussa AG für die Bereitstellung von Aminosäuren.