

- [1] a) G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 1, Wiley, New York, **1972**, S. 289–545; b) O. Stelzer, K.-P. Langhans, *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, New York, **1990**, S. 191–254.
- [2] K. Issleib, D. W. Müller, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 3175–3182.
- [3] K. Issleib, K. Krech, K. Gruber, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 2186–2192.
- [4] R. J. Burt, J. Chatt, W. Hussain, G. J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 182, 203–206.
- [5] a) R. B. King, J. C. Cloyd, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 53–60; b) R. B. King, J. C. Cloyd, Jr., R. H. Reimann, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 972–977.
- [6] S. O. Grim, J. Del Gaudio, R. P. Molenda, C. A. Tolman, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3416–3422.
- [7] Übersichten: H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 435–444; H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 45–55; H. Werner, *Chem. Commun.* **1997**, 903–910.
- [8] G. Caron, G. W.-M. Tseng, R. J. Kaslauskas, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 83–92.
- [9] Ähnliche cyclische Sulfate, jedoch mit vier C-Atomen in der Brücke, wurden von Burk et al. für die Synthese von 1,2-Bis(phospholano)-benzol-Derivaten (DUPHOS) verwendet: M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8518–8519; M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10125–10138.
- [10] W. Levason, C. A. McAuliffe, *Inorg. Synth.* **1976**, 16, 188–192.
- [11] L. S. Chia, W. R. Cullen, J. R. Sams, J. C. Scott, *Can. J. Chem.* **1976**, 54, 3185–3191.
- [12] a) H. Brunner, *Chem. Unserer Zeit* **1980**, 14, 177–183; b) H. Brunner, *Handbook of Enantioselective Catalysis with Transition Metal Compounds*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [13] M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5491–5494.
- [14] D. P. Riley, R. E. Shumate, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 5187–5193.
- [15] J. Karas, G. Huttner, K. Heinze, P. Rutsch, L. Zsolnai, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 405–420.
- [16] H. Gulyas, P. Arva, J. Bakos, *Chem. Commun.* **1997**, 2385–2386.
- [17] S. Holle, P. W. Jolly, J. Kuhnigk, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 543, 255–258.
- [18] W. Leitner, C. Six, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 555–558.
- [19] M. O. Albers, E. Singleton, Y. E. Yates, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 253–254.
- [20] Kristallstrukturanalyse von $10 \cdot C_4H_8O$: $C_{36}H_{36}Cl_{10}O_3P_2Ru$, $M_r = 1034.16$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.381(4)$, $b = 13.088(2)$, $c = 14.374(4)$ Å, $\alpha = 66.69(2)^\circ$, $\beta = 80.19(2)^\circ$, $\gamma = 71.57(2)^\circ$, $V = 2026.7(7)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.695$ Mg m⁻³, $F(000) = 1040$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 193(2)$ K, $\mu = 1.162$ mm⁻¹. Die Datensammlung erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreis-Diffraktometer. Die Intensitätsmessungen wurden am schockgeköhlten Kristall ($0.5 \times 0.4 \times 0.2$ mm) im Öltropfen^[25] nach der $2\theta/\omega$ -Scan-Methode im Bereich $6 \leq 2\theta \leq 45^\circ$ durchgeführt. Von 7185 gesammelten Reflexen waren 5269 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0245$) und wurden zur Verfeinerung von 481 Parametern verwendet. Max./min. Restelektronendichte 507/–569 e nm⁻³, $R1(F > 2\sigma(F)) = 0.035$ und $wR2 = 0.083$ (alle Daten) mit $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ und $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_c^2)^2)^{0.5}$. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden (SHELXS-97)^[26] gelöst und mit Vollmatrix nach dem Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 (SHELXL-97)^[27] verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-133284“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [21] a) M. A. Tena, O. Nürnberg, H. Werner, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1597–1602; b) M. F. Richardson, G. Wulfsberg, R. Marlow, S. Zaghonni, D. McCorkle, K. Shadid, J. Gagliardi, Jr., B. Farris, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1913–1919; c) W. Beck, K. Schlöter, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33, 1214–1222; d) R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 99, 89–115.
- [22] C.-W. Chang, P.-C. Ting, Y.-C. Lin, G.-H. Lee, Y. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 553, 417–425.
- [23] A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, W. Schwotzer, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 84, 179–185.
- [24] W. Baratta, E. Herdtweck, P. Rigo, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1733–1735; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1629–1631.

