

der Oszillation vom Wassergehalt dar: Mit abnehmender Wasserkonzentration nehmen die Amplitude und die Frequenz der Oszillation ab. Ohne Wasser im Reaktionsgemisch wurden keine Oszillationen mehr festgestellt. Anders als bei den Untersuchungen von Obuchi et al., Halasz et al. und Cho et al.,^[4, 6, 7] die trockene Modellabgase verwendeten, scheint also bei den hier beschriebenen Katalysatoren die Anwesenheit relativ großer Mengen Wasser für das Auftreten der Oszillationen essentiell zu sein. Dabei ändern sich, wie Abbildung 3 zeigt, auch über einen Zeitraum von 17 h die Amplitude und die Frequenz der Oszillation nur unwesentlich.

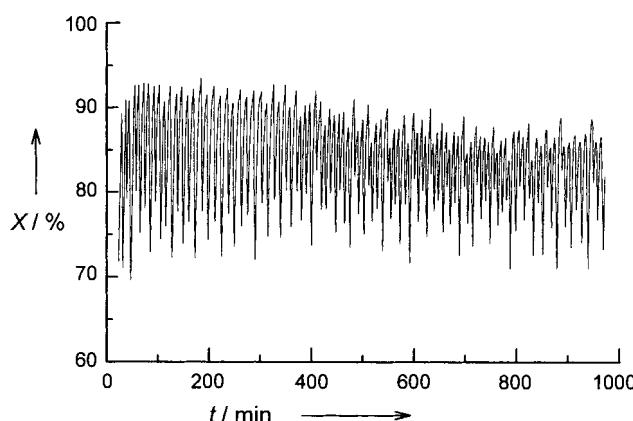


Abb. 3. Langzeitmessung an 2.6Pt-1.0V/H-ZSM-35 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 8$; $T_{\text{kat.}} = 187^\circ\text{C}$).

In der Literatur gibt es mehrere Modellansätze, um das Auftreten von Oszillationen in der HC-SCR zu erklären. Eine Möglichkeit ist die Bildung kohlenstoffhaltiger Ablagerungen, die mit NO periodisch abreagieren,^[4] eine andere die langsame Bildung von Nitroxyverbindungen und die schnelle Zersetzung der daraus entstehenden Radikale.^[6] Cho et al. schreiben die Oszillationen dem Wechsel des Katalysators zwischen Zuständen unterschiedlicher katalytischer Aktivität zu.^[7] Dieser Wechsel kann entweder durch einen durch NO-Adsorption induzierten Phasenübergang der Platinzentren des Katalysators Pt/ZSM-5 oder durch die Blockierung der Oberfläche durch das die Reaktion hemmende NO bedingt sein.

Um eine Erklärung für das Auftreten der Oszillationen zu finden, wurden die mit Platin und/oder Vanadium beladenen H-ZSM-35-Proben mit temperaturprogrammierter Oxidation/Reduktion untersucht (Abb. 4). An nur mit Platin oder nur mit Vanadium beladenen Proben war erst bei Temperaturen

> 300 °C ein signifikanter Wasserstoffverbrauch zu verzeichnen. An Pt-V/H-ZSM-35 wurde dagegen bereits bei 150 bis 200 °C, also genau in dem Temperaturbereich, in dem auch die Oszillationen auftreten, Wasserstoff verbraucht. Außerdem war die insgesamt verbrauchte Wasserstoffmenge wesentlich größer, was darauf schließen lässt, daß ein Synergismus von Platin und Vanadium den reduzierbaren Anteil im Katalysator erhöht. Daher ist die Vermutung gerechtfertigt, daß die Oszillationen auf Redoxreaktionen beruhen, was auch die gleichzeitige Anwesenheit von Sauerstoff und Propen im Reaktionsgemisch nahelegt.

