

7: Bestrahlen von **6** (1.0 g, 1.5 mmol) im festen Zustand mit einer 400-W-Hg-Hochdrucklampe durch einen Pyrexfilter bei Raumtemperatur für 2 h ergab quantitativ **7** in Form farbloser Nadeln (Schmp. 190–194 °C). IR (Nujol): $\nu = 1740$ (C=O), 3433, 3262 (OH). Elementaranalyse: ber. für $C_{42}H_{38}O_5S$: C 77.04, H 5.85; gef.: C 77.12, H 5.90.

(+)-**3b**: **7** (1.0 g) wurde in Toluol (5 mL) gelöst und mit Toluol/EtOAc (4:1) an Kieselgel chromatographisch gereinigt. Man erhielt optisch reines (+)-**3b** (0.18 g, 73%) nach Umkristallisieren aus Toluol als farblose Prismen (Schmp.: 254–255 °C). $[\alpha]_D = +182^\circ$ ($c = 0.02$, $CHCl_3$). IR (Nujol): $\nu = 1681, 1655\text{ cm}^{-1}$ (C=O). Elementaranalyse: ber. für $C_{18}H_{12}O_2S_2$: C 66.64, H 3.73; gef.: C 66.38, H 3.60.

Eingegangen am 26. April 1999 [Z13315]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3523–3525

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen • Dimerisierungen • Festkörperchemie • Photochemie • Wirt-Gast-Chemie

- [1] H. Nakanishi, W. Jones, J. M. Thomas, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3636–3642; H. Nakanishi, W. Jones, J. M. Thomas, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 611–612.
- [2] K. Novak, V. Enkelmann, G. Wegner, K. B. Wagener, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1678–1680; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1614–1617.
- [3] Y. Ohashi, Y. Sakai, A. Sekine, Y. Arai, Y. Ohgo, N. Kamiya, H. Iwasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2517–2525.
- [4] M. Sakamoto, M. Takahashi, K. Kamiya, K. Yamaguchi, T. Fujita, S. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10664–10665.
- [5] H. Hosomi, Y. Ito, S. Ohba, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1998**, *54*, 907–911.
- [6] K. Tanaka, F. Toda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1992**, 943–944.
- [7] K. Saigo, N. Yonezawa, K. Sekimoto, M. Hasegawa, K. Ueno, H. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 1000–1005.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **4**:^[12] $C_{40}H_{36}O_6$, $M_r = 612.72$, monoklin, Raumgruppe $C2$, $a = 35.59(4)$, $b = 9.489(4)$, $c = 10.03(1)\text{ \AA}$, $\beta = 102.70(4)^\circ$, $V = 3305(4)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.23\text{ g cm}^{-3}$, Kristallabmessungen $0.80 \times 0.05 \times 0.03\text{ mm}^3$, $\mu = 0.82\text{ cm}^{-1}$, $T = 293\text{ K}$, $R = 0.105$, $Rw = 0.088$ und $S = 2.63$ für 561 Parameter und 1291 unabhängige beobachtete Reflexe mit $[I > 3\sigma(I)]$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.37\text{ e \AA}^{-3}$. Die Datensammlung erfolgte mit einem Rigaku-RAXIS-CS-Diffraktometer mit Image-Plate-Detektor; Graphit-monochromatisierte $Mo_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71070\text{ \AA}$), $2\theta_{\text{max}} = 59.5^\circ$. Alle kristallographischen Berechnungen wurden mit dem Software-Paket TEXSAN der Molecular Structure Corporation durchgeführt. Die Kristallstrukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfahren verfeinert. Alle Schwer- und Wasserstoffatome wurden anisotrop bzw. isotrop verfeinert.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **5**:^[12] $C_{40}H_{36}O_6$, $M_r = 612.72$, monoklin, Raumgruppe $C2$, $a = 32.80(3)$, $b = 9.467(3)$, $c = 10.360(4)\text{ \AA}$, $\beta = 100.27(7)^\circ$, $V = 3164(2)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.29\text{ g cm}^{-3}$, Kristallabmessungen $0.80 \times 0.05 \times 0.03\text{ mm}^3$, $\mu = 0.86\text{ cm}^{-1}$, $T = 293\text{ K}$, $R = 0.114$, $Rw = 0.097$, und $S = 2.86$ für 560 Parameter und 1939 unabhängige, beobachtete Reflexe mit $[I > 3\sigma(I)]$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.46\text{ e \AA}^{-3}$. Datensammlung und -auswertung erfolgte wie für **4** beschrieben.
- [10] K. Tanaka, F. Toda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, *313*, 179–184; C. P. Klaus, C. Thiemann, J. Kopf, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1079–1082; J. Kopf, H. Maelger, C. Thiemann, P. Margaretha, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 1922–1924.
- [11] Die optische Reinheit wurde durch HPLC an chiraler stationärer Phase (Chiraldak-AS-Säule; Daicel Chemical Co. Ltd., Himeji, Japan) bestimmt. Der Lactonring von **3a** im Komplex **5** wurde durch säurekatalysierte Veresterung geöffnet und die optische Reinheit nach der Gesamtreaktion durch HPLC zu 96 % ee bestimmt.
- [12] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-118773 (**4**) und -118774 (**5**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Ein pentakoordinierter Di-N-carboxamido-dithiolato-O-sulfinatoeisen(III)-Komplex, der mit dem Metallzentrum von Nitril-Hydratase verwandt ist*