- [25] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615–619; b) T. Kottke, R. J. Lagow, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, 29, 465–468; c) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171–178.
- [26] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–470.
- [27] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Strukturverfeinerung, **1997**, Universität Göttingen.

Ein neuartiger, in Wasser hoch aktiver polymergebundener Scandiumkatalysator**


Satoshi Nagayama und Shū Kobayashi*

Die Durchführung organischer Reaktionen in Wasser ohne Verwendung von gesundheitsschädlichen organischen Lösungsmitteln ist von großem Interesse für die organische Synthese.^[1] Während eine Reihe nützlicher Reaktionen in wässrigem Medium unter Zusatz von organischen Cosolventien beschrieben wurde,^[1, 2] verlaufen die meisten Reaktionen in reinem Wasser nur träge, wahrscheinlich wegen der eingeschränkten Löslichkeit der meisten organischen Reagentien in Wasser.^[3] Zur Lösung dieses Problems haben wir Katalysatoren bestehend aus einer Lewis-Säure und einem Tensid (Lewis acid–surfactant combined catalysts (LASCs)) entwickelt wie Scandiumtris(dodecylsulfat) und Scandiumtris(dodecansulfonat).^[4, 5] In Gegenwart katalytischer Mengen eines LASC bilden organische Substanzen rasch kolloidale Systeme in Wasser, und Aldolreaktionen von Silylenolthern mit Aldehyden verlaufen glatt ohne Zusatz organischer Lösungsmittel. Dies ist das erste Beispiel einer Lewis-Säure-katalysierten Reaktion in reinem Wasser. Ein Nachteil dieser Reaktionsführung besteht jedoch in der aufwändigen Wiedergewinnung des Katalysators. Hier möchten wir nun über eine Lösung dieses Problems berichten: eine neuartige polymergebundene Scandium-Lewis-Säure, die in Wasser eine hohe Aktivität aufweist und einfach wiedergewonnen und mehrfach verwendet werden kann.

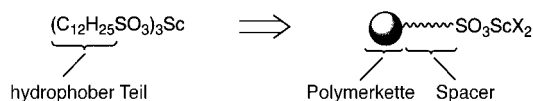
Bekanntermaßen bieten polymergebundene Katalysatoren bei präparativen Arbeiten Vorteile wie die einfache Aufarbeitung und ihre leichte Abtrennung, Isolierung und Wiederverwendung.^[6] Unsere Idee war es nun, den hydrophoben Teil eines LASC durch Polymerketten zu ersetzen, die „Spacer“

[*] Prof. Dr. S. Kobayashi, S. Nagayama
Graduate School of Pharmaceutical Sciences
The University of Tokyo, CREST
Japan Science and Technology Corporation (JST)
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033 (Japan)
Fax: (+81) 3-5684-0634
E-mail: skobayashi@mol.f.u-tokyo.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Forschungsstipendium vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert. S.N. dankt der Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) für ein Japanese-Junior-Scientists-Stipendium.

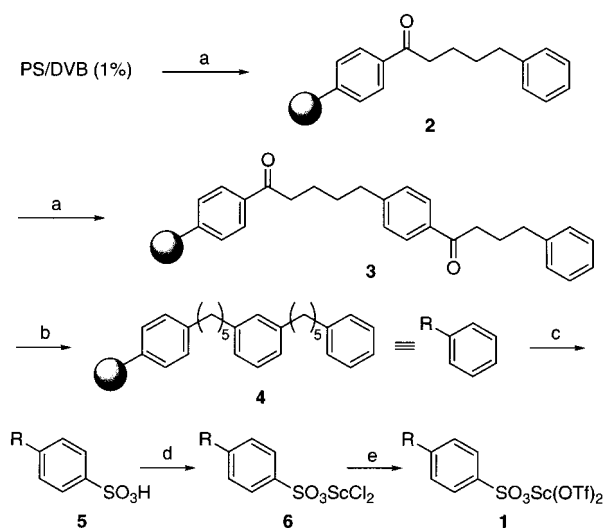
 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

aus Alkylarenen enthalten, und so einen neuartigen Katalysator auf Polymerbasis zu entwickeln, der in Wasser eingesetzt werden kann (Schema 1). Die Herstellung des



