

Abb. 2. ^{139}La -NMR-Spektren einer Acetonitrillösung von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ohne (a) und in Gegenwart von **1** (b) bzw. **2** (c) im Dunkeln. $c(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 2 \times 10^{-2}$, $c(\text{1}) = 1.5 \times 10^{-2}$, $c(\text{2}) = 3 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$.

außergewöhnliche Selektivität von **1** für mehrwertige Metallionen, besonders La^{3+} , gegenüber einwertigen Ionen.

Da sich **1** und **2** in der Selektivität für ein- und mehrwertige Metallionen so stark unterscheiden, sollte die Photoisomerisierung der Merocyaninform von **1** zurück zur elektrisch neutralen Form des Spiropyrans dessen Ionenselektivität von mehrwertigen auf einwertige Metallionen umlenken. Um dies experimentell zu verifizieren, führten wir ESI-MS-Experimente mit **1** in einem Spektrometer durch, das mit einer Online-Bestrahlungsapparatur ausgerüstet war.^[7] Wie bereits angemerkt, hat **1** eine wesentlich größere Affinität zu mehrwertigen als zu einwertigen Metallionen. In Gegenwart von 100 Moläquiv. K^+ und 1 Moläquiv. La^{3+} läßt sich jedoch der Peak des 1-K^+ -Komplexes zusammen mit dem des 1-La^{3+} -Komplexes beobachten (Abb. 3a). Das Massenspektrum, das unmittelbar nach der Bestrahlung der Lösung von **1** in Acetonitril in einer Glaskapillare in der ESI-Einheit mit sichtbarem Licht ($> 500 \text{ nm}$) aufgenommen wurde (Abb. 3b), zeigt, daß das Verhältnis der Peaks von 1-La^{3+} zu 1-K^+ deutlich kleiner geworden ist. Es ist offensichtlich, daß die Ionenselektivität von **1** von La^{3+} auf K^+ umge-

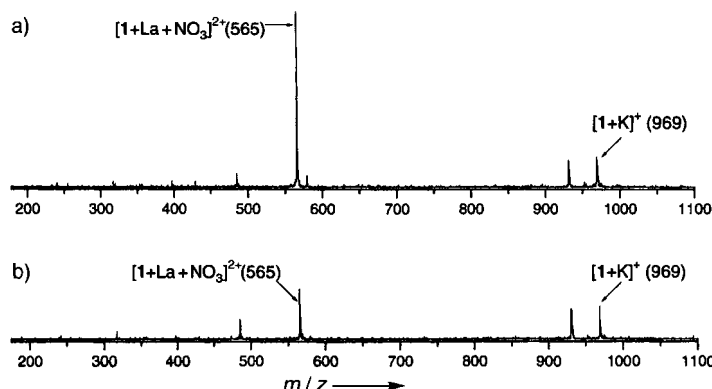


Abb. 3. Massenspektren einer La^{3+} und K^+ enthaltenen Acetonitrillösung von **1** im Dunkeln (a) und nach 20 min Bestrahlung mit sichtbarem Licht (b). $c(\text{1}) = 1 \times 10^{-5}$, $c(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 1 \times 10^{-5}$, $c(\text{KNO}_3) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $\lambda > 500 \text{ nm}$.

schaltet werden kann. Wird die Bestrahlung beendet, stellt sich erneut die La^{3+} -Selektivität ein.

Somit ist eindeutig belegt, daß die extrem große Affinität von **1** zu La^{3+} auf die wirkungsvolle Wechselwirkung mit zwei Phenolat-Sauerstoffatomen der Merocyaninform zurückzuführen ist und daß ein Wechsel der Selektivität von La^{3+} zu K^+ durch sichtbares Licht induziert werden kann.

