

Experimentelles

1(M,M'), 2(Ce,Gd): Ein Acetylacetonat $[M'(acac)_3 \cdot (H_2O)_n]$ ($M' = Gd, Lu, Y$) und ein Porphyrin H_2P (H_2tp oder H_2oep) (ca. 0.10 mmol) wurden in 1,2,4-Trichlorbenzol unter Argon 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde ein heteroleptischer Sandwichkomplex $[(tp)M(pc)]$ ($M = La, Ce$) als Feststoff zugegeben (ca. 0.07 mmol), und die Mischung wurde unter Argon weitere 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Rohprodukt mit Pentan gefällt und mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden im Vakuum eingedunstet und säulenchromatographisch (3/18 cm) an Kieselgel gereinigt. Mit Toluol wurden nacheinander etwas Porphyrin H_2P und die olivgrünen Tripeldeckerkomplexe 1(M,M') bzw. 2(Ce,Gd) eluiert, die mit Pentan gefällt wurden.

1(Ce,Gd): Ausbeute 112 mg (79%); korrekte C,H,N-Analyse; MS (FAB⁺): m/z (%): 2034 (100) [M^+]; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 354 (5.4), 418 (5.6), 490 (5.2), 553 (5.1), 605 (5.1).

2(Ce,Gd): Ausbeute 110 mg (81%); korrekte C,H,N-Analyse; MS (FAB⁺): m/z (%): 1954 (100) [M^+]; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 351 (5.4), 395 (5.3), 420 (5.4), 465 (4.8), 516 (5.2), 595 (4.8).

1(Ce,La): Ausbeute 91 mg (64%); korrekte C,H,N-Analyse; MS (FAB⁺): m/z (%): 2052 (100) [M^+]; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 350 (5.5), 413 (5.6), 424 (5.6), 489 (5.3), 558 (5.1), 608 (5.2).

1(Ce,Y): Ausbeute 96 mg (70%); korrekte C,H,N-Analyse; MS (FAB⁺): m/z (%): 1966 (100) [M^+]; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 350 (5.5), 415 (5.6), 424 (5.6), 488 (5.3), 558 (5.1), 607 (5.2).

1(La,Y): Ausbeute 94 mg (69%); korrekte C,H,N-Analyse; MS (FAB⁺): m/z (%): 1965 (100) [M^+]; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 350 (5.5), 414 (5.6), 424 (5.6), 487 (5.3), 558 (5.2), 607 (5.3); ¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): δ = 10.3 (d, 4H), 9.48 (m, 8H), 8.44 (m, 8H), 8.35 (t, 4H), 7.75 (t, 4H), 7.71 (s, 8H), 7.51 (t, 4H), 7.37 (t, 4H), 7.11 (t, 4H), 6.94 (s, 8H), 6.84 (t, 4H), 6.57 (d, 4H), 6.30 (d, 4H), 5.48 (d, 4H).

Eingegangen am 16. Oktober 1995,
ergänzte Fassung am 26. Januar 1996 [Z 8476]

