

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-Hydratosen • 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 CB2 1EZ (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

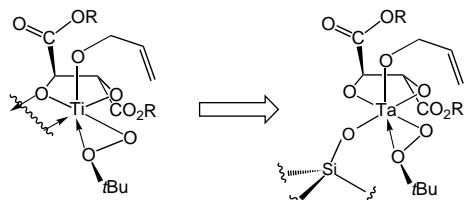
Damien Meunier, Arnaud Piechaczyk, Aimery de Mallmann* und Jean-Marie Basset*

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

das Metall aus dem Trägermaterial herausgelöst wird, oder die Synthese des Katalysators scheint schlecht reproduzierbar zu sein.^[9] Titan als Basis für einen Sharpless-artigen Katalysator ist vielleicht nicht ideal, da nach dem generell akzeptierten Mechanismus der Sharpless-Reaktion die Koordinationssphäre am Titan wie folgt aussieht: eine Tartratgruppe, die mit den vier d-Elektronen des Titanatoms σ -Bindungen eingeht und das Metallzentrum über zwei σ -gebundene Sauerstoffatome chelatisiert, eine Allylalkoxygruppe und eine σ/π -koordinierte *tert*-Butylperoxogruppe (Schema 1).^[5]

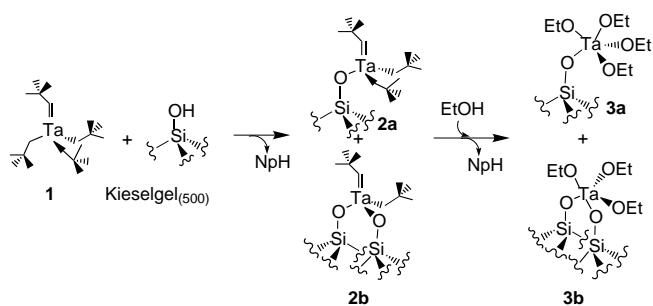


Schema 1. Links: Koordinationssphäre von Titan im katalytisch aktiven Zentrum bei der asymmetrischen Epoxidierung von Allylalkoholen (nach Sharpless et al.^[5]; nur eine Hälfte des Dimers ist dargestellt). Rechts: Hypothetische Koordinationssphäre von Tantal in einem katalytisch aktiven Zentrum an einer Kieselgeloberfläche.

Wird das Ti^{IV} -Atom über eine Si-O-Ti-Bindung an der Trägersubstanz verankert, lassen sich nicht mehr alle für die Reaktion erforderlichen Liganden in der Koordinationssphäre unterbringen. Ein Metall der 5. Nebengruppe als aktives Zentrum sollte dazu allerdings geeignet sein.

Obwohl Tantal in homogenen Katalyseprozessen nur eine geringe Aktivität aufweist,^[1] könnte es ein geeigneter Kandidat für die heterogene Katalyse sein. Wir berichten hier über Tantalverbindungen auf einem Kieselgel-Trägermaterial, die als aktive Katalysatoren in asymmetrischen Epoxidierungen eingesetzt werden können.

Die Ethoxytantalverbindungen auf Kieselgel waren in zwei Reaktionsschritten zugänglich (Schema 2). Im ersten Schritt

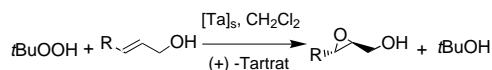


Schema 2. Synthese der an Kieselgel fixierten Alkoxytantalverbindungen. NpH = Neopentan.

wurde $Ta(=CHCMe_3)(CH_2CMe_3)_3$ **1** an Kieselgel₍₅₀₀₎ angebunden,^[14] was zu zwei verschiedenen an die Oberfläche gebundenen Tantalspezies führte: **2a** (ca. 50%) und **2b** (ca. 50%), wobei das Tantalatom nur über eine bzw. zwei Si-O-Ta-Bindung mit dem Kieselgel verknüpft ist.^[15] Im zweiten Schritt wurden die Alkyl- und Alkylenliganden der Verbindungen **2a** und **2b** unter Ethanolzugabe ausgetauscht, und man erhielt die Alkoxytantal-Oberflächenkomplexe **3a** und **3b**.^[16] Die mit dieser Reaktionssequenz hergestellten Feststoffe werden im folgenden als $[Ta]\#1 - [Ta]\#3$ bezeichnet.^[17] Ebenso wurde aus Kieselgel₍₅₀₀₎ und $Ti(OiPr)_4$ ein als $[Ti]$ bezeichneter Titankatalysator hergestellt (1.8 Gew.-% Ti).