Schema 1. Schematische Darstellung der Lewis-Säure-Katalysatoren: links: Beispiel für einen LASC; rechts: das aktive Zentrum mit dem Scandiumatom ist durch eine Alkylareneinheit als Spacer vom polymeren Träger getrennt.

polymergebundenen Scandiumkatalysators **1** ist in Schema 2 dargestellt.^[7, 8] Mit Divinylbenzol (DVB; 1 %) quervernetztes Polystyrol (PS) wurde in Kohlenstoffdisulfid mit 5-Phenylvalerylchlorid in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid bei Raumtemperatur 24 h umgesetzt.^[9] Nach dem Abbrechen der Reaktion wurde das entstandene Harz **2** mit wässrigen und organischen Lösungsmitteln gewaschen und dann erneut



Schema 2. Herstellung von **1**: a) AlCl_3 , $\text{Ph}(\text{CH}_2)_4\text{COCl}/\text{CS}_2$; b) AlCl_3 , $\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}$; c) $\text{ClSO}_3\text{H}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$; d) $\text{ScCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$; e) $\text{TfOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

mit 5-Phenylvalerylchlorid versetzt, wodurch sich das Ketonharz **3** bildete. Durch Reaktion mit Aluminiumtrichlorid/Lithiumaluminiumhydrid^[10] in Diethylether wurden die Carbonylgruppen von **3** unter Bildung des zwei Spacer enthaltenden Harzes **4** reduziert. Dieses wurde sulfoniert (Chlorsulfonsäure/Essigsäure) und das erhaltene Harz **5** mit Scandium(III)-chlorid bei Raumtemperatur in Acetonitril (24 h) zum polymergebundenen Scandiumchlorid **6** umgesetzt, welches schließlich mit Trifluormethansulfonsäure (TfOH) den Katalysator **1** gab.^[11]

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität von **1** wurden zunächst Allylierungen von Carbonylverbindungen mit Tetraallylzinn durchgeführt, die zu den grundlegenden Reaktionen zur C-C-Verknüpfung in der organischen Synthese zählen.^[12] Als Modellsystem wählten wir die Reaktion von 4-Phenyl-2-butanon mit Tetraallylzinn [Gl. (1)]. In Ge-

genwart von 3.2 Mol-% des Katalysators **1** in Wasser verlief die Reaktion glatt in 12 h bei Raumtemperatur, und man erhielt den entsprechenden Homoallylalkohol in 92 % Ausbeute.^[13] Dabei ist festzuhalten, dass auch weniger reaktive Ketone unter diesen Bedingungen glatt reagierten. Darüber hinaus war es möglich, den Katalysator **1** am Ende der Reaktion durch einfache Filtration zurückzuerhalten und

Tabelle 1. Untersuchung der Reaktionsbedingungen [Gl. (1)].^[a]

Nr.	Lösungsm.	Kat. ^[b] [Mol-%]	Ausb. [%]
1	H ₂ O	3.2	92 (93, ^[c] 90 ^[d])
2	H ₂ O	1.6	95 (90, ^[e] 92 ^[f])
3	H ₂ O	0.8	84
4	CH ₂ Cl ₂	3.2	38
5	CH ₃ CN	3.2	15
6	Benzol	3.2	28
7	EtOH	3.2	20
8	DMF	3.2	Spuren

[a] Es wurden jeweils 1.29 mmol g^{-1} **5** eingesetzt, falls nicht anders angegeben. [b] Durch Elementaranalyse von Sc in **1** bestimmt. [c] Zweiter Einsatz. [d] Dritter Einsatz. [e] Mit 0.52 mmol g^{-1} **5**. [f] Mit 2.46 mmol g^{-1} **5**.