Experimentelles

Die Zeolithen (ZSM-35, Beta und ZK-5) wurden zunächst durch Ionenaustausch in die Ammoniumform überführt. Die so erhaltenen Proben wurden nacheinander mit wässrigen Lösungen von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ und VCl_3 behandelt, wobei nach jedem Schritt das Wasser durch Erhitzen entfernt wurde. Üblicherweise enthielten die trockenen Katalysatoren ca. 3 Gew.-% Pt und 1 Gew.-% V. Die Katalyse-Experimente wurden in einer Strömungsapparatur mit Festbettreaktor bei Atmosphärendruck durchgeführt. Zur Aktivierung wurden jeweils 200 mg hydratisierter Zeolith in synthetischer Luft 1 h bei 500 °C und ca. 12 h bei 450 °C behandelt. Die gasförmigen Abgaskomponenten wurden vorgemischt und anschließend bei 45 °C mit Wasser gesättigt. Das in den Reaktor eintretende Gas enthielt typischerweise ca. 0.02 Vol.-% NO_x , 0.06 Vol.-% C_3H_6 , 0.03 Vol.-% CO, 4 Vol.-% CO_2 , 9 Vol.-% O_2 und 10 Vol.-% H_2O in Helium bei einem Volumenstrom von $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Die Stickstoffoxide wurden mittels Chemilumineszenzdetektor und die anderen Komponenten mittels Kapillargaschromatographie analysiert. Vor der temperaturprogrammierten Reduktion wurden die Katalysatorproben in einem Gasstrom zunächst aktiviert (10 Vol.-% O_2 in He) und anschließend reduziert (10 Vol.-% H_2 in Ar).

Eingegangen am 10. April 1997 [Z10332]

Stichworte: Heterogene Katalyse · Oszillationen · Platin · Stickstoffoxide · Vanadium

- [1] M. Iwamoto in *Proceedings of the Meeting on Catalytic Techniques for Removal of Nitrogen Monoxide* (Hrsg.: M. Misisono), University of Tokyo, Tokyo, 1990, S. 17–22.
- [2] W. Held, A. König, T. Richter, L. Puppe, *SAE Trans. Sect. 4* **1990**, 99, 209–216.
- [3] H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Chem. Lett.* **1992**, 2235–2236.
- [4] A. Obuchi, M. Nakamura, A. Ogata, K. Mizuno, A. Ohi, H. Ohuchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1150–1152.
- [5] a) R. Imbihl, G. Ertl, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 697–733; b) F. Schüth, B. E. Henry, L. D. Schmidt in *Advances in Catalysis*, Vol. 39 (Hrsg.: D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz), Academic Press, San Diego, 1993, S. 51–127.
- [6] I. Halasz, A. Brenner, M. Shelef, K. Y. S. Ng, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17186–17191.
- [7] B. K. Cho, J. E. Yie, K. M. Rahmoeller, *J. Catal.* **1995**, 157, 14–24.
- [8] a) Die Zahlen vor den Metallen geben jeweils an, wieviel Gew.-% dieses Metalls der Katalysator im trockenen Zustand enthält. b) Die Strukturen der verwendeten Zeolithe ZSM-35, Beta und ZK-5 sind z. B. in W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Zeolites* **1996**, 17, A1–A6, 1–230, beschrieben.

Neue Anwendung von N-Acylimiden als chirale Auxiliare für Aldol- und Diels-Alder-Reaktionen – enantioselektive Synthese von α -Himachalen**

David A. Evans,* David H. Brown Ripin, Jeffrey S. Johnson und Eileen A. Shaughnessy

Die Entwicklung enantioselektiver Umwandlungen von Ketonen ist wegen des häufigen Vorkommens der Ketogruppe von allgemeinem Interesse in der asymmetrischen Synthese. Chirale

[*] Prof. D. A. Evans, D. H. B. Ripin, J. S. Johnson, E. A. Shaughnessy
Department of Chemistry & Chemical Biology, Harvard University
Cambridge, MA 02138 (USA)
Telefax: Int. + 617/495-1460
E-mail: evans@chemistry.harvard.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und von den National Institutes of Health gefördert.