Diese Tantal- und Titan-haltigen Feststoffe wurden als Katalysatoren für die asymmetrische Epoxidierung von 2-Propen-1-ol und *trans*-2-Hexen-1-ol getestet. Die nach einer Reaktionszeit von 48 h erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Wie bereits Sharpless beobachtet hat,^[7] entsteht aus $Ti(OiPr)_4$ und (+)-Diisopropyltartrat ((+)-DIPT) ein aktiver und enantioselektiver Katalysator für die Umsetzung von 2-Propen-1-ol zum entsprechenden Epoxid (S)-Glycidol (Tabelle 1, Nr. 1; Umsatzzahl (TON) = 15 Mol Glycidol pro Mol Titan, 80% ee). Die angebundene Titan-Spezies in $[Ti]$ zeigt hingegen kaum katalytische Aktivität und fast keine Enantioselektivität (Nr. 2). Molekulares $Ta(OEt)_5$

Tabelle 1. Katalytische asymmetrische Epoxidierung der Allylalkohole 2-Propen-1-ol (R = H) und *trans*-2-Hexen-1-ol (R = nPr) in Gegenwart von Tantalkatalysatoren auf Kieselgel ($[Ta]_s$; siehe Tabelle 1) oder von $Ti(OiPr)_4$ sowie $Ta(OEt)_5$.



Nr.	Katalysator	R	Metall/Alkohol ^[a]	Alkoholkonz.	Umsatz [%] ^[b]	Ausb. [%] ^[b]	ee [%] ^[b, c]
1	$Ti(OiPr)_4$	H	5/100	1.0 M ^[d, e]	76	72	80 (S)
2	$[Ti]$	H	5/100	0.4 M ^[d, e]	17	14	ca. -9 (R)
3	$Ta(OEt)_5$	H	2/100	1.0 M ^[d, f]	ca. 0.5	0.4	-45 (R)
4	$[Ta]\#2$	H	2/100	0.1 M ^[d, f]	60	56	85 (S)
5	$[Ta]\#1$	H	2/100	0.1 M ^[f]	31	30	84 (S)
6	$[Ta]\#1$	H	2/100	0.1 M ^[g]	30	29	-83 (R)
7	$[Ta]\#3$	H	2/100	0.4 M ^[f]	20	19.5	94 (S)
8	$[Ta]\#1$	H	19/100	0.1 M ^[f]	79	77	84 (S)
9	$Ti(OiPr)_4$	nPr	5/100	1.0 M ^[d, h]	99	80	96 (S,S)
10	$[Ta]\#2$	nPr	4/100	0.1 M ^[d, i]	48	40	90 (S,S)
11	$[Ta]\#2$	nPr	4/100	0.1 M ^[h]	35	34	89 (S,S)
12	$[Ta]\#2$	nPr	4/100	0.1 M ^[h, i]	35	31	93 (S,S)

[a] Molverhältnis. [b] Bestimmt nach 48 h per GC (Lipodex E) mit *n*-Dodecan als internem Standard. [c] Das Hauptenantion ist in Klammern angegeben. [d] Mit gepulvertem Molekularsieb (3 Å), das zuvor bei 300 °C im Vakuum getrocknet wurde. [e] Bei 0 °C; Reagens zur chiralen Induktion: (+)-DIPT; Oxidationsmittel: CHP. [f] Bei 0 °C; Reagens zur chiralen Induktion: (+)-DIPT; Oxidationsmittel: TBHP. [g] Wie in Nr. 5, aber mit (-)-DIPT. [h] Bei -20 °C; Reagens zur chiralen Induktion: (+)-DET; Oxidationsmittel: TBHP. [i] Wie in Nr. 11, aber mit wiederverwendetem Katalysator.