Stichworte: Lanthanoide · Phthalocyanine · Porphyrinoide · Sandwichkomplexe

- [1] a) J. W. Buchler, B. Scharbert, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4272–4276; b) J. W. Buchler, H. G. Kapellmann, M. Knoff, K. L. Lay, S. Pfeifer, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1339–1345; c) J. W. Buchler, P. Hammerschmitt, I. Kaufeld, J. Löffler, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2151–2159.
- [2] D. Chabach, M. Tahiri, A. De Cian, J. Fischer, M. El Malouli-Bibout, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8548–8556.
- [3] a) J. W. Buchler, M. Knoff in *Optical Properties and Structure of Tetrapyrroles* (Hrsg.: G. Blauer, H. Sund), De Gruyter, Berlin, **1985**, S. 91–105; b) J. W. Buchler, K. Elsässer, M. Kihn-Botulinski, B. Scharbert, S. Tansil, *ACS Symp. Ser.* **1986**, *321*, 94–104; c) J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, M. Kihn-Botulinski, H. Paulus, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3652–3659; d) J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, M. Kihn-Botulinski, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 339–345; e) J. W. Buchler, M. Kihn-Botulinski, J. Löffler, M. Wicholas, *ibid.* **1989**, *28*, 3770–3772; f) J. W. Buchler, M. Kihn-Botulinski, J. Löffler, B. Scharbert, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 545–553.
- [4] a) D. Chabach, M. Lackkar, A. De Cian, J. Fischer, R. Weiss, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 431–433; b) D. Chabach, Dissertation, Université Louis Pasteur, **1994**.
- [5] T. H. Tran-Thi, T. Mattioli, D. Chabach, A. De Cian, R. Weiss, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8279–8288.
- [6] Kristalldaten von 2(Ce,Gd) · 2C₆H₅Cl: C₁₁₂H₈₈N₁₆CeGd · 2C₆H₅Cl, $M = 2180.5$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 17.212(5)$, $b = 19.777(6)$, $c = 15.050(5)$ Å, $\alpha = 91.10(2)$, $\beta = 104.46(2)$, $\gamma = 89.63(2)^\circ$, $V = 4959.8$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.460$ g cm⁻³, $Z = 2$, $\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 36.18$ cm⁻¹, Graphit-Monochromator, 10922 Reflexe wurden auf einem Philips-PW-1100/16-Diffraktometer bei -100°C gemessen. Die Daten wurden mit dem Enraf-Nonius-SDP/VAX-Programmsystem analysiert. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und unter Verwendung von 8056 Reflexen ($I > 3\sigma(I)$) zu $R(F) = 0.046$ ($R_w(F) = 0.074$) verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-10“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [7] ORTEP-II: C. K. Johnson, **1976**, ORNL-5138.
- [8] Die Abstände zwischen den mittleren Ebenen durch die koordinierenden Stickstoffatome und den mittleren Ebenen durch die 24 inneren Ringatome der oep-, tpp- und pc-Liganden sind 0.208(4), 0.196(4) bzw. 0.077(4) Å.
- [9] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 828–829.
- [10] a) K. Kim, W. S. Lee, H. J. Kim, S. H. Cho, G. S. Girolami, P. A. Gorlin, K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2652–2656; b) J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, P. Hammerschmitt, R. Weiss, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1051–1058.
- [11] J. W. Buchler, A. De Cian, S. Elschner, J. Fischer, P. Hammerschmitt, R. Weiss, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 107–115.
- [12] T. Fournier, Dissertation, Université de Paris IX, **1994**.

Chemo- und diastereoselektive Epoxidierung von chiralen Allylkoholen mit dem Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Addukt (UHP), katalysiert durch das Titansilicalit TS-1**

Waldemar Adam*, Rajiv Kumar, T. Indrasena Reddy und Michael Renz

Titansilicate können als heterogene Oxidationskatalysatoren mit wässriger Wasserstoffperoxidlösung als relativ billiger Sauerstoffquelle eine Vielzahl organischer Moleküle oxidieren. Speziell TS-1, das Ti-Analogon zum Zeolithen ZSM-5, beliebig oft recycelbar, ohne an Aktivität zu verlieren, kann C-H-Insertion^[1], Epoxidierung^[2], Aren-Oxidation^[3] und im Falle von Aminen^[4] und Sulfiden^[5] Heteroatom-Oxidation katalysieren.

Die hohe Reaktivität des Katalysators kann aber auch zum Nachteil gereichen, z.B. hinsichtlich der Produktselektivität in Epoxidierungen. Im Falle von α -Methylstyrol erhält man nur zu 15% das Epoxid, der Rest geht Folgereaktionen wie Epoxidöffnungen und Umlagerungen ein^[6]. Ein wichtiges Ziel sind diastereoselektive Umsetzungen. Über sie wird trotz der intensiven Forschungsaktivität auf diesem Gebiet nur wenig berichtet. Tsumi et al.^[2d] beschrieben Epoxidierungen einiger chiraler Allylkohole, vernachlässigten es jedoch, die Diastereoselektivität der Reaktionen zu bestimmen. Als einzige Beispiele sind die Epoxidierungen von zwei cyclischen Allylkoholen mit hohen Diastereoselektivitäten bekannt^[7].

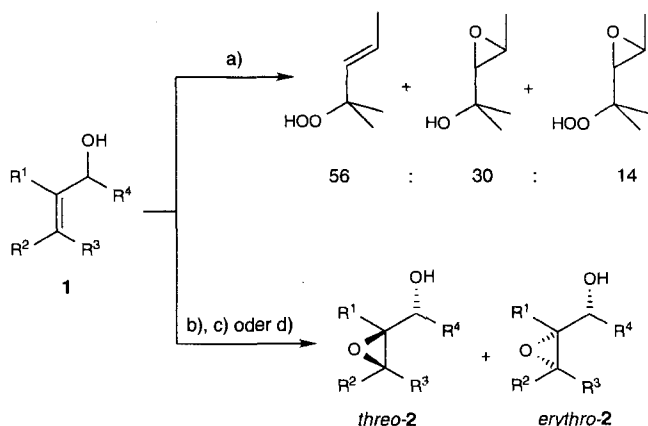
Wir beschäftigen uns mit der selektiven katalytischen Oxyfunktionalisierung organischer Substrate^[8] und berichten hier von den ersten diastereoselektiven Epoxidierungen acyclischer Verbindungen. Deren Effizienz und Diastereoselektivitäten werden mit den relevanten bekannten Methoden verglichen. Die so erhaltenen Epoxyalkohole mit definierten Konfigurationen sind wertvolle Synthesebausteine für oxyfunktionalisierte Naturstoffe^[9].