wieder einzusetzen (Tabelle 1, Nr. 1). Die Wiedergewinnung war in jedem Fall quantitativ und es wurde kein Verlust der Aktivität des wiedergewonnenen Katalysators festgestellt. Während bei Verwendung von 1.6 Mol-% **1** noch 95 % Ausbeute erzielt wurden, lieferte die Reaktion unter den gleichen Bedingungen (RT, 12 h) mit 0.8 Mol-% **1** eine etwas niedrigere Ausbeute. Versuche mit unterschiedlichen Beladungen von **5** zwischen 0.52 – 2.46 mmol g^{-1} gaben ähnliche Ergebnisse (Nr. 2). Ebenso wurde der Einfluss des Lösungsmittels untersucht (Nr. 1, 4–8). Während in Wasser hervorragende Ergebnisse erzielt wurden, lieferte die Reaktion in anderen Lösungsmitteln (Dichlormethan, Acetonitril, Benzol, Ethanol, DMF) deutlich niedrigere Ausbeuten. In allen Fällen wurden dünnstschichtchromatographisch während der Reaktion in der Reaktionsmischung nur die Ausgangsverbindung und das Produkt nachgewiesen. Dies bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in Wasser sehr viel höher war als in den organischen Lösungsmitteln und dass die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel bei dieser Allylierung mit dem Katalysator **1** entscheidend ist.

Mehrere Beispiele der durch **1** katalysierten Allylierungen in Wasser [Gl. (2)] sind in Tabelle 2 dargestellt. Aromatische, aliphatische und auch heterocyclische Aldehyde reagierten gut und gaben die entsprechenden Homoallylalkohole in hohen Ausbeuten. Die Reaktion eines α,β -ungesättigten Aldehyds lieferte ausschließlich das 1,2-Additionsprodukt. Ausgehend von Phenylglyoxal-Monohydrat und Tetraallylzinn erhielt man das diallylierte Produkt in 90 % Ausbeute. Ebenso haben wir andere Ketone untersucht und die gewünschten 1,2-Additionsprodukte wurden in hohen Ausbeuten isoliert. Bei α,β -ungesättigten Ketonen trat keine 1,4-Addition auf. Der Katalysator konnte in allen Fällen nach der Reaktion quantitativ zurückerhalten und wieder eingesetzt werden.

Tabelle 2. Durch **1** katalysierte Allylierungen [Gl. (2)].

$R^1-C(=O)-R^2 + (CH_2=CH)_4Sn \xrightarrow[H_2O, RT, 12 h]{1 (1.6 \text{ Mol-\%})} R^1-C(OH)(CH_2CH=CH_2)-R^2 \quad (2)$			
Nr.	R ¹	R ²	Ausb. [%]
1	Ph	H	82
2	Ph(CH ₂) ₂	H	quant.
3	cyclo-C ₆ H ₁₁	H	72
4	(E)-PhCH=CH	H	99
5	2-Pyridyl	H	83
6	PhCO	H ^[a]	90 ^[b]
7	Ph(CH ₂) ₂	Me	quant.
8	(E)-PhCH=CH	Me	91
9	Ph	CO ₂ Et	90

[a] Monohydrat. [b] Es wurde das diallylierte Produkt erhalten.

Am Beispiel der Allylierung von 4-Phenyl-2-butanon mit Tetraallylzinn wurden erste kinetische Untersuchungen durchgeführt (Abbildung 1). Wie wir bereits berichtet haben,

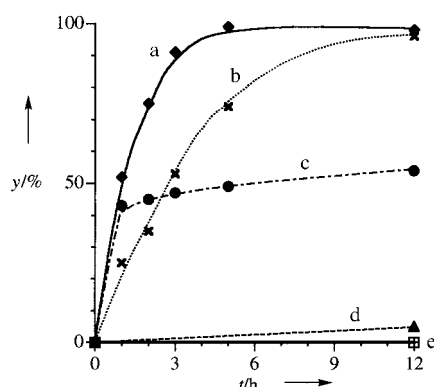
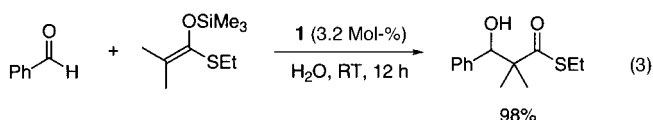


