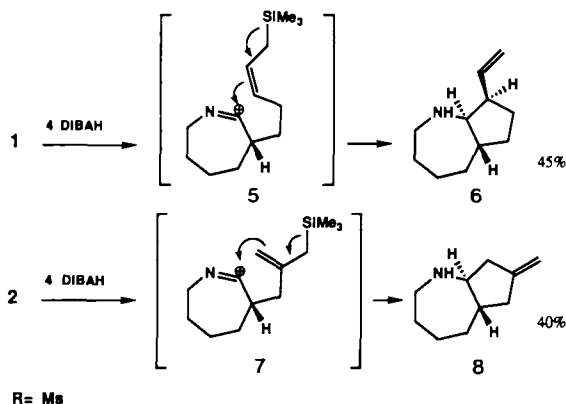


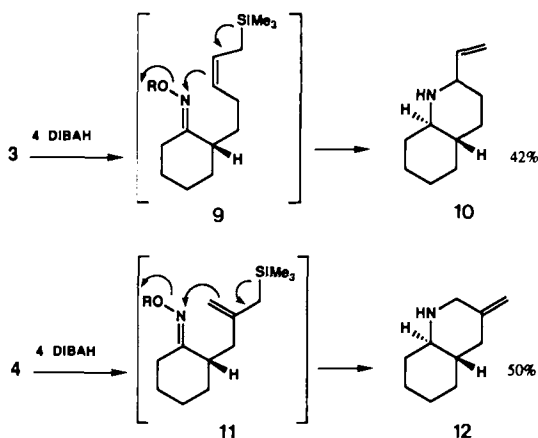
R = H, Ms

Setzt man die Verbindungen **1** und **2** (R = Ms) bei tiefer Temperatur ($-78 \rightarrow 0^\circ \text{C}$) mit vier Äquivalenten Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH)^[3] in Dichlormethan um, so erhält man in einer Tandemreaktion die Heterocyclen **6** und **8**. Derivate des Azepans. In dieser Reaktionssequenz wirkt DIBAH offenbar zunächst als milde Lewis-Säure und induziert eine stereoselektive Beckmann-Umlagerung^[4] zu den ringerweiterten Intermediaten **5** und **7**, die in situ und regio-selektiv durch das elektronenreiche Allylsilan abgefangen werden. Im letzten Reaktionsschritt werden die Imine stereoselektiv zu den sekundären Aminen **6** bzw. **8** reduziert. Wir sind dadurch in der Lage, Vorstufen für die Synthese von Azepin-Alkaloidsystemen stereoselektiv in einer Eintopfreaktion aufzubauen^[5].



R = Ms

Die analoge Reaktion der (*E*)-konfigurierten Oxime **3** und **4** führt im Falle R = Ms zu deren Zersetzung, für R = H dagegen isolierten wir überraschenderweise nicht die erwarteten 1,3-annelierten Produkte, sondern **10** und **12**, Hetero-



R = H

cyclen vom Perhydrochinolin-Typ. Offensichtlich ist jetzt die Allylsilan-Cyclisierung schneller als die Beckmann-Umlagerung – im Gegensatz zu **1** und **2**, wo aus sterischen und stereoelektronischen Gründen zunächst eine Beckmann-Umlagerung durchlaufen wird –, so daß jetzt das Oxim-Stickstoffatom direkt in den sich bildenden Ring eingebaut wird. Dies ist unseres Wissens der erste Fall, bei dem ein Allylsilan mit einem positivierten Stickstoffatom reagiert.

Auch hier kommt es sehr wahrscheinlich zunächst zu einer Polarisierung der NO-Bindung durch DIBAH. Im Cyclisierungsschritt kann die Beckmann-Umlagerung nicht mit der Allylsilan-Cyclisierung konkurrieren, so daß sie unterdrückt wird und die Cyclisierung zum Sechsring über die Intermediate **9** und **11** erfolgt. Abschließend wird in situ zu den Heterocyclen **10** bzw. **12** reduziert^[5-7].