Zu Beginn unserer Untersuchungen mit TS-1 ergab sich, wenn wie üblich die verdünnte wässrige 30proz. Wasserstoffperoxidlösung verwendet wurde, das Problem der Wanderung der Doppelbindung und/oder der Substitution der Hydroxygruppe (Schema 1, Weg a). Die unerwünschten Reaktionen werden vermutlich durch allyl-stabilisierte kationische Zwischenstufen begünstigt, wie sie für ähnliche Substrate für H-ZSM-5 diskutiert werden^[10]. Verwendet man jedoch stattdessen die konzentrierte 85proz. H₂O₂-Lösung in Gegenwart von Magnesiumsulfat oder filtriert über dieses Salz, so erhält man bei komplettem Umsatz und in sehr guter Ausbeute das gewünschte Epoxid **2f** (Schema 1, Weg b). Obwohl in anderen Fällen die Anwesenheit einer großen Menge an Wasser keinen Unterschied ausmacht, da TS-1 als hydrophob gilt^[11], führt es im Falle der Allylkohole zu unerwünschten Nebenreaktionen. Das hochkonzentrierte und damit auch explosive Wasserstoffperoxid kann auch durch das wasserfreie, kristalline und leicht handhabbare Harnstoff-Addukt des Wasserstoffperoxids (urea hydrogen peroxide, UHP) ersetzt werden. So erhält man ebenfalls mit hoher Produktselektivität die Epoxyalkohole (Schema 1, Weg c), nur in Spuren findet man

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. T. I. Reddy, Dipl.-Chem. M. Renz
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. +49/931 888 4756
E-mail: Adam@chemie.uni-wuerzburg.de

Dr. R. Kumar
Catalysis Division, National Chemical Laboratory, Pune – 411 008 (Indien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347: „Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Schema 1. Heterogene TS-1- und homogene Ti(OiPr)₄-katalysierte Epoxidierungen der Allylalkohole **1** und Nebenreaktionen für TS-1. a) Für **1f**: TS-1 (100 Gew.-%), H₂O₂ (30%), H₂O, 50 °C, 3 h, Umsatz > 95%, Massenbilanz < 50%. b) Für **1f**: TS-1 (100 Gew.-%), H₂O₂ (85%), MgSO₄, Aceton, Rückfluß, 20 h, Umsatz 90%, Ausbeute > 95%. c) TS-1 (50 Gew.-%), UHP (1.0 Äquiv.), Aceton, 50 °C, 14–24 h, Umsatz > 95%, Ausbeute 76–97%, Massenbilanz > 76%. d) Ti(OiPr)₄, *t*BuOOH (1.2 Äquiv.), CH₂Cl₂, 16 h, Umsatz > 85%, Ausbeute 82–95%, Massenbilanz > 80%.

CH-Insertion zum Keton und in keinem Fall die zuvor erwähnten Nebenreaktionen. In Reaktionszeiten von 12–24 h reagieren die Allylalkohole **1** vollständig zu den Epoxyalkoholen **2**, die in Ausbeuten von 72–95% isoliert werden können.

Um die Diastereoselektivitäten mit denen von Umsetzungen mit einer Ti-Spezies in homogener Lösung vergleichen zu können, wählten wir *t*BuOOH (TBHP) als Sauerstoffdonor und Ti(OiPr)₄ als Katalysator (Sharpless-Epoxidierung ohne Tartrat, Schema 1, Weg d). Die Diastereoselektivitäten der Oxidantien UHP/TS-1, TBHP/Ti(OiPr)₄, *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA) und TBHP/VO(acac)₂ werden in Tabelle 1 verglichen.