Eingegangen am 14. Mai 1997 [Z 10436]

Stichwörter: Kronenverbindungen · Lanthan · Selektivitätssteuerung · Spiroverbindungen · Wirt-Gast-Chemie

- [1] R. C. Bertelson in *Photochromism* (Hrsg.: G. H. Brown), Wiley Interscience, New York, 1971, S. 45–431.
- [2] a) J. Sunamoto, K. Iwamoto, Y. Mohri, T. Kominato, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5502–5504; b) J. D. Winkler, K. Deshayes, B. Shao, *ibid.* **1989**, *111*, 769–770; c) S. Kato, M. Aizawa, S. Suzuki, *J. Membr. Sci.* **1976**, *1*, 289–300; d) J. Anzai, A. Ueno, T. Osa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 688–689; e) M. Irie, K. Hayashi, *Nippon Kagaku Kaishi* **1984**, 227–232; f) O. Ryba, J. Petranek, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1988**, *9*, 125–128; g) M. Irie, T. Twayanagi, Y. Taniguchi, *Macromolecules* **1985**, *18*, 2418–2422; h) F. Ciardelli, D. Fabbri, O. Pieroni, A. Fissi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3470–3472.
- [3] a) K. Kimura, T. Yamashita, M. Yokoyama, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 613–619; b) zu ähnlichen Spirobenzopyran-Kronenether-Derivaten mit anderen Kronenetherkomponenten siehe M. Inouye, M. Ueno, T. Kitao, K. Tsuchiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8977–8979; S. Akabori, Y. Fujimine, *59th National Meeting of the Chemical Society of Japan* **1990**, Abstract 1E315.
- [4] K. Kimura, T. Yamashita, M. Yokoyama, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5614–5617.
- [5] K. Kimura, T. Teranishi, M. Yokoyama, *Supramol. Chem.* **1996**, *7*, 11–13.
- [6] R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1721–2085.
- [7] Die Probenlösung wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von $0.15 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ von der Spitze einer Quarzglaskapillarnadel zerstäubt, an die eine Spannung angelegt wurde, die 3.5 kV höher war als die der Gegenelektrode.

Asymmetrische Selbstreplikation chiraler 1,2-Aminoalkohole durch hochenantioselektive, autoinduktive Reduktion**

Takanori Shibata, Tomohide Takahashi,
Takashi Konishi und Kenso Soai*

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

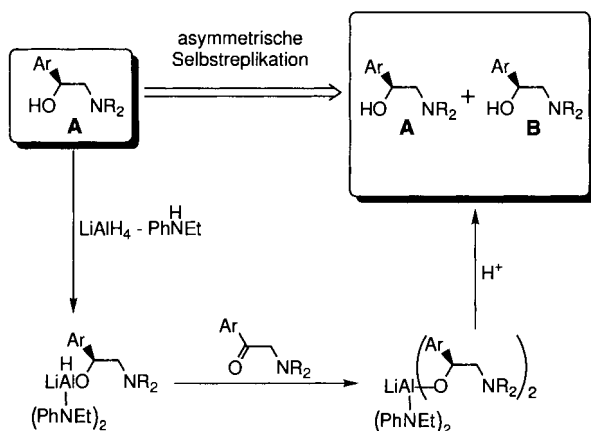
Selbstreplikation ist wie die Chiralität der Bausteine eines der charakteristischsten Merkmale lebender Organismen. Daher ist die Selbstreplikation eines chiralen Moleküls von hohem Interesse. Das Konzept der Selbstreplikation wurde jedoch bei der asymmetrischen Synthese bisher nicht genutzt, d. h., nahezu alle üblichen bekannten asymmetrischen Synthesen benötigen chirale Hilfsstoffe mit Strukturen, die sich von denen der chiralen Produkte unterscheiden. Die einzigen Ausnahmen sind die einen

[*] Prof. Dr. K. Soai, Dr. T. Shibata, T. Takahashi, T. Konishi
Department of Applied Chemistry, Faculty of Science
Science University of Tokyo
Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162 (Japan)
Telefax: Int. + 3/3235-2214
E-mail: ksoai@ch.kagu.sut.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch das Proposed-Based Advanced Industrial Technology R & D Program der japanischen New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) und durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.