Laurent Heinrich, Yun Li, Jacqueline Vaissermann, Geneviève Chottard und Jean-Claude Chottard*

Nitril-Hydratasen (NHases) sind Enzyme, die Nicht-Häm-Eisen oder Nicht-Corrinoid-Cobalt enthalten und die die Hydratisierung von Nitrilen zu Amiden katalysieren.^[1a] Eine NHase wird zur industriellen Produktion von Acrylamid verwendet.^[1b] Eine kürzlich ermittelte Kristallstruktur der aktiven Form der NHase aus *Rhodococcus* sp. R312 zeigt, daß das Eisenzentrum an drei Cystein-Thiolat-Gruppen und zwei Stickstoffatome von Peptidbindungen der Proteinhauptkette gebunden ist.^[1c] Eine genauere Röntgenstrukturanalyse der inaktiven Form der NHase aus *Rhodococcus* sp. N-771 lieferte zusätzliche Informationen: Zwei der koordinierenden Cysteingruppen wurden posttranslational zu sulfinischen bzw. sulfenischen Cysteineinheiten modifiziert, die beide über das Schwefelatom gebunden sind, und ein Stickstoffoxid-Ligand besetzt die sechste Position.^[1a] ENDOR-Messungen (ENDOR = electron nuclear double resonance) deuteten darauf hin, daß der sechste Ligand in der aktiven Form wahrscheinlich eine Hydroxidgruppe ist, die bei der Auflösung der ersten Struktur nicht erkennbar war.^[1d]

Eine solche ungewöhnliche Fe^{III}-Koordinationssphäre regt zu weiteren Untersuchungen an, um ihre elektronischen Eigenschaften und ihre katalytische Wirkung bei der Nitril-Hydrierung besser zu verstehen. Dies kann durch die Untersuchung entsprechender mimetischer Komplexe erreicht werden, die auch den Mechanismus der posttranslationalen Oxidation gebundener Cysteine erhellen kann. Ein $(N_2S)_2Fe^{III}$ -Komplex mit zwei aromatischen Thiolato-, zwei aromatischen N-Carboxamido- und zwei Pyridin-Liganden wurde vor kurzem beschrieben,^[2a] und während der Abfassung des vorliegenden Beitrags beschrieb dieselbe Arbeitsgruppe das Bis(S-sulfinato)-Derivat dieses Fe^{III}-Komplexes.^[2b]

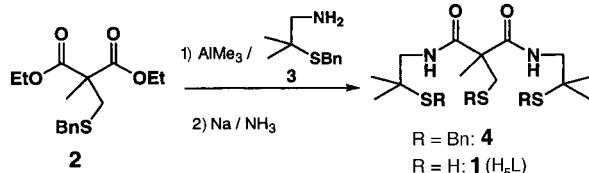
Um das Metallzentrum einer NHase nachzubilden, benötigen wir einen Fe^{III}-Komplex mit Fünffachkoordination und einer freien sechsten Koordinationsstelle. Ein solcher Komplex wurde aus **1** (H_5L ; Schema 1) synthetisiert, einem neuen $H_5N_2S_3$ -Liganden, der drei aliphatische Thiolgruppen und zwei aliphatische Amideinheiten enthält. Die Kupplung zwischen Diethyl-2-methyl-2-benzylthiomethylmalonat **2**^[3a]