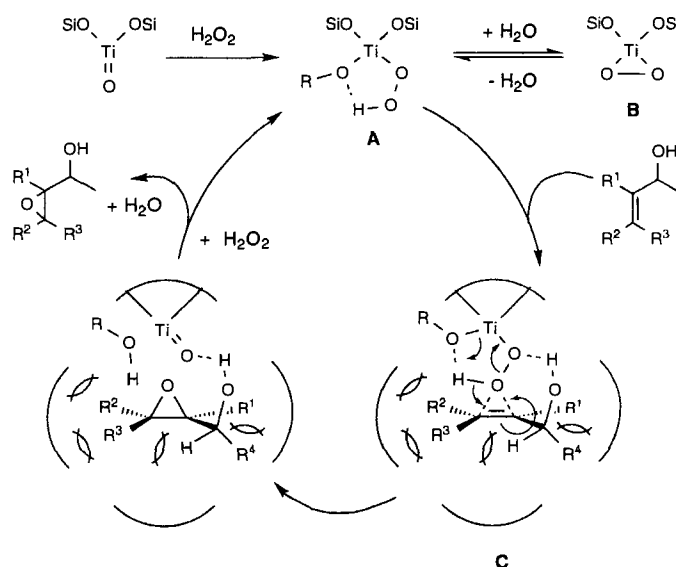
Mit dem Oxidans UHP/TS-1 können substratspezifische Selektivitäten erzielt werden. Wichtig dabei ist, daß im Substrat eine 1,3-Allylspannung enthalten ist, die durch die Reste R³ und R⁴ hervorgerufen werden kann. Für den Allylalkohol **1f** läßt sich beispielsweise gezielt das *threo*-Diastereomer des entsprechenden Epoxyalkohols darstellen (Eintrag 6, Tabelle 1), auch die Alkohole **1d** und **1h** zeigen *threo*-Selektivität (Einträge 4 und 8). Die Substrate mit Substituenten R¹ und R³ ungleich H, **1e** und **1g**, ergeben immer noch hohe *threo*-Selektivitäten (Einträge 5 und 7), wobei sich zeigt, daß R¹ keinen Einfluß auf die Diastereoselektivität hat. Der Allylalkohol **1b** zeigt genauso wie die Substrate ohne R¹- und R³-Substituenten keine Diastereoselektivität (Eintrag 2).

Das Substrat **1f** ergibt auch mit dem Oxidans *m*-CPBA eine sehr hohe *threo*-Selektivität (Eintrag 6). Voraussetzungen dafür sind die Koordination des Substrates an die Persäure über eine Wasserstoffbrückenbindung und ein Diederwinkel im Allylalkohol (O–C=C) von 120° für die Sauerstoffübertragung (Struktur E, siehe Abb. 1)⁽¹²⁾. Die beiden möglichen diastereomeren Übergangszustände werden dann durch die 1,3-Allylspannung (R³ und R⁴) energetisch so stark differenziert, daß einer vorherrscht und damit bevorzugt ein Diastereomer entsteht. Die aktive Spezies des TS-1 für Epoxidierung wird aufgrund von Einflüssen von Solvens, Säuren und Basen auf die Reaktionskinetik als Persäure-ähnlich postuliert (Struktur A, Schema 2)^(2c, 11, 13) und nicht als Titan-Peroxokomplex (Struktur B, Schema 2). Auch hier ist eine Wasserstoffbrückenbindung des Substrates mit dem Oxidans wahrscheinlich, und der Sauerstoff wird bei einem Diederwinkel im Allylalkohol von 120° übertragen (Struktur C, Schema 2). Durch diese strukturelle Analogie zum Übergangszustand des Sauerstofftrans-

Tabelle 1. Diastereomerenverhältnisse (d.r.) im Vergleich für Epoxidierungen der Allylalkohole **1** mit den Oxidantien UHP/TS-1, TBHP/Ti(OiPr)₄, *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA) und TBHP/VO(acac)₂. Hacac = Acetylaceton.

Eintrag		UHP/ TS-1/ Aceton [a] d.r. [d]	TBHP/ Ti(OiPr) ₄ / CH ₂ Cl ₂ [b] d.r. [d]	<i>m</i> -CPBA/ CH ₂ Cl ₂ d.r. [c]	TBHP/ VO(acac) ₂ / C ₆ H ₆ [c] d.r. [e]
1		65:35	71:29	60:40	20:80
2		50:50	22:78	45:55	5:95
3		65:35	66:34	64:36	29:71
4		80:20	91:9	95:5	71:29
5		81:19	83:17	90:10	33:67
6		95:5	95:5	95:5	86:14
7		90:10	95:5	90:10	
8		80:20	95:5	90:10 [f]	78:22

[a] TS-1 wurde nach einer bekannten Methode mit einem Si-Ti-Verhältnis von ca. 29 synthetisiert [15], d. h. 50 Gew.-% TS-1 entsprechen ca. 2.5 Mol-% bezogen auf den Allylalkohol; alle Reaktionen wurden dünnsschichtchromatographisch bis zu einem Umsatz > 95% verfolgt; nach Reaktionszeiten von 12–24 h wurden die Oxiranmethanole in Ausbeuten von 72–95% isoliert, Spuren der Enone waren in den ¹H-NMR-Spektren des Rohprodukts zu erkennen. [b] Durchgeführt nach einer modifizierten Literaturvorschrift [16]; Ti(OiPr)₄ wurde in stöchiometrischer Menge eingesetzt. [c] VO(acac)₂ wurde in einer katalytischen Menge von 0.5 Mol-% eingesetzt. [d] Diastereomerenverhältnisse (d.r.) von *threo*:*erythro*-Produkten, bestimmt durch ¹H-NMR-Analyse charakteristischer Signale des Rohproduktspektrums, Fehler ± 5% der angegebenen Werte. [e] Substrate **1a–d, f** siehe Lit. [17], Substrat **1e** siehe Lit. [11]. [f] In CDCl₃ als Lösungsmittel.