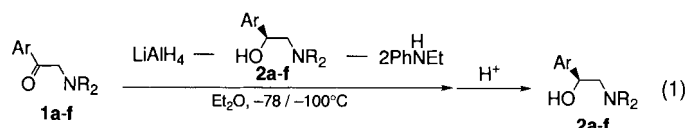
diastereoselektiven Prozeß umfassende Selbstregenerierung eines Stereozentrums,^[1] die asymmetrische Autoinduktion^[2] und die asymmetrische autokatalytische Reaktion.^[3] Die asymmetrische Autoinduktion war bisher auf die enantioselective Alkylierung von Aldehyden beschränkt.^[2] Wir berichten hier über die erste hochenantioselective Selbstreplikation bei einer asymmetrischen autoinduktiven Reduktion, bei der Strukturen und Konfigurationen des chiralen Liganden und des Produkts identisch sind.

Wir untersuchten die asymmetrische autoinduktive Reduktion von α -Aminoketonen mit Lithiumaluminiumhydrid,^[4] das durch einen chiralen 1,2-Aminoalkohol und einen achiralen Zusatzstoff modifiziert wurde^[5] (Schema 1). Morpholinoaceto-



Schema 1. Asymmetrische Selbstreplikation von 1,2-Aminoalkoholen. **A** = chiraler Ligand, **B** = Produkt der Reduktion. Der am Ende der Reaktion zurückgewonnene Ligand **A** und das Produkt **B** haben dieselben Strukturen und Konfigurationen.

phenon **1a** beispielsweise wurde durch chiral modifiziertes Lithiumaluminiumhydrid reduziert, das in situ aus Lithiumaluminiumhydrid, (*S*)-2-Morpholino-1-phenylethanol **2a**^[6] und *N*-Ethylanilin^[5a] in Et₂O bei -78°C hergestellt worden war. Hierbei wurde der 1,2-Aminoalkohol (*S*)-**2a** mit 95.8% *ee* erhalten (Tabelle 1, Nr. 1). Dies bedeutet, daß (*S*)-**2a** in einer Ausbeute von 78.8% und mit 82.4% *ee* neu gebildet wurde.^[7] Dieses Ergebnis impliziert, daß **1a** in Gegenwart von **2a** als



chiralem Liganden enantioselectiv unter Bildung von gleich (*S*)-konfiguriertem **2a** reduziert wurde. Bei einer Verringerung der Reaktionstemperatur (von -78 auf -100°C) erhöhte sich die chemische Ausbeute, und die Enantioselectivität blieb sehr hoch (Nr. 3). Mit dem chiralen Liganden (*R*)-**2a** anstelle von (*S*)-**2a** entstand (*R*)-**2a** mit 84.7% *ee* in einer Ausbeute von 88.6% (Nr. 4). Die Versuche 5–7 und 9 in Tabelle 1 belegen, daß eine ganze Reihe von *N*-Heterocyclen als Aminosubstituenten geeignet ist. Bei den Aminoalkoholen (*S*)-**2c** und **2d** als chiralen Liganden betrug die Reaktionstemperatur -78°C ^[8] (Nr. 6 und 7). Die Enantioselectivität war in beiden Fällen sehr hoch (87.9% bzw. 90.1%).^[9] Die *ee*-Werte der Produkte **2a–2d** (Nr. 4–7) ließen sich durch einmaliges Umkristallisieren ohne Schwierigkeiten auf $>99.5\%$ erhöhen. Dies bedeutet, daß durch Selbstreplikation der als chirale Liganden verwendeten Aminoalkohole eine größere Menge des chiralen Aminoalkohols ohne Verlust an Enantiomerenreinheit erhalten wurde. Mit (*S*)-2-(*N,N*-Dibenzylamino)-1-phenylethan-1-ol **2e** als chiralem Liganden war die optische Ausbeute nur mäßig (72.2% *ee*, Nr. 8). Versuch 9 beschreibt die Ergebnisse mit (*S*)-1-(4-Methylphenyl)-2-pyrrolidinoethan-1-ol **2f**^[10] als chiralem Liganden.