[*] Prof. Dr. J.-C. Chottard, Dr. L. Heinrich, Dr. Y. Li
Laboratoire de Chimie et Biochimie Pharmacologiques et Toxicologiques
Université René Descartes, UMR 8601 CNRS
45, rue des Saints-Pères, F-75270 Paris Cedex 06 (Frankreich)
Fax: (+33) 1-42-86-83-87
E-mail: jean-claude.chottard@biomedicale.univ-paris5.fr

Dr. J. Vaissermann, Dr. G. Chottard
Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition
Université Pierre et Marie Curie
ESA 7071, F-75252 Paris Cedex 05 (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Kommission gefördert (TMR-NOHEMIP research network no. ERB FMRX-CT98-0174).

und 2-Methyl-2-(benzylthio)propylamin **3**^[3b] in Toluol in Gegenwart von Trimethylaluminium lieferte das Diamid **4**. Nach der anschließenden reduktiven Abspaltung der Thiol-Schutzgruppen mit Natrium in flüssigem Ammoniak wurde **1** in 72 % Ausbeute erhalten (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **1**. $\text{Bn} = \text{Benzyl}$.

Die Bindung von Eisen(III) an den deprotonierten Liganden L^5- gab $(\text{NET}_4)_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}-\text{O}_2)]$ **5**, dessen Kristallstruktur auf eine postkoordinative Oxidation des L-Liganden hinweist (Abbildung 1).^[4] Der vor der Oxidation gebildete Zwischen-

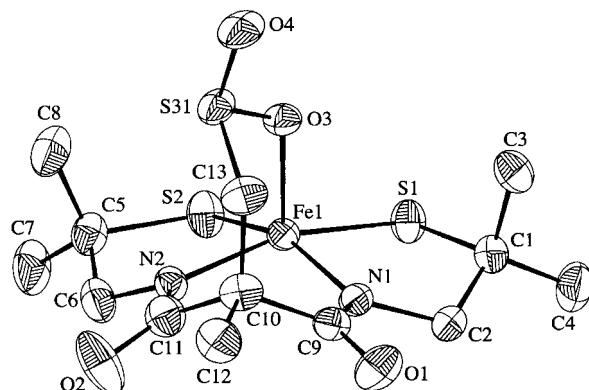


Abbildung 1. CAMERON-Darstellung (Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit) des Anions von **5**. Die H-Atome und das Atom S32^[4] sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Fe1-S1 2.223(3), Fe1-S2 2.213(3), Fe1-O3 2.005(6), Fe1-N1 1.946(7), Fe1-N2 1.957(8); S1-Fe1-S2 87.5(1), S1-Fe1-N1 86.7(2), N1-Fe1-N2 91.5(3), S2-Fe1-N2 86.2(3), S1-Fe1-O3 102.2(2), S2-Fe1-O3 107.5(2), N1-Fe1-O3 96.6(3), N2-Fe1-O3 97.6(3).

komplex ist vermutlich der entsprechende Tris(thiolato)-Komplex; Versuche, diese Spezies unter Argon zu isolieren und zu charakterisieren, waren bislang nicht erfolgreich.

Im Komplex **5** befindet sich das Eisenzentrum oberhalb der Ebene, die die beiden deprotonierten *N*-Carboxamido- und die beiden Thiolato-Liganden enthält, während der *O*-Sulfinito-Ligand die apikale Position besetzt. Außerdem weist die Anwesenheit von zwei NEt_4^+ -Gegenionen pro Eisenatom im Kristallgitter darauf hin, daß das Eisen nach wie vor in der Oxidationsstufe +3 vorliegt. Die Fe-N- und Fe-S-Bindungslängen ähneln denen von Komplexen, die eine *N*-Carboxamido- und eine Thiolato-Koordination an Fe^{III} aufweisen.^[2a] Die $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$ -Bindung zur *O*-Sulfinito-Gruppe ist mit einer Länge von 2.005(6) Å unseres Wissens bisher ohne Beispiel.