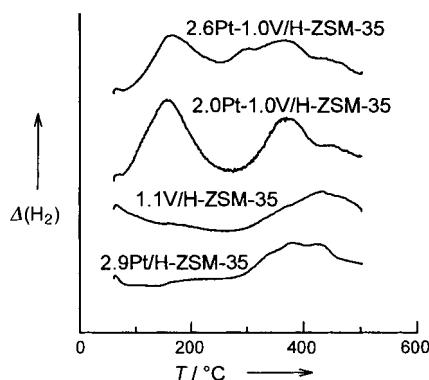
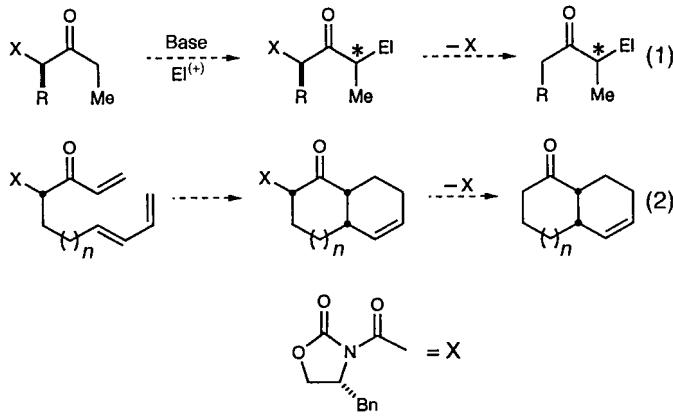


Abb. 4. Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reduktion an verschiedenen metallhaltigen H-ZSM-35-Zeolithen. $\Delta(\text{H}_2)$ = H_2 -Verbrauch.

Lewis-Säuren wurden zur Katalyse enantioselektiver Aldol- und Diels-Alder-Reaktionen von Carbonsäurederivaten und Aldehyden angewendet, doch ist die Stereokontrolle bei Ketonen wegen der fehlenden Differenzierung bei der Koordination der nichtbindenden Elektronenpaare der Carbonylgruppe an die Lewis-Säure meistens gering.^[1] Eine Strategie für eine stereochemische Unterscheidung bei elektrophilen Reaktionen mit Keton-Enolaten [Gl. (1)] oder bei Umwandlungen von α,β -ungesättigten Ketonen, z. B. in der Diels-Alder-Reaktion [Gl. (2)],



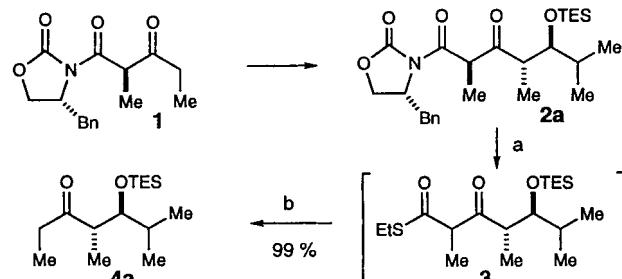
ist bereits ausgearbeitet worden: Durch Einführung eines entfernbaren Substituenten X am α -C-Atom des trigonalen Kohlenstoffzentrums, an dem die Reaktion stattfindet, wird ein stereogenes Zentrum gebildet und so eine diastereofaciale Unterscheidung ermöglicht. Diese Strategie wurde von Enders und Lohray^[2, 3] auf Enolate und Silylenolate [Gl. (1); $X = SiR_3$] angewendet, und Heathcock et al. sowie Masamune et al. haben gezeigt, daß Aldol- und Diels-Alder-Reaktionen von α -Alkoxyketonen [Gl. (1), (2); $X = OR$] hoch diastereoselektiv verlaufen.^[4]

Hier stellen wir das Auxiliar $X = COX_c$ ($X_c = 4$ -Benzyl-2-oxazolidinon-3-yl) vor, mit dem bekannte CC-Verknüpfungen von Enolaten mit einer milden Methode zur Hydrolyse und Decarboxylierung kombiniert werden können. Somit wird die Anwendungsbreite von β -Oxoimiden^[5] für die Herstellung von enantiomerenreinen Ketonen erweitert [Gl. (1)]. Diese Strategie kann auch auf enantioselektive Diels-Alder-Reaktionen übertragen werden [Gl. (2); $X = COX_c$].

