

verbrückend angelagert. Die As-I-Abstände zu den  $\mu_3$ - bzw.  $\mu_4$ -verbrückenden I-Atomen I1 und I2 liegen zwischen 306.8 und 334.9 pm. Darüber hinaus weisen alle As-Atome jeweils drei kurze As—I-Bindungen im Bereich zwischen 257.8 und 273.6 pm auf. Das vor kurzem charakterisierte Anion  $[\text{As}_8\text{Cl}_{28}]^{4-}$  hat eine völlig andere Struktur<sup>[4d]</sup>: An eine zentrale  $[\text{As}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ -Einheit mit cubanartiger Struktur sind vier  $\text{AsCl}_3$ -Moleküle sehr locker angelagert.

Das gemeinsame Bauprinzip bei  $[\text{As}_8\text{I}_{28}]^{4-}$  und  $[\text{Sb}_3\text{I}_{10}]_n$  läßt erwarten, daß noch andere, ähnlich aufgebaute Iodoarsenat(III)- und -antimonat(III)-Ionen durch Variation des Kations zu erhalten sind.

Eingegangen am 5. Juni,  
veränderte Fassung am 22. Juli 1987 [Z 2285]

- [1] J. F. Sawyer, R. J. Gillespie, *Prog. Inorg. Chem.* 34 (1986) 65.  
[2] a) M. Hall, M. Nunn, M. J. Begley, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 1231; b) U. Ensinger, W. Schwarz, A. Schmidt, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1584.  
[3] a) S. H. Mastin, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1757; b) S. Pohl, W. Saak, P. Mayer, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* 98 (1986) 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 825.  
[4] a) J. L. Hoard, L. Goldstein, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 117; b) A. J. Edwards, S. N. Patel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1630; c) M. R. Churchill, A. G. Landers, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 849; d) J. Kaub, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1952, 1957; e) A. T. Mohammed, U. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. C* 41 (1985) 329; f) *Z. Anorg. Allg. Chem.* 523 (1985) 45; g) W. Willing, U. Müller, J. Eicher, K. Dehnicke, *ibid.* 537 (1986) 145.  
[5] *Arbeitsvorschrift*:  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{As}_5\text{Br}_{12}]$ , gelbe Kristalle; Abkühlen einer Lösung von 1.57 g (5 mmol)  $\text{AsBr}_3$  und 0.91 g (5 mmol)  $\text{Et}_3\text{NHBr}$  in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  (Ausbeute 86% bezogen auf  $\text{AsBr}_3$ );  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{As}_6\text{I}_{28}]$ , rote Kristalle, Abkühlen einer analogen Lösung von  $\text{AsI}_3$  und  $\text{Et}_3\text{NH}_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Ausbeute 82% bezogen auf  $\text{AsI}_3$ ); befriedigende C,H,N-Analysen.  
[6]  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{As}_5\text{Br}_{12}]$  kristallisiert monoklin,  $P2_1$ ,  $a = 1119.9(3)$ ,  $b = 1832.4(3)$ ,  $c = 1118.5(2)$  pm,  $\beta = 99.00(3)^\circ$ ; 1959 Reflexe mit  $F_o^2 \geq 3\sigma(F_o^2)$ ,  $R = 0.072$ .  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{As}_6\text{I}_{28}]$  kristallisiert triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 1464.8(3)$ ,  $b = 1507.2(8)$ ,  $c = 1160.6(3)$  pm,  $\alpha = 110.49(2)$ ,  $\beta = 91.14(2)$ ,  $\gamma = 104.49(3)^\circ$ ; 5047 Reflexe mit  $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ ,  $R = 0.055$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52596, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.  
[7] D. R. Schroeder, R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 210.