Der Komplex **5** ist in polaren Lösungsmitteln (MeCN, DMF) löslich und gibt rote Lösungen. Die EPR-Spektren von **5** bei 10 K in MeCN (Abbildung 2) oder in DMF-Gläsern bestätigen die Oxidationsstufe +3 des Eisens und ergeben einen intermediären Spinzustand von $S=3/2$ mit axialer

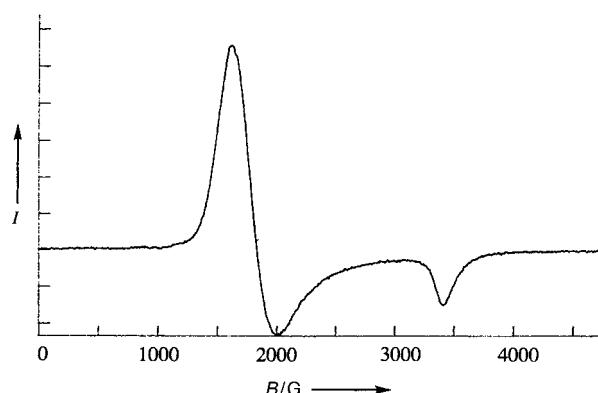


Abbildung 2. EPR-Spektrum von **5** in MeCN bei 10 K ($g_{\perp} = 3.75$, $g_{\parallel} = 2.01$).

Symmetrie, was im Einklang mit dem magnetischen Moment von $3.8 \mu_B$ (polykristalline Probe) zwischen 2 und 300 K ist. Der Komplex **5** ist unter reduktiven Bedingungen stabil, während er bei $E_{1/2} = 150$ mV gegen gesättigte Kalomelelektrode (SCE) in DMF irreversibel oxidiert wird, wobei dies einer Ligandenoxidation oder der Bildung eines Fe^{IV} -Komplexes entsprechen könnte. Es ist bekannt, daß die *N*-Carboxamido-Liganden hohe Oxidationsstufen von Übergangsmetallverbindungen stabilisieren,^[5] aber die *cis*-Position der beiden Thiolato-Liganden könnte die Bildung einer intramolekularen Disulfidbrücke erleichtern und so zu einer irreversiblen Oxidation führen.

Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) von **5** zeigt eine charakteristische ν_{CO} -Bande bei 1575 cm^{-1} für eine koordinierende *N*-Carboxamido-Gruppe^[2a] und eine starke Bande bei 1040 cm^{-1} , die der ν_{SO} -Streckschwingung des *O*-koordinierten Sulfinitats entspricht.^[6] Das UV/Vis-Spektrum von **5** in MeCN weist eine Absorptionsbande bei 475 nm auf ($\epsilon = 5000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die für die rote Farbe verantwortlich ist. Das Resonanz-Raman-Spektrum von **5** in MeCN (Anregung bei 476.5 nm) zeigt drei Banden bei 604 (Fe-O-Streckschwingung^[7]), 978 und 1160 cm^{-1} (S-O-Streckschwingung^[6]), die die im festen Zustand beobachtete *O*-Sulfinito-Koordination des Eisenzentrums bestätigen. Außerdem folgt aus den Anregungsprofilen der drei Banden im Bereich von 450 bis 530 nm, daß die Bande bei 475 nm im UV/Vis-Spektrum einem Charge-Transfer-Übergang vom Sulfinitat zum Metallatom zuzuordnen ist.

Unseres Wissens ist **5** der erste Eisenkomplex mit einer solchen gemischten Koordinationssphäre und das erste Beispiel für einen Komplex mit *O*-gebundenem Sulfinito-Liganden, der durch Luftoxidation eines an Eisen koordinierten Thiolato-Liganden entsteht. Es ist bekannt, daß die Oxidation von Thiolato-Eisen-Komplexen durch Disauerstoff nicht-koordinierte Disulfide oder Thiolato- μ -oxo-Komplexe liefert.^[8] Einige Beispiele für Sulfinito-Nickel-Komplexe, die durch einen nucleophilen Angriff von gebundenem Thiolat auf Disauerstoff entstehen, wurden beschrieben.^[9] Ungeklärt ist noch, ob die Oxidation unter Bildung von **5** durch eine Aktivierung von Disauerstoff durch das Metall oder durch eine Reaktion von Disauerstoff mit dem gebundenen Thiolat beginnt. Erst in jüngster Zeit wurde die Oxidation eines Thiolato-Co^{III}-Komplexes durch Disauerstoff zu *S*-Sulfenato-

und *S*-Sulfinato-Komplexen beschrieben,^[10] und ein *S*-Sulfinato-Fe^{III}-Komplex wurde durch H₂O₂-Oxidation eines Thiolato-Fe^{III}-Komplexes erhalten.^[2b] Außerdem ist bekannt, daß *O*-Sulfinato-Komplexe sich in ihre stabilere *S*-Sulfinato-Form umlagern.^[11] Bei **5** könnte die zentrale Seitenkette des mehrzähligen Liganden zu kurz sein, um eine stabile Koordination über das Schwefelatom zu ermöglichen. Diese Frage sowie die eventuell zusätzliche Oxidation eines zweiten Thiolato-Liganden werden derzeit untersucht.