Wir haben bereits darüber berichtet, daß das β -Oxoimid **1**^[6] stereoselektive, metallionenabhängige *syn*-^[7] und *anti*-Aldolreaktionen^[6] eingeht. Weiterhin haben wir gezeigt, daß mit dem aus **1** erhaltenen Titanenolat^[8] diastereoselektive Orthoester-Acylierungen möglich sind.^[9]

Der Schwerpunkt dieser Untersuchung ist die Entwicklung einer milden Methode zur Decarboxylierung, die auf die epimerisierungs- und/oder eliminierungsanfälligen Produkte dieser Enolatreaktionen angewendet werden kann.^[10] Die Reaktionssequenz besteht aus der Umsetzung mit Ethanethiolat^[11] und der Silber(I)-vermittelten Hydrolyse/Decarboxylierung^[12] des erhaltenen Thioesters (Schema 1).

Die Umsetzung von **2a** mit Kaliummethanthiolat lieferte eine Mischung aus den C_α -diastereomeren β -Oxothioestern **3**.^[13] Nach Silber(I)-vermittelter Hydrolyse der Thioester **3** und Decarboxylierung bei Raumtemperatur wurden die Ethylketone **4a** nach 48 Stunden erhalten. Erwärmte man zur Hydrolyse auf 70 °C, ist die Reaktion nach 3 Stunden beendet; in den meisten Fällen ist die Ausbeute hierbei nicht verschlechtert. Zwei Reaktionsschritte können in einer Eintopfreaktion zusammengefaßt werden. Die Decarboxylierung der aus den β -Oxoimiden erhal-



Schema 1. Thiolat-Substitution, Hydrolyse und Decarboxylierung der β -Oxoimide **2a** [6]. a) $EtSH$, KH , THF , 25 °C; b) $AgNO_3$, 2,6-Lutidin, THF/H_2O 5/1, 25 °C. TES = Triethylsilyl.

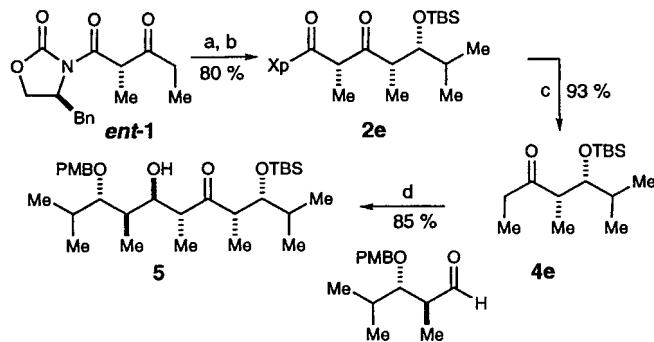
tenen Aldol- und Orthoester-Acylierungsaddukte **2a**–**2f** wurde nach dieser Vorschrift untersucht (Tabelle 1). Unter den milden Reaktionsbedingungen werden Acetal-, Silylether-, Alken- und Acetatfunktionen nicht angegriffen.

Tabelle 1. Eintopf-Decarboxylierung einiger β -Oxoimidaddukte [a].