Wir haben hier die erste hochenantioselective autoinduktive Reduktion vorgestellt, bei der das Produkt die gleiche Struktur und Konfiguration wie der chirale Ligand hat. Eine Abtrennung des Produkts vom chiralen Liganden ist daher nicht nötig. Dieses System könnte ein neues Konzept in die asymmetrische Reduktion einführen.

Experimentelles

Im folgenden sind ein typisches Experiment und die zur Berechnung der Ausbeute und des *ee*-Wertes für den neu gebildeten 1,2-Aminoalkohol verwendete Methode angegeben (Tabelle 1, Nr. 3): Eine Suspension (1 mL) von LiAlH₄ (47.4 mg, 1.25 mmol) in Ether wurde mit einer Lösung (14 mL) von (*S*)-**2a** (263.0 mg, 1.27 mmol, $>99.5\%$ *ee*) in Ether unter starkem Rühren während eines Zeitraums von 10 min versetzt. Das Gemisch wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde es innerhalb von 5 min mit einer Lösung (2 mL) von *N*-Ethylanilin (309.0 mg, 2.55 mmol) versetzt und eine weitere Stunde unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen auf -100°C wurde tropfenweise eine Lösung (3 mL) von **1a** (102.7 mg,

Tabelle 1. Asymmetrische autoinduktive Reduktion gemäß Gleichung (1) unter Verwendung der 1,2-Aminoalkohole **2a–f** als chirale Liganden [a].

Nr.	Ar	-NR ₂	chiraler Ligand (<i>ee</i> /%) [b]	T [°C]	<i>ee</i> /% [b,c]	Produkt [d]	
						Ausbeute	<i>ee</i> /%
1	Ph		(<i>S</i>)- 2a (>99.5)	-78	95.8 (<i>S</i>)	78.8	82.4 (<i>S</i>)
2	Ph		(<i>S</i>)- 2a (>99.5)	-78	92.1 (<i>S</i>)	77.7	73.2 (<i>S</i>)
3	Ph		(<i>S</i>)- 2a (>99.5)	-100	95.7 (<i>S</i>)	89.2	83.6 (<i>S</i>)
4	Ph		(<i>R</i>)- 2a (>99.5)	-100	96.1 (<i>R</i>)	88.6	84.7 (<i>R</i>)
5	Ph		(<i>S</i>)- 2b (>99.5)	-100	95.3 (<i>S</i>)	88.9	81.6 (<i>S</i>)
6	Ph		(<i>S</i>)- 2c (>99.5)	-78	97.7 (<i>S</i>)	73.0	87.9 (<i>S</i>)
7	Ph		(<i>S</i>)- 2d (>99.5)	-78	97.6 (<i>S</i>)	82.4	90.1 (<i>S</i>)
8	Ph		(<i>S</i>)- 2e (95.3)	-78	90.6 (<i>S</i>)	65.3	72.2 (<i>S</i>)
9	Tol		(<i>S</i>)- 2f (95.7)	-78	89.4 (<i>S</i>)	92.9	69.7 (<i>S</i>)

[a] Molverhältnis **1**:LiAlH₄:**2**:*N*-Ethylanilin bei den Versuchen 1 und 3–9 1.0:2.5:2.5:5.0, bei Versuch 2 1.0:1.8:1.8:3.6. [b] Die Enantiomerenreinheit wurde durch HPLC an einer chiralen Säule bestimmt. $>99.5\%$ *ee* bedeutet, daß der Peak des Nebenisomers nicht nachweisbar war. [c] Enantiomerenreinheit der Gesamtmenge an isoliertem **2**. [d] Der Anteil des zu Beginn der Reaktion als chiraler Ligand zugesetzten **2** am isolierten **2** wurde herausgerechnet (vgl. Experimentelles).