Die hier vorgestellten stereoselektiven Reaktionssequenzen ermöglichen den Aufbau einer Vielzahl heterocyclischer Ringsysteme. In Abhängigkeit vom eingesetzten Oximsystem können unter Ringerweiterung Produkte vom Azepan-Typ oder durch direkte Cyclisierung solche vom Perhydrochinolin-Typ stereoselektiv aufgebaut werden, wobei je nach Allylsilan-Substituent die neu entstandenen Heterocyclen unterschiedlich funktionalisiert sind. Mit 40–50% sind die erzielten Ausbeuten bei der Zahl der Einzelschritte, welche im Eintopfverfahren ablaufen, recht gut. Eine analoge Reaktion läßt sich mit Cyclopentanon-Oximen durchführen, jedoch konnten wir die relativen Konfigurationen der Produkte noch nicht klären.

Eingegangen am 24. Januar 1991 [Z 4402]

CAS-Registry-Nummern:

1 (R = Ms), 133228-28-1; **2** (R = Ms), 133228-29-2; **3** (R = H), 133228-30-5; **4** (R = H), 133228-31-6; **5**, 133228-32-7; **6**, 133228-33-8; **7**, 133228-34-9; **8**, 133228-35-0.

- [1] D. Schinzer, *Synthesis* 1988, 263.
- [2] M. E. Jung, P. A. Blair, J. A. Lowe, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1439.
- [3] E. Winterfeldt, *Synthesis* 1975, 617.
- [4] K. Maruoka, T. Miyazaki, M. Ando, Y. Matsumura, S. Sakane, K. Hattori, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2831.
- [5] Alle neuen Produkte wurden mit Standardmethoden charakterisiert. Die Konfigurationen wurden NMR-spektroskopisch mit 600 MHz-COSY-Experimenten, C/H-Korrelationen und NOE-Effekten ermittelt. Bedingt durch die Flexibilität des Siebenringes konnte die *trans*-Verknüpfung des Siebenringes in **6** und **8** nicht zweifelsfrei geklärt werden. Sie ergibt sich jedoch aus Modellbetrachtungen. Die relative Konfiguration der Ethenylgruppe konnte durch NOE-Effekte ermittelt werden. Wir danken Dr. V. Wray, Gesellschaft für biotechnologische Forschung (GBF) in Braunschweig-Stöckheim, für die NMR-Messungen.
- [6] Die Konfiguration der Ethenylgruppe in **7** konnte nicht ermittelt werden; jedoch entsteht nur ein Diastereomer. Die *trans*-Konfiguration der Sechsringe ergibt sich eindeutig aus den Kopplungskonstanten.
- [7] Der beschriebene Reaktionsverlauf soll keinen Mechanismus implizieren, sondern lediglich zur Erklärung der Produktbildung beitragen.

Synthese und Charakterisierung P-haltiger ZSM-5-Zeolithe

Von Wladimir Reschetilowski*, Brit Meier, Michael Hunger, Baldur Unger und Klaus-Peter Wendlandt

Zeolithe vom Pentasiltyp lassen sich durch den Einbau verschiedener Elemente in das Aluminosilicat-Gitter sowohl bei der

[*] Doz. Dr. W. Reschetilowski
Dechema-Institut
Theodor-Heuss-Allee 25, W-6000 Frankfurt am Main 97
Dipl.-Chem. B. Meier, Dr. M. Hunger
Fachbereiche Chemie und Physik der Universität Leipzig
Dr. B. Unger, Doz. Dr. K.-P. Wendlandt
Fachbereich Chemie der Technischen Hochschule Leuna-Merseburg

hydrothermalen Synthese als auch durch eine Nachbehandlung oder Tränkung vielfältig modifizieren^[1]. Oft ist dabei nur wenig vom Bindungszustand dieser Elemente im Zeolith bekannt. Ziel dieser Arbeit war es, eine Reihe von P-haltigen Zeolithen mit ZSM-5-Struktur (P-ZSM-5) durch Direktsynthese herzustellen und NMR-spektroskopisch sowie durch adsorptive und katalytische Messungen zu charakterisieren.