Imid	Produkt	Ausb. [%] [b]	t [h] [c]
2b	4b	98	24
2c	4c	79 74	24 3 [d]
2d	4d	88	48
2e, R = TBS	4e	93 92	48 3 [d]
2f, R = Ac	4f	83	48

[a] $X_p = (S)$ -4-Benzyl-2-oxazolidinon-3-yl, $X_q = (R)$ -4-Benzyl-2-oxazolidinon-3-yl, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl. [b] Ausbeute nach Reinigung. [c] Zeit für den Hydrolyseschritt. [d] Hydrolyse unter Rückfluß.

Die hier beschriebenen, durch Decarboxylierung erhaltenen Ketone sind nützliche Synthesebausteine für die effiziente Synthese längerer Polypropionatketten.^[14] In der in Schema 2 ge-



Schema 2. Strategie für den effizienten Zusammenbau von Polypropionatketten.
a) 1. $TiCl_4$, Et_3N , 0 °C; 2. $iPrCHO$, –78 °C; b) $TBSOTf$, 2,6-Lutidin, –78 °C;
c) 1. $EtSH$, KH ; 2. $AgNO_3$, 2,6-Lutidin, H_2O ; d) $cHex_2BCl$, Et_3N , –78 °C.
PMP = 4-Methoxybenzyl, Tf = Trifluormethansulfonat.

zeigten Reaktionssequenz wurde das Polypropionat **5**, das sechs stereogene Zentren enthält, in vier Schritten ausgehend vom β -Oxoimid **1** synthetisiert (63% Ausbeute); hierbei wurden alle stereogenen Zentren mit einer Gesamtdiastereoselektivität von > 95% aufgebaut.^[14e]

Die Anwendung dieser Auxiliarmethode für die Kontrolle der absoluten Konfiguration der Produkte von Diels-Alder-Reaktionen ist ebenfalls möglich [Gl. (2)]. Dazu wurde eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion untersucht, die die entscheidende Bindungsbildung bei der enantioselektiven Synthese des Sesquiterpens α -Himachalen **11**^[15] einschließt. Das in fünf Schritten aus 3,3-Dimethyl-4-propenal synthetisierte Dienimid **6** wurde in einer hoch diastereoselektiven borvermittelten Aldolreaktion mit Acrolein in isomerenreines **7** überführt (Schema 3).^[16] Dieser Allylalkohol wurde durch Parikh-Doering-Oxidation^[17] zum Trienon **8** umgesetzt, das mit $ZnBr_2$ ($0^\circ C$,

auch bei anderen Reaktionen, z. B. Michael-Reaktionen, die absoluten Konfigurationen kontrolliert werden können.