Schema 2. Katalysezyklus und Strukturen der Titanperoxid-Zwischenstufen A und B und des Übergangszustands C für den Sauerstofftransfer des Oxidans UHP/TS-1.

fers für *m*-CPBA werden die identischen *threo*-Selektivitäten verständlich. Der Vorteil des UHP/TS-1-Oxidans gegenüber *m*-CPBA ist, daß die aktive Spezies aus H_2O_2 im katalytischen Zyklus effizient regeneriert wird (Schema 2).

Die Konformität mit *m*-CPBA setzt sich bei der 1,2-Allylspannung fort, die bei beiden Systemen nicht zum Tragen kommt, d. h. für Substrat **1b** wird keine *erythro*-Selektivität erzielt (Eintrag 2). Dies wäre der Fall, wenn der Diederwinkel etwa 40° betragen würde wie bei Epoxidierungen von Allylalkoholen mit dem Oxidans $\text{TBHP}/\text{VO}(\text{acac})_2$ ^[14] (Struktur **D**, Abb. 1). Die stereochemische Sonde mit 1,2- und 1,3-Allylspannung, der Alkohol **1e**, der für das V-System überwiegend das *erythro*-Diastereomer erzeugt, ist ebenfalls ein Indiz für Kongruenz von *m*-CPBA und UHP/TS-1 mit deutlicher *threo*-Selektivität (Eintrag 5).

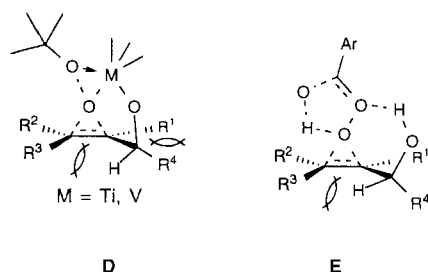


Abb. 1. Übergangszustände für die Epoxidierungen der Oxidantien $\text{tBuOOH}/\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ oder $\text{tBuOOH}/\text{VO}(\text{acac})_2$ (**D**) und *m*-CPBA (**E**).

Von diesem Trend weichen nur die Substrate **1d** und **1h** ab, die keine weiteren *trans*-Substituenten aufweisen. Während sie sich im Falle von *m*-CPBA gemäß der vorhandenen 1,3-Allylspannung fast ausschließlich zu den *threo*-Epoxyalkoholen umsetzen, ist die Selektivität für das heterogene Ti-System geringer, was sicherlich durch das Netzwerk des Zeolithen bedingt ist. Der Großteil der Moleküle wird normal nach wie vor den Übergangszustand C durchlaufen. Aber durch die sterisch weniger gehinderte Seite sind zusätzliche, unselektivere Möglichkeiten gegeben, sich dem zu übertragenden Sauerstoffatom zu nähern, was normalerweise durch eine Abstoßung Methylgruppe-Zeolith verhindert wird. Denkbar ist auch, daß zusätzlich eine andere aktive Spezies, zum Beispiel der Titan-Peroxokomplex **B**, als Sauerstoffdonor fungiert, der für sterisch anspruchsvollere Substrate nicht zugänglich ist.

Das heterogene Oxidans UHP/TS-1 unterscheidet sich vom homogenen $\text{TBHP}/\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ in einigen Punkten. Notwendige Voraussetzung für eine Sauerstoffübertragung mit dem homogenen System ist eine Koordination des Allylalkohols unter Knüpfung einer Metall-Alkoholat-Bindung; unfunktionalisierte Olefine werden nicht oder nur langsam epoxidiert. Der Diederwinkel für $\text{TBHP}/\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ muß kleiner als 120° sein, da anders als für das System UHP/TS-1 die 1,2-Allylspannung eine deutliche *erythro*-Selektivität hervorruft (Eintrag 2). Er muß jedoch auch größer als die 40° sein, die beim $\text{TBHP}/\text{VO}(\text{acac})_2$ -Oxidans vorliegen, da für die stereochemischen Sonden **1e** und **1g** mit 1,2- und 1,3-Allylspannung die letztere überwiegt (Einträge 5 bzw. 7). Überraschenderweise ist das homogene Titan-Oxidans, im Gegensatz zum Vanadiumkatalysator, sehr empfindlich für die 1,3-Allylspannung, und die *threo*-Epoxyalkohole werden fast ausschließlich erhalten (Einträge 4, 6 und 8).