0.50 mmol) in Ether zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei dieser Temperatur 3–4 h gerührt. Anschließend wurde es zum Abbrechen der Reaktion in 1 M Salzsäure (5 mL) gegossen und mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung (15 mL) bei 0 °C neutralisiert. Das Gemisch wurde über Celite filtriert und der Niederschlag sorgfältig mit Dichlormethan (30 mL) gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurde mit Dichlormethan extrahiert, der Extrakt über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck zur Trockene eingengt. Bei der Reinigung des Rohprodukts durch Blütsäulenchromatographie erhielten wir **2a** (355.5 mg) als Gemisch aus dem neu gebildeten Produkt **2a** und dem chiralen Liganden **2a** (263.0 mg). Die HPLC-Analyse des Gemischs an einer chiralen Säule (DAICEL Chiralcel OD-H) ergab eine Enantiomerenreinheit von 95.7% ee. Das Produkt bestand daher aus 347.9 mg (S)-**2a** und 7.6 mg (R)-**2a**. Die Menge an neu gebildetem Aminoalkohol betrug $355.5 - 263.0 = 92.5$ mg (0.466 mmol, 89.2% Ausbeute) und bestand zu 347.9 – 263.0 = 84.9 mg aus (S)-**2a** und zu 7.6 mg aus (R)-**2a**. Der neu gebildete (S)-angereicherte Aminoalkohol **2a** hat damit eine Enantiomerenreinheit von 83.6% ee.

Eingegangen am 2. Juni 1997 [Z 10503]

Stichwörter: Aminoalkohole · Asymmetrische Synthesen · Hydride · Reduktionen

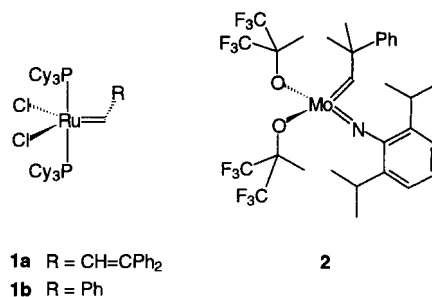
- [1] D. Seebach, A. R. Sting, M. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2880–2921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2708–2748.
- [2] A. H. Alberts, H. Wynberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7265–7266; K. Soai, Y. Inoue, T. Takahashi, T. Shibata, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 13355–13362; L. Shengjian, J. Yaozhong, M. Aiqiao, Y. Guishu, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 885–886.
- [3] K. Soai, T. Shibata, H. Morioka, K. Choji, *Nature* **1995**, *378*, 767–777; T. Shibata, H. Morioka, T. Hayase, K. Choji, K. Soai, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 471–472; T. Shibata, K. Choji, H. Morioka, T. Hayase, K. Soai, *Chem. Commun.* **1996**, 751–752; T. Shibata, K. Choji, T. Hayase, Y. Aizu, K. Soai, *ibid.* **1996**, 1235–1236; T. Shibata, H. Morioka, S. Tanji, T. Hayase, Y. Kodaka, K. Soai, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8783–8786; für Kurzübersichten siehe: C. Bolm, F. Bienewald, A. Seger, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1767–1769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1656–1658; K. Soai, T. Shibata, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi (J. Synth. Org. Chem. Jpn.)*, im Druck.
- [4] E. R. Grandbois, S. I. Howard, J. D. Morrison, *Asymmetric Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, **1983**, S. 71–90.
- [5] a) S. Terashima, N. Tanno, K. Koga, *Chem. Lett.* **1980**, 981–984; N. Tanno, S. Terashima, *Chem. Pharm. Bull.* **1983**, *31*, 821–836, 837–851; b) J.-P. Vigneron, I. Jacquet, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 939–944; J.-P. Vigneron, V. Bloy, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2683–2686; *ibid.* **1980**, *21*, 1735–1738.
- [6] C. E. Harris, G. B. Fisher, D. Beardsley, L. Lee, C. T. Goralski, L. W. Nicholson, B. Singaram, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7746–7751.
- [7] Zur Bestimmung der Menge an neu gebildetem **2a** siehe *Experimentelles*.
- [8] Bei diesen Reaktionen wirkte sich eine Erniedrigung der Temperatur auf die Ausbeute oder den ee-Wert nicht signifikant aus.
- [9] Mit einem weniger enantiomerenreinen (S)-**2d** (51.4% ee) wurde keine signifikante Amplifizierung des Produkt-ee-Werts beobachtet (51.7% ee).
- [10] (S)-**2f** wurde durch asymmetrische Reduktion des entsprechenden α -Aminoketons **1f** mit chiraler modifizierter Lithiumborhydrid hergestellt: K. Soai, S. Niwa, T. Kobayashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 801–802; neuere Beispiele für die Synthese chiraler 1,2-Aminoalkohole durch asymmetrische Reduktion von α -Aminoketonen: B. T. Chao, Y. S. Chun, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 341–342; G. J. Quallich, T. M. Woodall, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4145–4148.