Experimentelles

Alle Schritte wurden unter Argon mit Standard-Schlenk-Techniken durchgeführt, wenn nichts anderes erwähnt ist. Die Lösungsmittel wurden vor der Verwendung getrocknet und destilliert.

1: 1) Eine Lösung von **2**^[3a] (263 mg, 0.85 mmol) wurde unter Argon bei 0 °C zu einem Gemisch aus **3**^[3b] (500 mg, 2.56 mmol) und AlMe₃ (2 M in Heptan, 1.7 mL) in Toluol (8 mL) gegeben. Nach 14 h Erhitzen des Gemisches unter Rückfluß wurde die Reaktion durch Zugabe von HCl (2 M) abgebrochen. Das durch Extraktion mit EtOAc erhaltene Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (EtOAc/Cyclohexan, 1/3) gereinigt, wobei man **4** erhielt (410 mg, 79 %). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.31–7.19 (m, 17 H), 3.72 (s, 2 H), 3.69 (s, 4 H), 3.25 (d, 4 H, J = 5.7 Hz), 2.97 (s, 2 H), 1.48 (s, 3 H), 1.26 (s, 12 H); MS (CI, NH₃): m/z: 609 (MH⁺). 2) Zu einer auf –45 °C gekühlten Lösung von **4** (400 mg, 0.66 mmol) in THF (4 mL) und flüssigem Ammoniak (6 mL) wurden kleine Portionen Na (ca. 91 mg, 4 mmol) gegeben, bis die blaue Farbe 30 min bestehen blieb. Nach Zugabe von festem NH₄Cl (400 mg) und Verdampfen des Ammoniaks wurde HCl (2 M) hinzugefügt (pH 1). Extraktion mit CH₂Cl₂ und Chromatographie an Kieselgel (EtOAc/Cyclohexan, 1/4) lieferten den Liganden **1** (203 mg, 91 %). ¹H-NMR (250 MHz, DMSO): δ = 7.83 (t, 2 H), 3.25 (d, 4 H), 3.01 (d, 2 H), 2.72 (s, 2 H), 2.15 (t, 1 H), 1.42 (s, 3 H), 1.24 (s, 12 H); IR (CHCl₃): ν = 1675 cm^{−1} (C=O); Hochauflösungs-MS (CI, CH₄): m/z: ber. für C₁₃H₂₇O₂N₂S₃ (MH⁺): 339.1235, gef.: 339.1234.

5: Zu einer auf –5 °C gekühlten Lösung von **1** (622 mg, 1.84 mmol) und NaH (224 mg, 9.35 mmol) in DMF (11 mL) wurde eine Lösung von FeCl₃ (296 mg, 1.83 mmol) in DMF (1.5 mL) gegeben. Die tiefrote Lösung wurde 1 h bei –5 °C gerührt, und dann wurde festes Et₄NCl (610 mg, 3.68 mmol) hinzugefügt. Nach Zugabe von EtOAc (145 mL) wurde die Lösung 14 h auf –20 °C gehalten. Die übrigen Schritte wurden an der Luft durchgeführt. Der rote Niederschlag wurde isoliert, im Vakuum getrocknet und in CH₃CN gelöst. Dann wurde die Lösung durch Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde verdampft, und man erhielt **5** als stark hygroskopischen, tiefroten Feststoff (1.1 g, 87 %).

Eingegangen am 10. Mai,

veränderte Fassung am 22. Juli 1999 [Z13397]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3526–3528