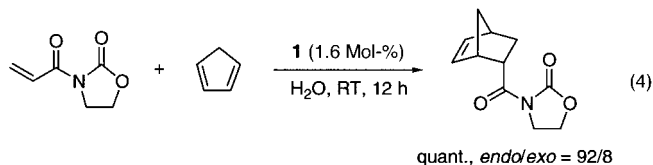
Abbildung 1. Kinetische Untersuchungen der Reaktion von 4-Phenyl-2-butanon mit Tetraallylzinn. a) **1** in Wasser; b) STDS in Wasser; c) Sc(OTf)₃ in CH₂Cl₂; d) Sc(OTf)₃ in H₂O/EtOH/Toluol; e) Sc(OTf)₃ in H₂O/THF. Alle Reaktionen wurden mit jeweils 3.2 Mol-% Katalysator durchgeführt.

katalysiert Scandiumtriflat (Sc(OTf)₃) die Allylierung von Carbonylverbindungen mit Tetraallylzinn in wässrigen Medien (H₂O/THF, H₂O/CH₃CN, H₂O/EtOH/Toluol) und in organischen Lösungsmitteln.^[14] Dabei fiel auf, dass die Sc(OTf)₃-katalysierte Reaktion in H₂O/THF (1/9; Kurve e) oder H₂O/EtOH/Toluol (1/7/4; Kurve d) deutlich langsamer verlief als die durch **1** katalysierte Reaktion in Wasser (Kurve a). Obwohl sich die Anfangsgeschwindigkeiten der Sc(OTf)₃-katalysierten Reaktion in Dichlormethan (Kurve c) und der durch **1** katalysierten Reaktion in Wasser ähnelten, kam die erste Reaktion nach 2 h und bei einem Umsatz von etwa 50 % zum Stillstand. Bemerkenswert ist, dass die durch **1** katalysierte Reaktion schneller verlief als die LASC-katalysierte Beispielreaktion mit Scandiumtris(dodecansulfonat) (STDS) als Katalysator in Wasser (Kurve b).^[15]

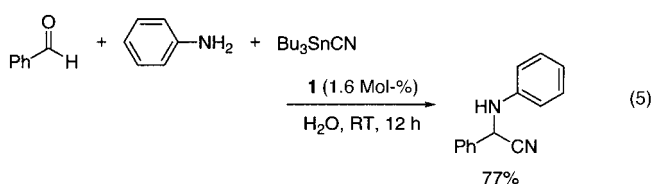
Die Verwendung von **1** in anderen präparativen Reaktionen wurde daraufhin kurz untersucht. In Gegenwart von 3.2 Mol-% **1** reagiert Benzaldehyd mit 1-Ethylthio-1-trimethylsiloxy-2-methyl-1-propen bei Raumtemperatur in 12 h in Wasser [Gl. (3)] unter Bildung des entsprechenden Aldol-analogen Produkts in 98 % Ausbeute (77 % Ausbeute unter Verwendung von 1.6 Mol-% **1**). Die Diels-Alder-Reaktion von 3-Acryloyl-1,3-oxazolidin-2-on mit Cyclopentadien ver-



lief ebenfalls glatt in Gegenwart von 1.6 Mol-% **1** in Wasser [Gl. (4)] und lieferte das entsprechende Cycloadditionsprodukt in quantitativer Ausbeute (RT, 12 h, *endo/exo* = 92/8).



Darüber hinaus gelang die Strecker-artige Reaktion von Benzaldehyd mit Anilin und Tributylzinncyanid.^[16] Die Reaktion lieferte unter Zusatz von 1.6 Mol-% **1** in Wasser [Gl. (5)]



das entsprechende α-Aminonitril in 77 % Ausbeute (RT, 12 h). Diese Ergebnisse zeigen, dass **1** ein hervorragender Lewis-Säure-Katalysator für verschiedene nützliche C-C-Verknüpfungen in Wasser ist.

In Gegenwart des hier vorgestellten neuartigen polymergebundenen Scandiumkatalysators **1**, der aufgrund seiner Polymerkette und Spacereinheiten in Wasser hydrophobe Reaktionsumgebungen schaffen hilft, können unterschiedliche nützliche Reaktionen zur C-C-Verknüpfung in Wasser ohne Zusatz organischer Lösungsmittel durchgeführt werden. Unseres Wissens ist handelt es sich hier um den ersten polymergebundenen Lewis-Säure-Katalysator, der in dieser Weise eingesetzt werden kann. Dabei fällt auf, dass die Reaktionen in Wasser deutlich schneller ablaufen als in anderen Medien, organische Lösungsmittel eingeschlossen. Die einfache Reaktionsführung, die leichte Rückgewinnung des Katalysators, dessen Wiederverwendbarkeit und der Einsatz von Wasser als Lösungsmittel könnten zur Entwicklung von umweltfreundlichen chemischen Prozessen beitragen.