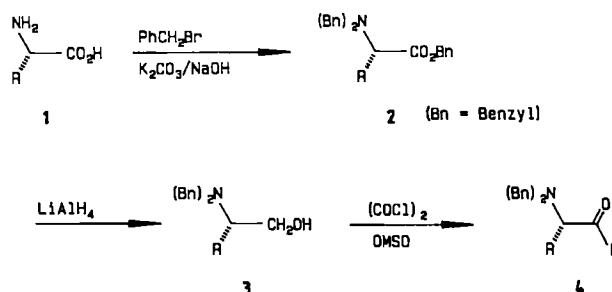
## Stereoselektive Synthese von $\beta$ -Aminoalkoholen aus optisch aktiven $\alpha$ -Aminosäuren\*\*

Von Manfred T. Reetz\*, Mark W. Drewes und Alfred Schmitz

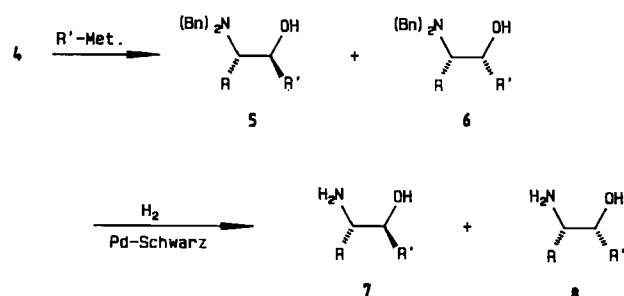
Optisch aktive  $\beta$ -Aminoalkohole mit zwei Stereozentren kommen nicht nur als Naturstoffe vor<sup>[1]</sup> und werden als Arzneimittel verwendet<sup>[2]</sup>, sondern sind auch Bestandteile von Aminosuktern<sup>[1]</sup> sowie von gewissen Peptiden und Peptid-Analoga<sup>[3]</sup>, die als Enzym-Hemmer fungieren. Eine attraktive Synthesestrategie besteht in der Überführung von geschützten natürlichen oder unnatürlichen  $\alpha$ -Aminosäuren in die  $\alpha$ -Aminoaldehyde, gefolgt von stereoselektiver Grignard- oder Aldol-Addition. Die am häufigsten gebrauchte Schutzgruppe ist *tert*-Butoxycarbonyl (Boc), die jedoch auf der Stufe des Aldehyds zur konfigurativen Labilität führen kann und mit der sich nur selten ein hohes Maß an Diastereoselektivität erreichen läßt<sup>[4]</sup>. Die 9-Phenyl-9-fluorenyl-Schutzgruppe gewährleistet zwar die konfi-

gurative Stabilität und somit die einfache Handhabung des Aldehyds, doch liefern Grignard- und Aldol-Additionen nur 1:1- bzw. 1:3-Gemische<sup>[5]</sup>. Wir berichten über eine allgemeine Lösung beider Probleme unter Verwendung der Benzyl-Schutzgruppe und geeigneter Organometall-Agentien.

Läßt man die natürlichen L-Aminosäuren **1** mit Benzylbromid in Gegenwart von  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$  reagieren, so entstehen die *N,N*-Dibenzylamino-benzylester **2** (67–73%)<sup>[6]</sup>, die zu den >99% optisch aktiven Alkoholen **3** reduziert werden können<sup>[7]</sup>. Swern-Oxidation liefert die bei Raumtemperatur konfigurativen stabilen Aldehyde **4**<sup>[8]</sup> (88–92%).



Überraschenderweise reagieren Grignard- und Alkylolithium-Agentien mit **4** hoch diastereoselektiv unter Nicht-Chelat-Kontrolle<sup>[9]</sup> zu den Aminoalkoholen **6**<sup>[10]</sup> (Tabelle 1). Das Ausmaß der Diastereoselektivität läßt sich in einigen Fällen noch steigern, und zwar durch Titanierung von  $\text{RMgX}$  oder  $\text{RLi}$  mit  $\text{ClTi}(\text{O}i\text{Pr})_3$  oder  $\text{ClTi}(\text{NET}_2)_3$ <sup>[11]</sup> (Nr. 3, 12, 15, 20, 25, 27, 31, 34 in Tabelle 1). Demgegenüber verringern Cuprate die Stereoselektivität (vgl. Nr. 10 in Tabelle 1). Zur Umkehrung der Diastereoselektivität (vgl. 5) dienen spezielle Lewis-saure oder chelatbildende Agentien<sup>[9,11]</sup> vom Typ  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  oder  $\text{AllylSiMe}_3/\text{SnCl}_4$  (Nr. 9, 13, 21, 22, 28, 32, 35 in Tabelle 1). Kontrollversuche zeigen, daß **5** und **6** zu >99% enantiomerenrein sind, d.h. keine Racemisierung tritt ein<sup>[12]</sup>. Mit  $\text{H}_2/\text{Pd}$ -Schwarz können die Schutzgruppen hydrolytisch abgespalten werden; es entstehen **7** bzw. **8** (70–90%)<sup>[13]</sup>.