führt zu keinem aktiven Katalysator (Nr. 3), es entsteht überwiegend das entgegengesetzte Enantiomer (*R*)-Glycidol. Bemerkenswerterweise wird dagegen mit den tantaloberflächenmodifizierten Kieselgelmaterialien [Ta]^{#1}–[Ta]^{#3} in Gegenwart von Molekularsieb (Nr. 4; TON = 28 Mol Glycidol pro Mol Tantal an der Molekül Oberfläche, 85 % *ee*) sowie ohne Zusatz von Molekularsieb (Nr. 5; TON = 15, 84 % *ee*) eine hohe Aktivität und Enantioselektivität beobachtet; das Hauptenantioner ist dabei jeweils (*S*)-Glycidol. Erwartungsgemäß führt das andere Tartratisomere, (–)-DIPT, zu ähnlich guten Ergebnissen und mit (*R*)-Glycidol als Hauptprodukt (vgl. Nr. 5 und 6).

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Aktivität von Tantal auf einem Kieselgelträger auf Reaktionszentren an der Oberfläche und nicht auf gelöste Spezies zurückgeht, da 1) molekulares Ta(OEt)₅ nahezu inaktiv ist und zur überwiegenden Bildung des entgegengesetzten Enantiomers führt, 2) die chemische Analyse (Tantal oder Titan) der Reaktionslösung sowie der Feststoffe vor und nach der Reaktion nicht auf eine Auswaschung des Metalls hindeutet (weniger als 2 % des auf den Träger aufgebrachten Metalls) und 3) beim Abfiltrieren des festen Katalysators vor der Zugabe des letzten Reaktanten, *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) bzw. 2-Propen-1-ol, gemäß dem Vorschlag von Sheldon et al.^[18] die Lösungen keinerlei Aktivität aufwiesen.

Ein genauer Vergleich der Umsatzfrequenzen (TOF) des molekularen Titankatalysators und der trägergestützten Tantalkatalysatoren ist nicht möglich, da uns noch nicht genügend kinetische Daten vorliegen. Es war auch nicht möglich, Glycidol unter den üblichen experimentellen Bedingungen einer Sharpless-Reaktion zu synthetisieren (0.5 M Alkohol und ein Metall/Substrat-Verhältnis von 5/100).^[7] Aus praktischer Sicht sind Konzentrationen größer als 0.1 M bei einem Metall/Substrat-Verhältnis von 2/100 in der Synthese nicht angebracht, da infolge des festen Katalysators das Reaktionsmedium zu zähflüssig wird, um sich noch problemlos rühren zu lassen. Tatsächlich führt in Gegenwart eines festen Tantalkatalysators ein Anstieg der Alkoholkonzentration zu einem geringeren Alkoholumsatz und einer geringeren Ausbeute, was möglicherweise an der ungenügenden Durchmischung liegt. Der Enantiomerenüberschuß ist hingegen besser (94 % *ee*) und scheint nicht das Ergebnis einer sich anschließenden kinetischen Racematspaltung zu sein (vgl. Nr. 4 und 7). Eine Erhöhung des Metall/Substrat-Verhältnisses von 2/100 auf 19/100 verbessert die Ausbeute, wobei diese nicht proportional zur Menge des verwendeten Tantals ist (vgl. Nr. 4 und 8). Der Abbruch der Reaktion lässt sich mit einer Vergiftung der katalytisch aktiven Positionen erklären. Hierfür kommt entweder das in Nebenreaktionen gebildete Wasser in Frage oder ein chelatisierendes Diol, das bei der Ringöffnung von Glycidol durch Alkohol- oder Wassermoleküle entsteht.^[6]

Tantal auf Kieselgel war auch bei der Umsetzung von *trans*-2-Hexen-1-ol zum entsprechenden Epoxid (2*S*,3*S*)-2-Hydroxymethyl-3-propyloxiran in Gegenwart von Molekularsieb (Tabelle 1, Nr. 10; TON = 10, 90 % *ee*) sowie ohne Zusatz von Molekularsieb (Nr. 11; TON = 8.5, 89 % *ee*) hochaktiv und führte zu guten Enantioselektivitäten. Für dieses Substrat erwies sich auch die homogene Katalyse mit molekularem

Ti(O*i*Pr)₄ als äußerst effektiv und enantioselektiv (Nr. 9; TON = 16, 96 % *ee*). Der in der Reaktion zu Nr. 11 verwendete Katalysator wurde im Anschluß an die Reaktion mit CH₂Cl₂ gewaschen und ohne weitere Tartratzugabe nochmals eingesetzt. Dieses vorläufige Ergebnis zeigt, daß der Katalysator mit nahezu gleich guten Resultaten wiederverwendet werden kann (Nr. 12; TON = 8, 93 % *ee*).