Siliciumreiche P-ZSM-5-Zeolithe mit variablem P-Gehalt entstanden bei den zur Synthese von ZSM-5-Zeolithen^[2] angewandten Bedingungen durch hydrothermale Kristallisation im System $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ unter Zusatz von *n*-Propylamin und Phosphorsäure in Laborautoklaven. Dabei betrug die Reaktionstemperatur ca. 170 °C und die Kristallisationsdauer 55 h. Das Produkt wurde gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und bei 500 °C 6 h getempert. Das frisch calcinierte Produkt wurde durch dreistündigen Ionenaustausch mit einer 0.5 N NH_4NO_3 -Lösung bei 80 °C in die H-Form überführt. Dem Ionenaustausch schloß sich die thermische Desammonisierung bei 500 °C im Verlaufe von 4 h an.

Die Zusammensetzung der modifizierten P-ZSM-5-Zeolithe wurde mit Elektronenstrahl-Mikroanalyse sowie mit Hilfe der ²⁷Al-MAS-NMR-Spektroskopie (MAS = Magic Angle Spinning) bestimmt. Die Messung der isopiesticen H_2O -Aufnahmekapazität der bei 500 °C getemperten Proben erfolgte bei 20 °C. Die katalytischen Eigenschaften der P-ZSM-5-Zeolithe in der H-Form wurden bei der säurekatalysierten Spaltung von *n*-Hexan im Integraldurchflußreaktor bei Normaldruck und bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C untersucht. Mit einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung konnten dabei Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden, die zur Bestimmung der Anfangsaktivität und der Neigung der verwendeten Zeolithproben zur Desaktivierung nach der Gleichung $1/k = 1/k_0 + B\tau$ ^[3] (k und k_0 = Geschwindigkeitskonstanten zum Zeitpunkt τ und $\tau = 0$; τ = Reaktionsdauer; B = Desaktivierungsfaktor) herangezogen wurden.

In Tabelle 1 sind die ermittelten P-Gehalte, die Si/Al-Verhältnisse, die Ergebnisse der Adsorptions- und ¹H-MAS-NMR-Untersuchungen sowie die katalytischen Meßergebnisse für die hergestellten Produkte zusammengefaßt.

Tabelle 1. Untersuchte P-ZSM-5-Zeolithe in der H-Form sowie Ergebnisse der Adsorptions-, der ¹H-MAS-NMR- und der katalytischen Messungen.

Probe Nr.	P pro Elementarzelle	Si/Al	$A_{\text{H}_2\text{O}}$ [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	SiOH/POH [10^{19}g^{-1}]	Si-OH-Al [10^{19}g^{-1}]	k_0 [a]	B [b]
1	0	15	0.19	10	50	1.71	0.005
2	0.14	30	0.18	8.5	38	0.51	0.032
3	0.4	31	0.16	11	41	0.36	0.043
4	0.5	30	0.16	13	37	0.28	0.089
5	0.8	30	0.14	10	38	0.12	0.355

[a] k_0 = Geschwindigkeitskonstante in $\text{mol MPa}^{-1} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ zum Zeitpunkt $\tau = 0$. [b] B = Desaktivierungsfaktor in MPa g mol^{-1} .

Das ³¹P-MAS-NMR-Signal der synthetisierten P-ZSM-5-Proben ist im Vergleich zum ³¹P-NMR-Signal von H_3PO_4 nach höherem Feld verschoben und liegt bei $\delta = -2.5$. Zusammen mit der deutlich verminderten H_2O -Adsorptionskapazität in den Proben mit dem höchsten P-Gehalt ist dies ein Hinweis dafür, daß die Phosphatgruppen in den synthetisierten Produkten bevorzugt als Dihydrogenphosphat an das Alumosilicat-Gerüst geknüpft sind. Damit füllen die in das Kanalsystem hineinragenden geminalen P-OH-Gruppen einen Teil des Porenvolumens aus, welches sonst für eine ungehinderte H_2O -Adsorption zur Verfügung stehen würde.

¹H-MAS-NMR-Messungen zeigen, daß in der P-freien Referenzprobe (Probe 1) Brücken-OH-Gruppen ($\delta = 4.2 \pm 0.1$) in einer Konzentration von $50 \times 10^{19} \text{g}^{-1}$ enthalten sind (Tabelle 1). Die Konzentration der SiOH/POH-Gruppen ($\delta = 2.0 \pm 0.2$), deren Unterscheidung nicht möglich ist, beträgt ca. $10 \times 10^{19} \text{g}^{-1}$ und verändert sich beim Übergang zu P-haltigen ZSM-5-Zeolithen (Proben 2 bis 5) kaum; die Konzentration an Brücken-OH-Gruppen nimmt dabei jedoch deutlich auf ca. $40 \times 10^{19} \text{g}^{-1}$ ab. Dieser Wert bleibt dann unabhängig vom P-Gehalt nahezu konstant.