Olefinmetathese in komprimiertem Kohlendioxid**

Alois Fürstner,* Daniel Koch, Klaus Langemann, Walter Leitner* und Christian Six

Zahlreiche Vorteile werden mit der Verwendung von überkritischem Kohlendioxid (scCO_2) als Reaktionsmedium für metallkatalysierte Reaktionen in Verbindung gebracht.^[1] Prozeßtechnische Aspekte wie die Nichtbrennbarkeit, die ökologische und toxikologische Unbedenklichkeit, das prinzipielle Vermeiden einer Gas/Flüssig-Phasengrenze sowie mögliche Vereinfachungen in der Aufarbeitung sprechen für scCO_2 als Alternative zu konventionellen Lösungsmitteln. Die Nutzung von scCO_2 als Solvens und gleichzeitig als C_1 -Baustein eröffnet weitere vielfältige Möglichkeiten für die homogene Katalyse.^[2] Darüber hinaus sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften des überkritischen Mediums durch Veränderung der Dichte – und damit der äußeren Parameter Druck und Temperatur – in bestimmten Bereichen variabel. Chemische Wechselwirkungen von CO_2 mit Substraten und/oder Katalysatorzwischenstufen^[3] bieten ein zusätzliches Potential zur Steuerung von Aktivität und Selektivität. Im folgenden beschreiben wir am Beispiel der Olefinmetathese, daß es nicht nur möglich ist, bekannte Reaktionen in das überkritische Medium zu „übertragen“, sondern daß es das vorteilhafte Eigenschaftsprofil von CO_2 erlaubt, die Anwendungsbreite einer etablierten Reaktion in bemerkenswerter Weise zu erweitern.

Unter Olefinmetathese versteht man die wechselseitige Umalkylierung von Alkenen.^[4] Dieser Reaktionstyp hat in den letzten Jahren durch den Einsatz definierter Carbenkomplexe als Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen eine Neubewertung in der chemischen Synthese erfahren.^[5] Insbesondere Katalysatoren vom Typ **1**^[6a–c] und **2**^[6d] zeichnen sich durch hohe Aktivität und gute Verträglichkeit mit einer Vielzahl funktioneller Gruppen aus.



Tatsächlich erweisen sich beide Katalysatortypen in komprimiertem Kohlendioxid als hervorragend geeignet für die ringöffnende Polymerisation (ROMP) von Norbornen und Cycloocten zu den technisch bedeutsamen Polyalkenen Norsorex und

* Priv.-Doz. Dr. A. Fürstner, Priv.-Doz. Dr. W. Leitner, D. Koch, K. Langemann, C. Six
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
 Telefax: Int. +208/306 2980
 E-mail: fuerstner@mpi-muelheim.mpg.de
 leitner@mpi-muelheim.mpg.de

** Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und im Rahmen des Gerhard-Hess-Programms (W.L.) von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. K.L. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Kekulé-Stipendiums. Wir danken Prof. Dr. G. Fink, Mülheim, für wertvolle Anregungen und Unterstützung bei der Polymeranalytik.