In diesen Epoxidierungsreaktionen zeigen sowohl der Tantalkatalysator auf Kieselgel als auch der molekulare Titankatalysator nach Sharpless hohe Aktivität und Enantioselektivität. Die festen Tantalkatalysatoren können leicht durch Filtration aus dem Reaktionsmedium entfernt und anschließend wiederverwendet werden. Die hohe katalytische Aktivität der Tantalkatalysatoren auf Kieselgel gegenüber der geringen Aktivität von Titankatalysatoren auf Kieselgel bestätigt unseren konzeptionellen Ansatz (Schema 1). Die hohe Aktivität der Tantalkatalysatoren auf fester Phase ist möglicherweise auf die Existenz fein verteilter monomerer Tantalspezies auf der Kieselgeloberfläche zurückzuführen, so daß die aktiven Zentren dann monomerer Natur wären. Molekulare Alkoxytantalverbindungen wie Ta(OR)₅, die in schwach polaren Lösungsmitteln als Dimere vorliegen,^[19] werden auch in Gegenwart von Tartrat und den Reaktanten Dimere bilden, wie bereits für Titan vorgeschlagen wurde.^[5] Solche molekularen Tantaldimere wären schlechtere aktive Zentren als monomere Spezies auf Trägermaterialien. Ein weiterer wichtiger Unterschied besteht in der Anbindung an die Kieselgeloberfläche, die so das katalytisch aktive Zentrum zusätzlich aktivieren könnte.

Experimentelles

Ta(=CHCMe₃)(CH₂CMe₃)₃ **1** wurde nach einer Vorschrift von Schrock et al. synthetisiert.^[20] Als Kieselgel wurde Aerosil 200 von Degussa verwendet, das bei 500 °C im Vakuum (10⁻⁴ mbar) aktiviert wurde und daher als Kieselgel₍₅₀₀₎ bezeichnet wird. Diethyl- (DET) und Diisopropyltartrat (DIPT) wurden von Aldrich bezogen. Eine Lösung von wasserfreiem *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) in Dichlormethan wurde durch azeotrope Destillation aus einem käuflichen Produkt (70 % THBP in Wasser, Aldrich) hergestellt.^[7] Alle Reaktionschritte wurden in einer inerten Atmosphäre durchgeführt (Argonatmosphäre oder Vakuum). Das Kieselgel₍₅₀₀₎ wurde in einer Lösung der Tantalverbindung **1** in *n*-Pentan aufgeschlämmt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit *n*-Pentan gewaschen. Mittels Gaschromatographie (GC) wurde die Menge an Neopentan bestimmt, die sich während der Anbindung gebildet hatte. Wasserfreies Ethanol wurde auf dem Feststoff kondensiert, der anschließend thermisch behandelt wurde (150 °C). Die gasförmige und die flüssige Phase wurden für GC-Analysen aufgefangen, und der Feststoff wurde bei 100 °C getrocknet.

Für die Epoxidierungen wurde in einem Zweihalskolben die jeweilige Alkoxytantalverbindung in CH₂Cl₂ vorgelegt und mit DIPT oder DET versetzt (üblicherweise als natürliche (+)-Isomere; 1.2–1.5 Äquiv. pro Mol Metall). Nach Abkühlung auf die gewünschte Reaktionstemperatur wurden der Allylalkohol und eine Lösung des Hydroperoxids zugesetzt (Cumolhydroperoxid (CHP) oder TBHP; 2 Äquiv. pro Mol Alkohol). Die Reaktion wurde durch Abfiltrieren des Katalysators beendet. Umsätze, Ausbeuten und *ee*-Werte wurden gaschromatographisch unter Verwendung eines chiralen Säulenmaterials (γ -Cyclodextrin) bestimmt.