Es erscheint plausibel, daß die Brücken-OH-Gruppen die katalytische Aktivität in protonenkatalysierten Reaktionen bedingen, da die Referenzprobe, die die größte Konzentration an Si-OH-Al-Gruppen aufweist, die höchste Anfangsaktivität beim Cracken von *n*-Hexan zeigt (Tabelle 1). Unerwartet erscheint zunächst, daß trotz der nahezu gleichen Konzentration der aciden OH-Gruppen die katalytische Aktivität der P-ZSM-5-Proben unterschiedlich ist: Eine Erhöhung des P-Gehaltes in P-ZSM-5-Zeolithen bei gleichbleibendem Si/Al-Verhältnis im Zeolith-Gerüst führt zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität und zur Verschlechterung des Aktivität-Zeit-Verhaltens. Offensichtlich wird mit steigendem P-Gehalt die Säurestärkeverteilung der aciden OH-Gruppen immer mehr zugunsten von schwach aciden Brønsted-Säurezentren verschoben, was eine verminderte katalytische Aktivität zur Folge hat. Diese Erklärung paßt gut zu Beobachtungen von Lercher et al.^[4], wonach die Konzentration von stark aciden Brønsted-Säurezentren sinkt und die der schwach aciden Zentren zunimmt, wenn die Zahl der Dihydrogenphosphatgruppen in der Zeolithoberfläche erhöht wird. Dies erklärt dann auch die an den untersuchten P-ZSM-5-Zeolithproben beobachtete verstärkte Neigung zur Desaktivierung. Dabei kann sowohl ein schnelles „Ermüden“ der katalytisch aktiven Zentren infolge Verkokung als auch die durch Koksabscheidung herbeigeführte Porenblockierung als Ursache der schnellen Desaktivierung bei hohen P-Gehalten im Zeolith angesehen werden.

Eingegangen am 20. Dezember 1990 [Z 4347]

CAS-Registry-Nummern:

H_2O , 7732-18-5; Wasserglas, 1344-09-8; Aluminiumsulfat, 10043-01-3; Phosphorsäure, 7664-38-2; *n*-Propylamin 107-10-8; *n*-Hexan, 110-54-3.

- [1] Übersichten: a) M. Tielen, M. Geelen, P. A. Jacobs, *Proc. Int. Symp. Zeolite Catal., Acta Phys. Chem.* 31 (1985) 1–18; b) J. Weitkamp, S. Ernst, H. Dauns, E. Gallei, *Chem. Ing. Tech.* 58 (1986) 623–632; c) K. G. Ione, L. A. Vostrikova, *Usp. Khim.* 56 (1987) 393–427; d) W. Hölderich, M. Hesse, F. Nümann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 232–251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 226–246.
- [2] H. Bremer, W. Reschetilowski, D. Q. Son, K.-P. Wendlandt, P.-E. Nau, F. Vogt, *Z. Chem.* 21 (1981) 77–78.
- [3] W. Reschetilowski, H. Siegel, B.-H. Maschke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 573 (1989) 231–239.
- [4] A. Jentys, G. Rumpelmayr, J. A. Lercher, *Appl. Catal.* 53 (1989) 299–311.

Synthese von β,γ -ungesättigten D- α -Aminosäuren aus L-Cystein**

Von Rudolf O. Duthaler*

Trotz vieler neuer Methoden für die Synthese von α -Aminosäuren in enantiomerenreiner Form^[1] gibt es relativ wenig

[*] Dr. R. O. Duthaler

Zentrale Forschungslaboratorien, Ciba-Geigy AG
Postfach, CH-4002 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde anlässlich der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und des Schweizerischen Chemikerverbandes vom 19. Oktober 1990 in Bern vorgestellt, vgl. *Kurzfassung der Vorträge und Poster*, S. 30.