Das heterogene Oxidans UHP/TS-1 zeigt die wegen einer ähnlichen, aktiven Spezies erwartete Analogie zu *m*-CPBA. Hervorgerufen durch eine starke Wasserstoffbrückenbindung und die 1,3-Allylspannung ergeben sich hohe *threo*-Diastereose-

lektivitäten (z.B. **1f**). Eine 1,2-Allylspannung kommt nicht zum Tragen (Substrat **1b**). Aber es gibt auch mechanistische Übereinstimmungen mit $\text{TBHP}/\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, da dieses ebenfalls hohe *threo*-Diastereoselektivitäten erzeugt. Es unterscheidet sich jedoch vom UHP/TS-1-Oxidans für Substrat **1b**, für welches $\text{TBHP}/\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ aufgrund des stärkeren Einflusses der 1,2-Allylspannung signifikante *erythro*-Diastereoselektivität zeigt. Neben diesem mechanistischen Einblick sollte unbedingt betont werden, daß wir mit dem System UHP/TS-1 ein umweltfreundliches, ungefährliches und mildes Oxidans für die Epoxidierung von Allylalkoholen vorstellen. Wir vermeiden die Nebenreaktionen, die mit der wäßrigen H_2O_2 -Lösung auftreten und auch den direkten Einsatz vom hochkonzentrierten, explosiven Wasserstoffperoxid.

Experimentelles

Eine Lösung von 200 mg (2.00 mmol) des Allylalkohols **1f** in 10 mL Aceton wurde zu einer Suspension von 184 mg (2.00 mmol) UHP und 100 mg (50 Gew.-%) TS-1 in 10 mL Aceton bei Raumtemperatur (ca. 20°C) zugetropft. Die Mischung wurde 20 h unter Rückfluß erhitzt, bei Raumtemperatur über eine Glasfritte filtriert, der Rückstand mit Aceton gewaschen (2×10 mL) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ($35^\circ\text{C}/20$ Torr) abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde NMR-spektroskopisch analysiert und das Diastereomerenverhältnis des einzigen Produkts mit *threo*:*erythro* = 95:5 bestimmt bei einem Umsatz von 90%.

Eingegangen am 9. Oktober 1995 [Z 8455]

Stichworte: Asymmetrische Epoxidierungen · Epoxidierungen · Katalyse · Zeolithe

- [1] a) D. R. C. Huybrechts, L. DeBruyck, P. A. Jacobs, *Nature* **1990**, *345*, 240–242; b) T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Negishi, H. Tominaga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 476–477; c) M. R. Boccuti, K. M. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, *60*, 133–144; d) B. Notari, *ibid.* **1988**, *60*, 413–425; e) M. G. Clerici, *Appl. Catal.* **1991**, *68*, 249–261.
- [2] a) T. Tatsumi, M. Nakamura, K. Yuasa, H. Tominaga, *Chem. Lett.* **1990**, 297–298; b) T. Tatsumi, M. Nakamura, K. Yuasa, H. Tominaga, *ibid.* **1989**, *10*, 419–420; c) M. G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.* **1993**, *140*, 71–83; d) T. Tatsumi, M. Yako, M. Nakamura, Y. Yuhara, H. Tominaga, *J. Mol. Catal.* **1993**, *78*, L41–L45; e) A. Bhamnik, R. Kumar, P. Ratnasamy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 1883–1888.
- [3] a) M. Taramasso, G. Perego, B. Notari (SNAM Progetti S.p.A.), US-A **1983**, 4410501 [Chem. Abstr. **1982**, *96*, 37802w]; b) B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1987**, *37*, 413–425; c) A. V. Ramaswamy, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, *Microporous Mater.* **1994**, *2*, 451–458.
- [4] a) P. Roffia, M. Padovan, E. Moretti, G. De Alberti (Montedipe S.p.A.), EP-A **1987**, 208311 [Chem. Abstr. **1987**, *106*, 155944s]; b) P. Roffia, G. Leofanti, A. Cesana, M. Mantegazza, M. Padovan, G. Petrini, S. Tonti, V. Gervasutti, R. Varagnolo, *Chim. Ind. (Milan)* **1990**, *72*, 598–603; c) J. S. Reddy, P. A. Jacobs, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 2665–2666.
- [5] R. S. Reddy, J. S. Reddy, R. Kumar, P. Kumar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 84–85.
- [6] J. S. Reddy, U. R. Khire, P. Ratnasamy, R. B. Mitra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1234–1235.
- [7] R. Kumar, G. C. G. Pais, B. Pandey, P. Kumar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1315–1316.
- [8] a) W. Adam, B. Nestler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6549–6550; b) W. Adam, B. Nestler, *ibid.* **1993**, *115*, 7226–7231; c) W. Adam, B. Nestler, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 767–769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 733–735; d) W. Adam, M. Richter, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 57–62; e) W. Adam, K. Peters, M. Renz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1159–1161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1107–1108; f) W. Adam, C. M. Mitchell, *Angew. Chem.*, im Druck; g) W. Adam, F. Prechtel, M. J. Richter, A. K. Smerz, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8427–8430; h) W. Adam, F. Prechtel, M. J. Richter, A. K. Smerz, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4991–4994; i) W. Adam, A. K. Smerz, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 13039–13044.
- [9] a) P. A. Bartlett, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 1–72; b) B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411–1456; c) *Organic Peroxygen Chemistry* (Hrsg.: W. A. Herrmann) (Top. Curr. Chem. **1993**, *164*); d) P. Besse, H. Veschambre, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 8885–8927; e) A. Pfenniger, *Synthesis* **1986**, 89–116; f) M. G. Finn, K. B. Sharpless in *Asymmetric Synthesis*, Vol. V (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, FL, **1985**.
- [10] a) A. I. Biaglow, R. J. Gorte, D. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1164–1166; b) D. Fărcasiu, *ibid.* **1994**, 1801–1802; c) T. Xu, J. Zhang, E. J. Munson, J. F. Haw, *ibid.* **1994**, 2733–2735; d) M. L. Cano, V. Fornés, H. García, M. A. Miranda, J. Pérez-Prieto, *ibid.* **1995**, 2477–2478.