Experimentelles

Typische Arbeitsvorschrift: Eine Mischung aus 4-Phenyl-2-butanon (0.4 mmol), Tetraallylzinn (0.2 mmol) und **1** (0.0064 mmol, 1.6 Mol-%) in Wasser (3 mL) wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Katalysator **1** abfiltriert und mit Ethylacetat gewaschen. Das Filtrat wird mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet (Na₂SO₄). Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch Kieselgel filtriert und liefert das allylierte Produkt in 95 % Ausbeute. Der zurückgewonnene Katalysator **1** wurde mehrere Male ohne Aktivitätsverlust wieder eingesetzt.

Eingegangen am 20. September 1999 [Z14035]

[1] a) *Organic Synthesis in Water* (Hrsg.: P. A. Grieco), Blackie A&P, London, **1998**; b) C.-J. Li, T.-H. Chan, *Organic Reactions in Aqueous Media*, Wiley, New York, **1997**; c) A. Lubineau, J. Augé, Y. Queneau,

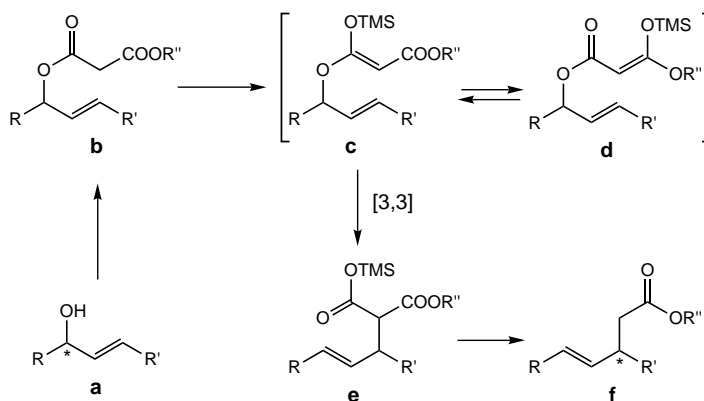
- Synthesis* **1994**, 741–760; d) C.-J. Li, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2023–2035; e) H.-U. Reissig in *Organic Synthesis Highlights* (Hrsg.: H. Waldmann), VCH, Weinheim, **1991**, S. 71–76; f) C. Einhorn, J. Einhorn, J. Luche, *Synthesis* **1989**, 787–813.
- [2] a) S. Kobayashi, *Synlett* **1994**, 689–701; b) S. Kobayashi, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 15–27.
- [3] S. Kobayashi, T. Wakabayashi, S. Nagayama, H. Oyamada, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4559–4562.
- [4] S. Kobayashi, T. Wakabayashi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5389–5392.
- [5] Zwar wurde von den meisten Lewis-Säuren angenommen wurde, dass sie in Wasser nicht stabil sind, doch sind nun solche bekannt, die Wasser durchaus tolerieren: a) S. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1991**, 2187–2190; b) S. Kobayashi, S. Nagayama, T. Busujima, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8287–8288; c) J. B. F. N. Engberts, B. L. Feringa, E. Keller, S. Otto, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, 115, 457–464. Siehe auch Lit. [2].
- [6] Richtungsweisende Arbeiten zum Thema polymere Katalysatoren: a) S. J. Shuttleworth, P. K. Sharma, *Synthesis* **1997**, 1217–1239; b) D. C. Bailey, S. H. Langer, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 109–148; c) A. Akelah, D. C. Sherrington, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 557–587; d) J. M. J. Frechet, *Tetrahedron* **1981**, 37, 663–683. Aktuelle Arbeiten: e) D. A. Annis, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4147–4154, zit. Lit.
- [7] Einzelheiten sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.
- [8] Die meisten der von uns zuvor entwickelten polymergebundenen Scandiumkatalysatoren sind in organischen Lösungsmitteln sehr reaktiv, in Wasser verlaufen die Reaktionen jedoch ohne Zusatz organischer Cosolventien nur schleppend. a) S. Kobayashi, S. Nagayama, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2256–2257; b) S. Kobayashi, S. Nagayama, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8977–8978; c) S. Kobayashi, S. Nagayama, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2985–2986.
- [9] a) J. M. Frechet, L. Nuyens, *Can. J. Chem.* **1976**, 54, 926–934; b) S. Kobayashi, M. Moriwaki, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4251–4254.
- [10] a) J. H. Brewster, H. O. Bayer, S. F. Osman, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 110–115; b) R. F. Nystrom, C. R. A. Berger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2896–2898.
- [11] Die Strukturen der Verbindungen **2–4** wurden durch SR-MAS-NMR^[17] bestimmt, der Sulfonierungsgrad von **5** wurde durch Titration ermittelt. Die Beladung von **1** mit Scandium wurde durch Elementaranalyse bestimmt. Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen.
- [12] Y. Yamamoto, N. Asao, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2207–2293.
- [13] Ohne **1** trat keine Reaktion ein. Die Reaktion mit einem polymergebundenen Scandiumkatalysator ohne die Spacer-Einheit verlief nur mit niedrigerer Ausbeute.
- [14] I. Hachiya, S. Kobayashi, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6958–6960.
- [15] S. Kobayashi, T. Wakabayashi, H. Oyamada, *Chem. Lett.* **1997**, 831–832.
- [16] S. Kobayashi, T. Busujima, S. Nagayama, *Chem. Commun.* **1998**, 981–982.
- [17] S. Kobayashi, R. Akiyama, T. Furuta, M. Moriwaki, *Molecules Online*, **1998**, 2, 35–39.