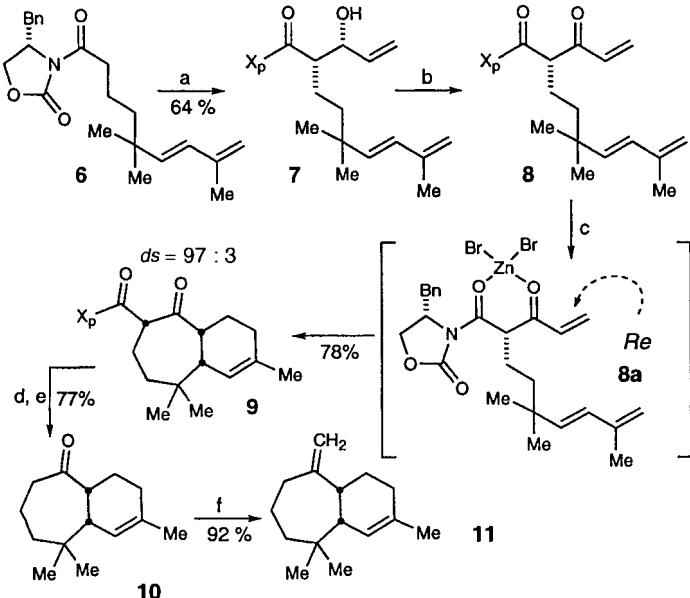
Experimentelles

Allgemeine Eintopfvorschrift für die Decarboxylierung von β -Oxoimiden: Zu einer gerührten Suspension von KH (1.2 mmol) in THF (10 mL) unter Argon wird EtSH (1.3 mmol) gegeben. Die weiße Suspension wird 1 h gerührt, anschließend wird 1 mmol des β -Oxoimids in 10 mL THF zugefügt. Die Reaktionsmischung wird bis zur vollständigen Umsetzung der Ausgangsverbindung gerührt, danach werden Wasser (4 mL), 2,6-Lutidin (10 mmol) und $AgNO_3$ (2.5 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird im Dunkeln 2 d gerührt. Die hellgelbe Suspension wird mit Diethylether (50 mL) und $CuSO_4$ -Lösung (50 mL) verteilt. Die Etherphase wird abgetrennt, über $MgSO_4$ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Nach Chromatographie an Kieselgel erhält man das reine Keton.

Eingegangen am 7. April 1997 [Z 10313]

Stichworte: Aldolreaktionen · Chirale Auxiliare · Decarboxylierungen · Diels-Alder-Reaktionen · Himachalen

- [1] S. Shambayati, S. L. Schreiber in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, 1991, S. 283–324.
[2] a) D. Enders, B. B. Lohray, *Angew. Chem. 1988*, **100**, 594–596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, **27**, 581–582; b) B. B. Lohray, D. Enders, *Helv. Chim. Acta* **1989**, **72**, 980–984; c) B. B. Lohray, R. Zimbiniski, *Tetrahedron Lett.* **1990**, **31**, 7273–7276.
[3] Ein weiterer wichtiger Ansatz für den Aufbau chiraler Auxiliare, die sich von Ketonen ableiten, geht von chiralen Metalloenaminen aus: S. F. Martin in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, 1991, S. 475–502.
[4] a) C. H. Heathcock, M. C. Pirrung, C. T. Buse, J. P. Hagen, S. D. Young, J. E. Sohn, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, **101**, 7077–7079; b) S. Masamune, W. Choy, F. A. Kerdesky, B. Imperiali, *ibid.* **1981**, **103**, 1566–1568; c) S. Masamune, L. A. Reed III, J. T. Davis, W. Choy, *J. Org. Chem.* **1983**, **48**, 1154–1156.
[5] D. A. Evans, M. D. Ennis, T. Le, N. Mandel, G. Mandel, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, **106**, 1154–1156.
[6] Experimentelle Details für die Synthese von **1**: D. A. Evans, H. P. Ng, J. S. Clark, D. L. Rieger, *Tetrahedron* **1992**, **48**, 2127–2142.
[7] D. A. Evans, J. S. Clark, R. Metternich, V. J. Novack, G. S. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, **112**, 866–868.
[8] D. A. Evans, F. Urpi, T. C. Somers, J. S. Clark, M. T. Bilodeau, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, **112**, 8215–8216.
[9] a) D. A. Evans, H. P. Ng, D. L. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, **115**, 11446–11459 (siehe die Umwandlungen **7** → **18** in Schema VIII); b) D. A. Evans, A. M. Ratz, B. E. Huff, G. S. Sheppard, *ibid.* **1995**, **117**, 3448–3467 (siehe die Umwandlungen **4** → **17** in Schema VII).
[10] Erste Untersuchungen zur Decarboxylierung unter Krapcho-Bedingungen (DMSO, H_2O , $140^\circ C$) an β -Oxoimid-Aldoladdukten gaben nur mäßige Ausbeuten an den gewünschten Ketonen und beträchtliche Mengen an β -Elimierungsprodukten: a) P. A. Krapcho, *Synthesis* **1982**, 805–822, 893–914.
[11] R. E. Damon, G. M. Coppola, *Tetrahedron Lett.* **1990**, **31**, 2849–2852.
[12] a) E. J. Corey, M. C. Bock, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3269–3270; b) R. Schwyzer, C. Hurlmann, *Helv. Chim. Acta* **1954**, **18**, 155–166.
[13] Mit Thiophenolaten oder 2-Methyl-2-propanthiolat trat keine Reaktion ein, mit Phenylmethanthiolat wurden ähnliche Ergebnisse wie mit Ethanthalat erhalten.
[14] a) J. L. Duffy, T. P. Yoon, D. A. Evans, *Tetrahedron Lett.* **1995**, **36**, 9245–9248; b) D. A. Evans, M. G. Yang, M. J. Dart, J. L. Duffy, *ibid.* **1996**, **37**, 1957–1960; c) D. A. Evans, M. G. Yang, M. J. Dart, J. L. Duffy, A. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, **117**, 9598–9599; d) D. A. Evans, D. L. Rieger, M. T. Bilodeau, F. Urpi, *ibid.* **1991**, **113**, 1047–1049; e) D. A. Evans, M. J. Dart, J. L. Duffy, D. L. Rieger, *ibid.* **1995**, **117**, 9073–9074.
[15] a) T. C. Joseph, S. Dev, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 216–222; b) *Tetrahedron* **1968**, **24**, 3841–3852, 3853–3859; c) W. Oppolzer, R. L. Snowden, *Helv. Chim. Acta* **1981**, **64**, 2592–2597; d) E. Wenkert, K. Naemura, *Synth. Comm.* **1973**, **3**, 45–48.
[16] D. A. Evans, J. Bartroli, T. L. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, **103**, 2127–2129.
[17] J. R. Parikh, W. von E. Doering, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, **89**, 5505–5507.
[18] S. H. Pine, R. Zahler, D. A. Evans, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, **102**, 3270–3272.