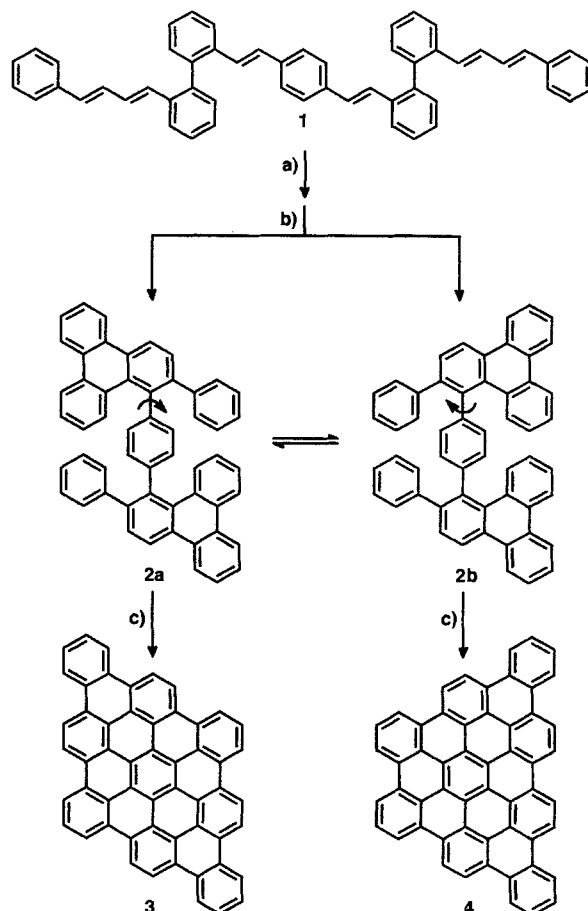
- [11] C. B. Khouw, C. B. Dartt, J. A. Labinger, M. E. Davis, *J. Catal.* **1994**, *149*, 195–205.
 [12] a) A. H. Hoveyda, D. A. Evans, G. C. Fu, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1307–1370; b) W. Adam, B. Nestler, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *49*, 611–614.
 [13] A. Corma, M. A. Camlor, P. Esteve, A. Martinez, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* **1994**, *145*, 151–158.
 [14] K. B. Sharpless, T. R. Verhoeven, *Aldrichimica Acta* **1979**, *12*, 63–74.
 [15] A. Thangaraj, S. Sivasanker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 123–124.
 [16] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974–5976.
 [17] B. E. Rossiter, T. R. Verhoeven, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4733–4736.

Polybenzoide C₅₄-Kohlenwasserstoffe – Synthese und Strukturcharakterisierung in geordneten monomolekularen Aufdampfschichten**

Markus Müller, Jörg Petersen, Rainer Strohmaier, Christian Günther, Norbert Karl und Klaus Müllen*