Eingegangen am 9. April 1999 [Z 13263]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3540–3542

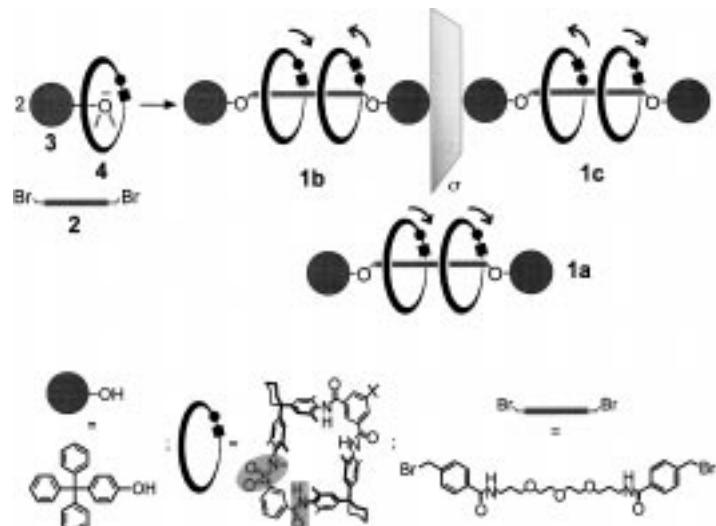
Stichwörter: Asymmetrische Katalyse • Epoxidierungen • Heterogene Katalyse • Oberflächenchemie • Tantal

- [1] B. E. Rossiter in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, 1985, S. 193.
- [2] M. Bulliard, W. Shum, *Proceedings of the Chiral '95 USA Symposium*, 1995, S. 5.
- [3] T. Katsumi, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 5974.
- [4] J. N. Armor, *Appl. Catal.* 1991, 78, 141.
- [5] M. G. Finn, K. B. Sharpless *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 113.
- [6] R. M. Hanson, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 1986, 51, 1922.
- [7] Y. Gao, R. M. Hanson, J. M. Klunder, S. Y. Ko, H. Masamune, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 5765.
- [8] R. A. Johnson, K. B. Sharpless in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 7 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, 1991, S. 389.
- [9] A. Baiker, H. U. Blaser in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), VCH, Weinheim, 1997, S. 2432.
- [10] G. J. Hutchings, D. F. Lee, A. R. Minihan, *Catal. Lett.* 1995, 33, 369.
- [11] C. Cativiela, J. M. Fraile, J. I. Garcia, J. A. Mayoral, *J. Mol. Catal.* 1996, 112, 259.
- [12] W. Adam, A. Corma, A. Martinez, C. M. Mitchell, T. I. Reddy, M. Renz, A. K. Smertz, *J. Mol. Catal.* 1997, 117, 357.
- [13] B. M. Choudary, V. L. K. Valli, A. D. Prasad, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1186.
- [14] V. Dufaud, G. P. Niccolai, J. Thivolle-Cazat, J. M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 15.
- [15] Bei dieser bereits bekannten Oberflächenreaktion^[14] entsteht unter Freisetzung von Neopantan (ca. 1.5 Mol pro Mol des an Kieselgel fixierten Tantals) eine Mischung der beiden gut charakterisierten Verbindungen **2a** und **2b** mit jeweils unterschiedlicher Oberflächenanbindung der Metallspezies.
- [16] In Stufe 2 entstehen 2.5 Mol Neopantan pro Mol des an der Kieselgeloberfläche fixierten Tantals.
- [17] [Ta]#1: 4.92 Gew.-% Ta, C/Ta = 8.9; [Ta]#2: 5.40 Gew.-% Ta, C/Ta = 7.2; [Ta]#3: 5.63 Gew.-% Ta, C/Ta = 7.1. Für eine 1:1-Mischung aus **3a** und **3b** ist ein theoretischer Wert von C/Ta = 7 zu erwarten; dies trifft für [Ta]#2 und [Ta]#3 auch zu. Der höhere Wert im Fall von [Ta]#1 lässt sich auf die Gegenwart von SiOEt-Spezies zurückführen.
- [18] R. A. Sheldon, M. Wallau, I. W. C. E. Arends, U. Schuchardt *Acc. Chem. Res.* 1998, 31, 485.
- [19] L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. Guion, J. G. Riess, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 11, 3855.
- [20] R. R. Schrock, J. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 3359.