Warum zeigen  $\text{RMgX}$ ,  $\text{RLi}$  und  $\text{R}_2\text{CuLi}$ <sup>[14]</sup> keine Chelat-Effekte, obwohl doch Aminogruppen bekanntlich ausgezeichnete Donoreigenschaften haben? Möglicherweise wird das „Zusammenschnüren“ des Moleküls durch diese Metalle zu einem Fünfring-Chelat aus sterischen Gründen verhindert, so daß das Cornforth- oder Felkin-Anh-Modell relevant ist<sup>[9]</sup>. Eine Chelatisierung wird erst durch Verwendung von sehr stark Lewis-sauren Agentien erzwungen. Bemerkenswert ist der Befund, daß Aldehyde wie **9**, die sterisch weniger anspruchsvolle Schutzgruppen enthalten, schon mit  $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$  chelat-kontrolliert reagieren (75–78% Ausbeute).

[\*] Prof. Dr. M. T. Reetz, M. W. Drewes, A. Schmitz  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. M. W. D. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst und dem Council for Industrial and Scientific Research für Stipendien.

Tabelle 1. Stereoselektive Grignard- und Grignard-artige Additionen an  $\alpha$ -Aminoaldehyde 4 [a].

Nr.	R	Reagents	T/t [°C/h]	Ausb. 5 + 6 [%]	5 : 6
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> MgI	0/1	87	5 : 95
2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> Li	-10/1	91	9 : 91
3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> Ti(OiPr) <sub>3</sub>	20/5	78	3 : 97
4	CH <sub>3</sub>	PhMgBr	0/1	85	3 : 97
5	CH <sub>3</sub>	EtMgBr	0/1	85	5 : 95
6	CH <sub>3</sub>	iPrMgBr	0/1	75	<3 : >97
7	CH <sub>3</sub>	tBuMgBr	0/1	72	5 : 95
8	CH <sub>3</sub>	tBuLi	-60/1	88	<3 : >97
9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> TiCl <sub>3</sub>	[b]/6	82	94 : 6
10	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CuLi	-78/4	80	25 : 75
11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CeCl <sub>2</sub>	[c]/2	70	10 : 90
12	CH <sub>3</sub>	AllylTi(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-78/4	74	4 : 96
13	CH <sub>3</sub>	AllylSiMe <sub>3</sub> /SnCl <sub>4</sub>	-78/2	85	84 : 16
14	CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>3</sub> MgI	0/1	85	8 : 92
15	CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>3</sub> Ti(OiPr) <sub>3</sub>	20/5	89	7 : 93
16	CH <sub>2</sub> Ph	PhMgBr	0/1	84	3 : 97
17	CH <sub>2</sub> Ph	PhC≡CLi	-78/2	72	<4 : >96
18	CH <sub>2</sub> Ph	PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> MgBr	-78/1	84	<4 : >96
19	CH <sub>2</sub> Ph	AllylMgCl	-78/2	82	28 : 72
20	CH <sub>2</sub> Ph	AllylTi(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-78/4	81	7 : 93
21	CH <sub>2</sub> Ph	AllylSiMe <sub>3</sub> /SnCl <sub>4</sub>	-78/2	79	87 : 13
22	CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>3</sub> TiCl <sub>3</sub>	[b]/6	63	78 : 22
23	iBu	CH <sub>3</sub> MgI	0/1	85	10 : 90
24	iBu	CH <sub>3</sub> Li	-10/1	89	20 : 80
25	iBu	CH <sub>3</sub> Ti(OiPr) <sub>3</sub>	20/5	80	6 : 94
26	iBu	PhMgBr	0/1	84	3 : 97
27	iBu	AllylTi(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-78/4	81	3 : 97
28	iBu	AllylSiMe <sub>3</sub> /SnCl <sub>4</sub>	-78/4	78	90 : 10
29	iPr	CH <sub>3</sub> MgI	0/1	87	5 : 95
30	iPr	CH <sub>3</sub> Li	-10/1	81	14 : 86
31	iPr	CH <sub>3</sub> Ti(OiPr) <sub>3</sub>	20/5	77	3 : 97
32	iPr	CH <sub>3</sub> TiCl <sub>3</sub>	[b]/6	65	65 : 35
33	iPr	PhMgBr	0/1	69	9 : 91
34	iPr	AllylTi(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-78/4	83	4 : 96
35	iPr	AllylSiMe <sub>3</sub> /SnCl <sub>4</sub>	-78/2	79	95 : 5