Für Grundlagenuntersuchungen zur Entwicklung molekular-elektronischer Bauelemente gewinnen organische Materialien in Form dünner, möglichst epitaktischer Schichten zunehmend an Bedeutung. Diese Schichten werden durch Aufdampfen auf wohlcharakterisierte Substratoberflächen unter hohem Vakuum bei Kontrolle der Aufdampfgeschwindigkeit, Substrattemperatur und Schichtdicke hergestellt. Dazu müssen die Verbindungen unzersetzt verdampfbar sein, für Anwendungen sollen sie aber einen verschwindend kleinen Dampfdruck bei Raumtemperatur haben. Darüber hinaus sollten Form und Symmetrie der Moleküle eine ebene, flächendeckende Anordnung zulassen^[1, 2]. Vor dem Hintergrund der Erzeugung von Adsorbatschichten aus Molekülen, die größeren Graphitausschnitten entsprechen, beschreiben wir hier die strukturbeweisende Synthese der ausgedehnten polybenzoiden C₅₄-Kohlenwasserstoffe **3** und **13** sowie die Untersuchung geordneter Adsorbatschichten von **3** durch Elektronenbeugungsanalyse und Rastertunnelmikroskopie (STM). Die Ermittlung der Form großer Moleküle durch höchstauflösende STM und durch spezielle Beugungsmethoden wird um so wichtiger, je mehr die Aussagekraft klassischer spektroskopischer Methoden mangels ausreichender Löslichkeit der Verbindungen eingeschränkt wird.

Polybenzoide Arene, die mindestens eine ausschließlich aus Elektronensextetten bestehende Kekulé-Schreibweise als mesomere Grenzstruktur ermöglichen^[3], sind – wie bereits beschrieben – durch eine Cycloadditions-Cyclodehydrierungs-Sequenz zugänglich (Schema 1)^[4]. Ausgehend von der En-Dien-Komponente **1** erhält man nach doppelter intramolekularer Diels-Alder-Cycloaddition und Dehydrierung das phenylenverbrückte Bistriphenylderivat **2**, das in den beiden Rotameren **2a** oder **2b** vorliegen kann. Somit läßt die beschriebene Synthesesequenz^[4] prinzipiell die beiden Isomere **3** und **4** als Cyclodehydrierungsprodukte zu.



Schema 1. a) 100 °C/Toluol; b) DDQ/140 °C/1,1,2,2-Tetrachlorethan; c) AlCl₃/CuCl₂/Raumtemperatur/Schwefelkohlenstoff.

Angesichts dieser Problematik entschieden wir uns für einen neuen Syntheseweg, der zugleich strukturbeweisend ist: Ersetzt man das zum Aufbau der En-Dien-Komponente **1** als zentraler Baustein notwendige 1,4-Di(2'-iod-*trans*-styryl)benzol^[4] durch 1,4-Dibrom-2,5-di-*trans*-styrylbenzol **8**, so erhält man durch doppelte Hetero-Aryl-Aryl-Kupplung mit **9** das *para*-Terphenylderivat **5**. Hiermit eröffnet sich eine neue Cycloadditions-Cyclodehydrierungs-Route (Schema 2), die im Gegensatz zum früher beschrittenen Weg (Schema 1) schon nach der doppelten intramolekularen [4 + 2]-Cycloaddition zu **6** keine Rotation der beiden äußeren Phenylringe der zentralen *para*-Terphenyleinheit mehr zuläßt. Folglich kann die Bildung eines vom Cyclodehydrierungsprodukt **3** verschiedenen Isomers ausgeschlossen werden.

Das zur doppelten intramolekularen Diels-Alder-Reaktion befähigte *para*-Terphenylderivat **5** wird im Gegensatz zur Darstellung der En-Dien-Komponente **1** nicht durch Aryl-Aryl-Kupplung über Zinkate, sondern über Boronate nach der Methode von Suzuki synthetisiert^[5]. Hierbei wird das Distyrylbenzol **8** mit 2-(4-Phenyl-*trans,trans*-buta-1,3-dienyl)phenylboronsäure **9** in einer Ausbeute von 92 % zu **5** umgesetzt. Der Aufbau von **8** gelingt sehr einfach durch doppelte Wittig-Reaktion von Benzaldehyd mit α, α' -Bis(triphenylphosphonio)-2,5-dibrom-*para*-xylooldibromid, die Darstellung der Boronsäure **9** verläuft über das bereits beschriebene 2'-Iod-1,4-diphenyl-*trans,trans*-buta-1,3-dien^[4] durch Lithierung mit *n*-Butyllithium und anschließende Transmetallierung mit Borsäuretri-methylester.

Bei der Aryl-Aryl-Kupplung zu **5** nach Suzuki setzt selbst bei einer Reaktionsdauer von mehreren Tagen in einem bei ca. 100 °C

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. M. Müller
 Max-Planck-Institut für Polymerforschung
 Ackermannweg 10, D-55128 Mainz
 Telefax: Int. + 6131/379100

Dipl.-Phys. J. Petersen, Dipl.-Phys. R. Strohmaier
 1. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart
 Dipl.-Phys. C. Günther, Prof. Dr. N. Karl
 3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (Projekt „Molekulare Elektronik“) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 329, „Physikalische und chemische Grundlagen der Molekularelektronik“) gefördert.