Schema 3. Enantioselektive Synthese von α -Himachalen **11**. a) 1. Bu_2BOTf , iPr_2NEt , Isopropenyl, $0^\circ C$; 2. Acrolein, $-78^\circ C$; b) $SO_3 \cdot$ Pyridin, $DMSO/CH_2Cl_2$, iPr_2NEt , $-10^\circ C$; c) $ZnBr_2$, $0^\circ C$; d) $LiSEt$; e) $AgNO_3$, 2,6-Lutidin, THF/H_2O , $70^\circ C$; f) $[Cp_2Ti(\mu-Cl)(\mu-CH_2)AlMe_2]$, $-40^\circ C$.

CH_2Cl_2 , 1.5 h) eine Cycloaddition zum gewünschten, kristallinen *endo*-Addukt **9** (78% Ausbeute über 2 Stufen; Diastereoselektivität *ds* 97:3) einging. Verbindung **9** wurde nach chromatografischer Reinigung als reines Diastereomer isoliert. Die Richtung der asymmetrischen Induktion in dieser Cycloaddition ist durch eine Lewis-Säure-katalysierte Diels-Alder-Reaktion an den *s-cis*- $ZnBr_2$ -Komplex **8a** erklärbar.

In Analogie zu früheren Experimenten wurde das Diels-Alder-Addukt **9** in den entsprechenden β -Oxothioester (90% Ausbeute) überführt, der glatt zum Keton **10** in 86% Ausbeute decarboxyliert wurde ($70^\circ C$, 24 h), ohne an den Ringverknüpfungen zu epimerisieren. Die Synthese wurde durch Olefinierung von **10** mit dem Tebbe-Reagens^[18] zu synthetischem α -Himachalen **11** abgeschlossen (92% Ausbeute), dessen spektroskopische und analytische Daten identisch waren mit den Literaturwerten (1H -NMR, IR, DC, $[\alpha]_D$).^[15]

Das wieder entfernbare Auxiliar $X = COX_c$ sollte sich als nützlich in enantioselektiven, auf Ketonen basierenden Bindungsbildungen erweisen. Obwohl die Methode hier für Aldol- und Diels-Alder-Reaktionen hervorgehoben wurde, sollten