[a] Nr. 9, 13, 21, 22, 28, 32, 35: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Solvens; Nr. 10–12, 19, 20, 27, 34: THF; alle anderen: Diethylether. [b] -78 → -30°C. [c] -78 → -20°C.

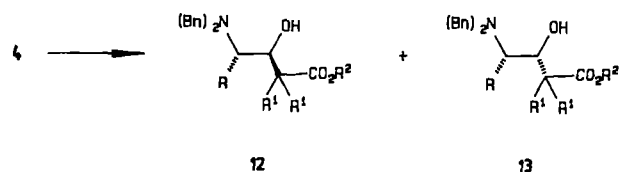


Tabelle 2. Aldol-Additionen an  $\alpha$ -Aminoaldehyde 4; Bedingungen: -78°C, 15 min, in THF.

Nr.	R	Enolat	Ausb. 12 + 13 [%]	12 : 13
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =C(OCH <sub>3</sub> )OLi	82	5 : 95
2	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=C(OCH <sub>3</sub> )OLi	84	3 : 97
3 [a]	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =C(OPh)OSiMe <sub>3</sub> /TiCl <sub>4</sub>	25	95 : 5
4	CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>2</sub> =C(OCH <sub>3</sub> )OLi	83	10 : 90
5	iBu	CH <sub>2</sub> =C(OEt)OLi	74	7 : 93

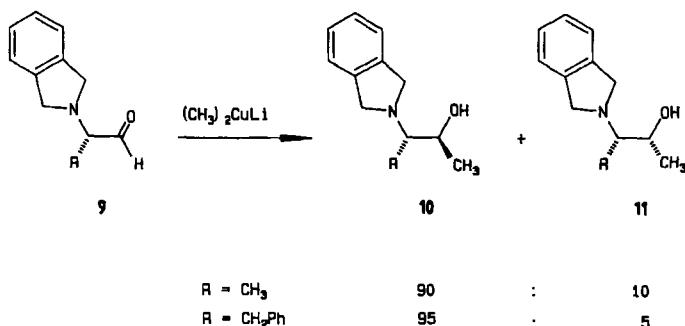
[a] Abweichende Bedingungen: -78 → -40°C, 3.5 h, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

mals wahlweise möglich sind. Das Potential des „chiral pool“ der natürlichen L-Aminosäuren ist somit erheblich vergrößert worden<sup>[17]</sup>. Da auch viele synthetische D-Aminosäuren zur Verfügung stehen, sind die spiegelbildlichen Produkte ebenfalls auf diesem Weg herstellbar.