Stichwörter: Eisen • Nitril-Hydratasen • N-Liganden • O-Liganden • S-Liganden

- [1] a) S. Nagashima, M. Nakasato, N. Dohmae, M. Tsujimura, K. Takio, M. Odaka, M. Yohda, N. Kamiya, I. Endo, *Nature Struct. Biol.* **1998**, *5*, 347–351, zit. Lit.; b) H. Yamada, M. Kobayashi, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **1996**, *60*, 1391–1400; c) W. Huang, J. Jia, J. Cumming, M. Nelson, G. Schneider, Y. Lindqvist, *Structure* **1997**, *5*, 691–699; d) P. E. Doan, M. J. Nelson, H. Jin, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7014–7015.
- [2] a) J. C. Noveron, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1138–1139; b) L. A. Tyler, J. C. Noveron, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 616–617.
- [3] a) H. Böhme, H. G. Greve, *Chem. Ber.* **1952**, *85*, 409–414; b) F. I. Carroll, J. D. White, M. E. Wall, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1240–1243.
- [4] Kristallstrukturanalyse von **5**: Ein in DMF/Et₂O gezüchteter, roter Einkristall (0.5 × 0.5 × 0.5 mm³) von **5**, (C₁₃H₂₁FeN₂O₃S₃)(NEt₄)₂, wurde in Araldit fixiert; Nonius-CAD4-Diffraktometer, T = 253 K. Orthorhombisch, Raumgruppe P2₁2₁2₁, a = 10.912(4), b = 17.723(6),

c = 18.699(7) Å, V = 3616(2) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.25 g cm^{−3}. Terme für die anomale Dispersion und eine Korrektur für die sekundäre Extinktion wurden angewendet. Die Struktur wurde mit SHELXS-86 gelöst und durch Kleinst-Quadrat-Analyse verfeinert, wobei anisotrope thermische Parameter für die Atome des anionischen Komplexes und isotrope thermische Parameter für das Kation Et₄N⁺ verwendet wurden. Die Wasserstoffatome wurden auf berechnete Positionen gesetzt; 2335 Reflexe [F₀ > 3σ(F₀)], R₁ = 0.0727, wR₂ = 0.0877, 292 Parameter verfeinert. Die Programme CRYSTALS und CAMERON wurden verwendet. Aufgrund einer Lagefehlordnung, die aus der Koordination von O3 oder O4 resultiert, findet man im Kristallgitter zwei äquivalente Lagen S31 und S32. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-120197“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [5] T. J. Collins, K. L. Kostka, E. Münck, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5637–5639.
- [6] G. Vitzthum, E. Lindner, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 315–326.
- [7] a) R. Y. N. Ho, G. Roelfes, B. L. Feringa, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 264–265; b) T. C. Higgs, D. Ji, R. S. Czernuscewicz, C. J. Carrano, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *286*, 80–92.
- [8] G. Musie, C. H. Lai, J. H. Reibenspies, L. W. Sumner, M. Y. Darenbourg, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4086–4093.
- [9] C. A. Grapperhaus, M. Y. Darenbourg, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 451–459, zit. Lit.
- [10] K. Yamanari, T. Kawamoto, Y. Kushi, T. Komorita, A. Fuyuhiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2635–2643.
- [11] F. M. D. Akhter, M. Hirotsu, I. Sugimoto, M. Kojima, S. Kashino, Y. Yoshikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 643–653.

Tantalkatalysatoren auf Kieselgel für die asymmetrische Epoxidierung von Allylalkoholen

Damien Meunier, Arnaud Piechaczyk, Aimery de Mallmann* und Jean-Marie Basset*

Die asymmetrische Epoxidierung von Allylalkoholen ist eine bedeutende Reaktion in der organischen Synthese.^[1, 2] Katsuki und Sharpless^[3] haben eine sehr erfolgreiche Methode dafür entwickelt, die heute auch in industriellen Verfahren Anwendung findet.^[4] Zwar ist der dabei ablaufende Katalyseprozeß weitgehend aufgeklärt,^[5–8] doch wäre ein heterogenes System von Vorteil.^[9] Eine aufwendige Trennung von Katalysator und Produkt, die unter Umständen zu einer Zersetzung des gebildeten Epoxids führt, wäre dann nicht mehr erforderlich.^[6–8]

Etliche Titanverbindungen auf Oxidträgern wurden für die katalytische Epoxidierung von Allylalkoholen entwickelt.^[10–13] Über die damit erzielten Enantioselektivitäten ist allerdings nichts bekannt. Außerdem besteht die Gefahr, daß

[*] Dr. A. de Mallmann, Dr. J.-M. Basset, D. Meunier, A. Piechaczyk
Laboratoire de Chimie Organométallique de Surface, CPE-Lyon
43, Boulevard du 11 Novembre 1918
F-69616 Villeurbanne Cedex (Frankreich)
Fax: (+33) 4-72-43-17-95
E-mail: basset@comsl.cpe.fr