stereoisomere [2]Rotaxane vor,^[4] deren chirale Information auf eine gerichtete Segmentsequenz sowohl im Makrocyclus als auch in der Achse zurückzuführen ist. Achse und Reif sind dabei selbst nicht chiral, ergeben aber bei mechanischer Verknüpfung zum Rotaxan Cycloenantiomere.

In den letzten zehn Jahren wurden einige chirale [2]Rotaxane synthetisiert, deren Stereoisomerie auf zentraler Chiralität beruht.^[5, 6] 1997 hatten wir selbst die ersten cycloenantiomeren [2]Rotaxane und [1]Rotaxane sowie topologisch chirale Brezelane hergestellt, die mittels chiraler HPLC in ihre Enantiomere getrennt und chiroptisch charakterisiert wurden.^[6e] In den letzten Jahren konnten einige achirale [3]Rotaxane synthetisiert werden.^[7] Stereoisomere [3]Rotaxane hingegen sind unseres Wissens bislang nicht bekannt.

Uns ist es jetzt erstmals gelungen, ein chirales [3]Rotaxan herzustellen, das aus zwei achiralen Reifen besteht, die auf eine nicht gerichtete, achirale Achse aufgefädelt wurden und nur mechanisch an diese gebunden sind. In Analogie zur kovalent verknüpften Weinsäure erhielten wir eine cyclodiastereomere Verbindung.^[8] Unter Ausnutzung der jüngst von uns beschriebenen effizienten Trapping-Synthese (chemisches Auffädeln) von Rotaxanen mit Diether-Achsen^[9] haben wir das Dibromid **2** mit dem Stopper **3** in Gegenwart des Reifs **4** umgesetzt und dabei neben Spuren der freien Achse und des entsprechenden [2]Rotaxans (10%) das [3]Rotaxan **1** in 29% Gesamtausbeute erhalten (Schema 1).^[10]



Schema 1. Synthese des cyclodiastereomeren [3]Rotaxans **1**: das Enantiomerenpaar **1b**, **1c** und die *meso*-Form **1a**.

Befindet sich nur ein einziger achiraler Reif auf einer symmetrischen Achse, so resultiert lediglich ein [2]Rotaxan ohne Stereoisomerie. Rotaxane des Typs **1** mit zwei Reifen, deren gleiche Atomsequenzen im oder gegen den Uhrzeigersinn angeordnet sein können, sollten in einer *meso*-Form (**1a**) und einem Enantiomerenpaar (**1b**, **1c**) auftreten. Die Orientierung der Makrocyclen auf der Achse beruht auf der unterschiedlichen Abfolge der drei Amidgruppen und der Sulfonamidgruppe, wobei die Reifen **4** die gleiche oder unterschiedliche Orientierung aufweisen. Bei gleicher Orientierung erhält man die *meso*-Form **1a**, bei entgegengesetzter die Enantiomere **1b** und **1c**.

Das erste cyclodiasteromere [3]Rotaxan**

Roland Schmieder, Gosia Hübner, Christian Seel und Fritz Vögtle*

Cycloenantiomerie in mechanisch verknüpften Molekülen wurde erstmals von Frisch und Wassermann 1961 vorhergesagt.^[1] Die ersten Synthesen entsprechender Catenane und molekularer Knoten konnten fast frei Jahrzehnte später von Sauvage et al. realisiert werden.^[2, 3] Bereits 1971 schlug Schill

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, R. Schmieder, G. M. Hübner, Dr. C. Seel
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Fax: (+49) 228-735662
E-mail: voegtle@uni-bonn.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (Vo145/47-2). Wir danken Björna Windisch und Frank Schwanke sowie Dr. Thomas Dünnwald, Kernforschungszentrum Jülich, für Vorarbeiten und Hilfestellungen.