#### Arbeitsvorschrift

Typische Vorschrift für die Grignard-Addition an 4: Die Lösung von 1.0 g (4 mmol) (S)- $\alpha$ -(N,N-Dibenzylamino)propionaldehyd 4, R=CH<sub>3</sub>, in 3 mL Ether wird unter N<sub>2</sub> zu einer Lösung von 4.8 mmol Methylmagnesiumiodid in 4 mL Ether getropft. Nach 1 h Rühren wird das Reaktionsgemisch mit 8 mL gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung hydrolysiert; die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit Ether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden mit Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Der Rückstand nach Abdampfen des Ethers (5 : 6 = 5 : 95 laut <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum) wird chromatographisch (Flashchromatographie, Kieselgel/Essigester, Petrolether) gereinigt; Ausbeute 925 mg (87%) reines (2R,3S)-3-(N,N-Dibenzylamino)-2-butanol 6, R=R'=CH<sub>3</sub>, weiße Kristalle vom Fp=76–77°C.

Eingegangen am 6. Juli,  
ergänzt am 13. August 1987 [Z 2329]



R = CH<sub>3</sub> 90 : 10  
R = CH<sub>2</sub>Ph 95 : 5

Die Addition von Lithium-enolaten vollzieht sich racemisierungsfrei<sup>[12]</sup> unter Nicht-Chelat-Kontrolle (vgl. 13)<sup>[10]</sup> (Tabelle 2). Die Umkehrung der Diastereoselektivität ist auch hier die schwierigere Aufgabe. In Gegenwart von Lewis-Säuren wie TiCl<sub>4</sub> addieren Enolsilane zwar unter Chelat-Kontrolle, die Ausbeute an Aldol ist jedoch gering (Nr. 3 in Tabelle 2). Das Hauptprodukt entsteht durch Aldolkondensation, d. h. unter den Reaktionsbedingungen wird Wasser eliminiert<sup>[15]</sup>. Da der Allylrest als latente Carbonyl-Einheit genutzt werden kann<sup>[16]</sup>, bietet sich die Reaktion von AllylSiMe<sub>3</sub>/SnCl<sub>4</sub> als chelat-kontrollierte aldol-analoge Addition an (Nr. 13, 21, 28, 35 in Tabelle 1).

Unsere Ergebnisse zeigen, daß sich optisch aktive N,N-dibenzylierte  $\alpha$ -Aminoaldehyde leicht gewinnen lassen und daß mit ihnen racemisierungsfreie chelat- oder nicht-chelat-kontrollierte Grignard- und Aldol-Additionen erst-

- [1] K. Nakanishi, T. Goto, S. Ito, S. Natori, S. Nozoe: *Natural Products Chemistry*, Vol. 3, Oxford University Press, Oxford 1983; J. F. Kennedy, C. A. White: *Bioactive Carbohydrates*, Ellis Horwood, Chichester 1983.
- [2] Siehe z. B. Chloramphenicol: *Merck Index*, 10. Aufl., Merck and Co., Rahway, NJ (USA) 1983, S. 289.
- [3] Vgl. die blutdrucksenkende Wirkung von Renin-Inhibitoren: D. H. Rich, *J. Med. Chem.* 28 (1985) 263.
- [4] Siehe z. B.: M. W. Holladay, D. H. Rich, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4401; G. H. Hanson, T. Lindberg, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 5399; B. Rague, J. A. Fehrentz, R. Geugan, Y. Chapleur, B. Castro, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1983, II 230; S. Danishefsky, S. Kobayashi, J. F. Kerwin, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1983; P. W. K. Woo, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2973; P. Garner, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 2609.
- [5] W. D. Lubell, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 236.
- [6] L. Velluz, G. Amiard, R. Heymes, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1954, 1012.
- [7] Alle Alkohole 3 wurden durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie charakterisiert und ergaben korrekte C,H-Analysen. Die optische Reinheit wurde mit der Mosher-Methode ermittelt: Veresterung mit (+)- und (-)-3,3,3-Trifluor-2-methoxy-2-phenylpropionsäurechlorid und NMR-spektroskopische Untersuchung der Produkte. Vgl. J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 2543.
- [8] A. J. Mancuser, S. L. Huang, D. Swern, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2480. Die Aldehyde 4 fallen praktisch rein an und werden ohne weitere Reinigung mit den Organometall-Agentien umgesetzt.
- [9] Übersicht über chelat- und nicht-chelat-kontrollierte Additionen an  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alkoxy-carbonylverbindungen: M. T. Reetz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 556.
- [10] Alle Produkte ergaben korrekte C,H-Analysen. Sie wurden <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Zuordnung der relativen Konfiguration wurde getroffen durch a) Überführung in bekannte Verbindungen, z. B. 6, R=CH<sub>3</sub>, R'=Ph, in Norephedrin, b) Synthese von Vergleichsverbindungen, z. B. durch stereospezifische trans-Ringöffnung von konfigurativen definierten Epoxiden mit Dibenzylamin, oder c) Über-