Eine neue Variante der Claisen-Umlagerung von aus Allylmalonaten abgeleiteten Trimethylsilylketenacetalen – effiziente, hoch enantio- und diastereoselektive Synthesen von (+)-Methyldihydroepijasmonat und (+)-Methylepijasmonat**

Charles Fehr* und José Galindo

Unter der Vielzahl von [3,3]-sigmatropen Umlagerungen^[1] hat sich die Johnson-Orthoester-Umlagerung^[2] dank ihrer einfachen und breiten Anwendbarkeit als besonders nützlich erwiesen. Nichtsdestotrotz unterliegt sie gewissen Einschränkungen: Generell wird Triethylorthoacetat (Sdp. 142–145 °C) verwendet; Trimethylorthoacetat ist ungeeignet, weil die Reaktionstemperatur durch den niedrigen Siedepunkt (105–110 °C) begrenzt ist. Da die Johnson-Claisen-Umlagerung einen Überschuss an Orthoester erfordert, ist ihre industrielle Anwendung besonders in den Fällen, die eine nachträgliche Umesterung benötigen, wenig attraktiv (z. B. zur Synthese von Methylestern).

Wir berichten nun über eine neue Methode, die auf der Claisen-Umlagerung von Trimethylsilyl(TMS)-Ketenacetalen des Typs **c** (vermutlich im Gleichgewicht mit **d**) beruht, welche aus den Malonaten **b** hergestellt werden. Die umgelagerten Malonate **e** werden durch Desilylierung/Decarboxylierung in die Ester **f** umgewandelt (Schema 1). Das Syn-



Schema 1. Claisen-Umlagerung von aus Malonat abgeleiteten TMS-Ketenacetalen.

thesekonzept beruht darauf, dass die gewünschte Esterfunktion (im vorliegenden Fall CO₂Me) an das Claisen-System geknüpft wird, die die Claisen-Umlagerung eingehende Esterfunktion jedoch nach der Umlagerung durch Desilylierung/Decarboxylierung abgespalten wird. Im Vergleich zu einer Alkylgruppe ermöglicht die TMS-Gruppe eine niedri-

[*] Dr. C. Fehr, J. Galindo
Firmenich SA, Corporate R&D Division
P.O. Box 239, 1211 Geneva 8 (Schweiz)
Fax: (+41)22-780-33-34
E-mail: charles.fehr@firmenich.com

[**] Wir danken O. Etter für sorgfältig ausgeführte Mitarbeit und Dr. E. Ohleyer für seinen Beitrag zum enzymatischen Teil dieses Projekts.