führung von 7/8 oder den deblockierten Formen von 12/13 in 2-Ox-azolidone, gefolgt von NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Die chelat-kontrolliert entstandenen Produkte 5 und 12 wandern auf der Dünnschichtplatte rascher als die Produkte 6 und 13, die nicht durch Chelat-Kontrolle entstanden waren.

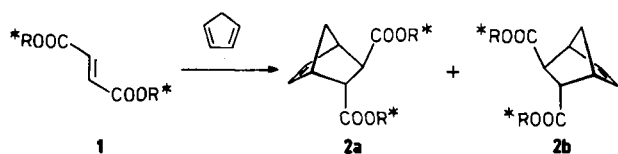
- [11] M. T. Reetz: *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1986.
- [12] Dazu wurden 5 und 6 sowie 12 und 13 jeweils nach der Mosher-Methode verestert (vgl. [7]) und NMR-spektroskopisch untersucht.
- [13] B. El Amin, G. Anantharamaiah, G. Royer, G. Means, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 3442.
- [14] G. H. Posner, C. E. Whitten, P. E. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5106; W. C. Still, J. A. Schneider, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1035.
- [15]  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ester mit Chiralitätszentrum an der allylischen Position wie das Hauptprodukt sind ebenfalls interessante Bausteine.
- [16] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 555.
- [17] J. Martens, *Top. Curr. Chem.* 125 (1984) 165.

## Hohe Stereoselektivität bei Lewis-Säure-katalysierten und bei unkatalysierten Diels-Alder-Reaktionen des Fumarsäureesters von (S)-Ethyllactat\*\*

Von Horst Hartmann, Abdel Fattah Abdel Hady, Karina Sartor, John Weetman und Günter Helmchen\*

Professor Ulrich Schöllkopf zum 60. Geburtstag gewidmet

Asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estern chiraler Alkohole sind an zahlreichen Beispielen untersucht worden<sup>[1]</sup>. Während für Lewis-Säure-katalysierte Reaktionen ausgezeichnete Resultate vorliegen, ist für die unkatalysierte Variante bisher wenig erreicht worden. Wir fanden in der Titelverbindung 1 nun ein Dienophil, das für beide Varianten hohe und zudem inverse Stereoselektivität ergibt.

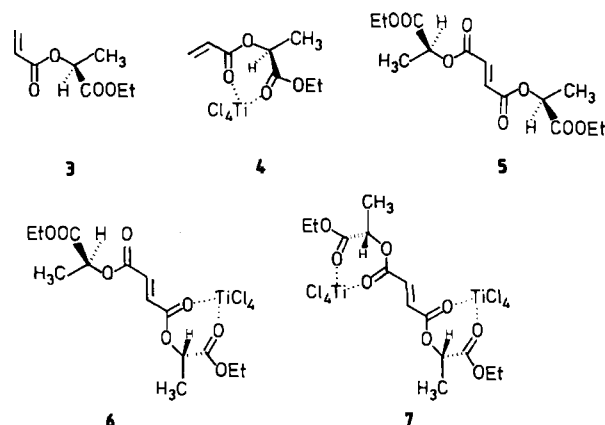


R\*—OH = (S)-Ethyllactat.

Der Acrylsäureester 3 von (S)-Ethyllactat reagiert mit Cyclopentadien bei 0°C in Hexan diastereoselektiv (80:20) zum *endo*-Addukt<sup>[2]</sup>. Unter gleichen Bedingungen ergibt das Fumarat 1 die Addukte 2a und 2b im Verhältnis 95.5:4.5, was klar auf kooperative Wirkung<sup>[3]</sup> der Auxiliargruppen deutet. Bei -54°C (vgl. Tabelle 1) beträgt das Verhältnis 2a:2b sogar 98:2<sup>[4]</sup>. Zur Deutung der Resultate nehmen wir an, daß 1 als  $C_2$ -symmetrische Spezies 5 mit *anti*-Enoat-Konformation<sup>[5]</sup> (vgl. Formelbild) reagiert, für die der Angriff von der sterisch günstigeren Rückseite favorisiert ist.

Für  $TiCl_4$ -katalysierte Additionen des Acrylats 3, die bevorzugt Produkte der entgegengesetzten Konfiguration im Vergleich zu den unkatalysierten Reaktionen ergeben, wird der Komplex 4 mit *syn*-Enoat-Konformation als reaktive

Spezies postuliert<sup>[6]</sup>. Die Übertragung des mechanistischen Modells auf das Fumarat 1 läßt als reaktive Spezies den 1:1-Komplex 6 mit *syn*- und *anti*-Enoat-Konformation, daher antagonistischer Wirkung der Auxiliargruppen, und/oder den 2:1-Komplex 7 mit beiderseits synplanarer Enoat-Konformation, deshalb synergistischer Wirkung der Auxiliargruppen, erwarten. Zur Unterscheidung dieser



Komplexe wurde 1 mit Cyclopentadien unter Variation des  $TiCl_4$ :1-Verhältnisses umgesetzt und das 2a:2b-Verhältnis durch HPLC analysiert. Das Resultat dieses Reihenversuchs (Abb. 1) interpretieren wir folgendermaßen: Bei niedrigem  $TiCl_4$ :1-Verhältnis (A) bestimmt 6 das Geschehen, deshalb die unselektive Reaktion. Im Bereich B wird die Konkurrenz des Komplexes 7 sichtbar, der im Bereich C schließlich dominiert und mit 95:5-Selektivität den Ester 2b ergibt.

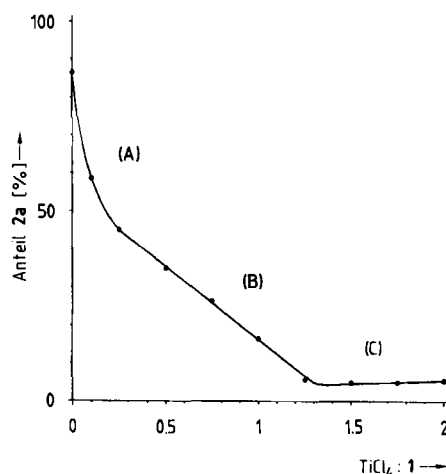


Abb. 1. Abhängigkeit der Diastereoselektivität (Anteil an 2a im Produktgemisch) bei der  $TiCl_4$ -katalysierten Reaktion des Fumars 1 mit Cyclopentadien vom Molverhältnis  $TiCl_4$ :1 (Lösungsmittel:  $CH_2Cl_2$ ,  $T = -40^\circ C$ , Konzentration an 1: 0.05 mol/L, Verhältnis 1:Cyclopentadien = 1:4).

Analoge Ergebnisse (Tabelle 1) wurden mit Cyclohexadien, Anthracen und Butadien erhalten, obwohl diese Diene unkatalysiert erst oberhalb ca. 75°C reagieren. Generell wird hohe Selektivität der unkatalysierten Reaktion nur mit unpolaren Lösungsmitteln, vorzugsweise Hexan, erreicht<sup>[2]</sup>. Bei Erhöhung des Drucks auf 7 kbar läßt sich die Reaktionstemperatur erheblich senken, was zu deutlicher Steigerung der Diastereoselektivität führt (Tabelle 1).

[\*] Prof. Dr. G. Helmchen, Dipl.-Chem. H. Hartmann, A. F. Abdel Hady M. Sc., K. Sartor, Dr. J. Weetman Organisch-chemisches Institut der Universität Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.