

- chi, *J. Antibiot.* **1996**, *49*, 366–373; b) T. Ueki, K. Numata, Y. Sawada, T. Nakajima, Y. Fukagawa, T. Oki, *J. Antibiot.* **1993**, *46*, 149–161; c) T. Mizuochi, M. Nakata, *Jpn. J. Clin. Med.* **1995**, *53*, 2340–2349.
- [3] Für Synthesestudien über diese Naturstoffklasse siehe: S. Hirosawa, T. Nishizuka, S. Kondo, D. Ikeda, *Chem. Lett.* **1997**, 305–306, zit. Lit.
- [4] K. Ohmori, M. Kitamura, K. Suzuki, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1304–1307; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1226–1229.
- [5] a) J. Savard, P. Brassard, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3455–3464; b) S. J. Danhefsky, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 400–406.
- [6] a) G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1006; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 977–991, zit. Lit.; b) T. Hosoya, E. Takashiro, T. Matsumoto, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1004–1015.
- [7] K. van Laak, H.-D. Scharf, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 5511–5516.
- [8] S. Cacchi, P. G. Ciattini, E. Morera, G. Ortari, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3931–3934.
- [9] J. P. Brown, E. B. McCall, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3681–3687.
- [10] G. Casiraghi, F. Bigi, G. Casnati, G. Sartori, P. Soncini, G. G. Fava, M. F. Belicchi, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1779–1785.
- [11] W. M. Owton, P. T. Gallagher, A. Juan-Montesinos, *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 2119–2125.
- [12] M. A. Rizzacasa, M. V. Sargent, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 1737–1743.
- [13] An dieser Stelle bietet sich die Gelegenheit, durch asymmetrische Ringöffnung nach Bringmann eine Enantiomerentrennung zu erreichen: G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 7891–7902.
- [14] Daß das Diastereomer **20a** die erforderliche Chiralität (*M*) hat, folgerten wir aus den CD-Spektren der beiden Enantiomere von **18**, die aus **20a** und **20b** gewonnen worden waren.
- [15] Bestimmt durch HPLC-Analyse (DAICEL CHIRALCEL OD-H, 25 cm, 0.46 cm Durchmesser; Hexan/iPrOH 9:1).
- [16] Hergestellt durch Abbau von Benanomicin A,<sup>[1]</sup> das uns freundlicherweise von der Firma Meiji Seika Ltd. zur Verfügung gestellt wurde. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **28** (und **1**) sind in hohem Maße abhängig von der Konzentration, dem pH-Wert, der Temperatur und anderen Faktoren, was eine Identifizierung erschwert. Die <sup>1</sup>H-NMR-Messungen an einer gemischten Probe von synthetischer und authentischer Verbindung ergaben jedoch einheitliche Spektren.
- [17] Die gleiche Reaktionsfolge wurde auch mit racemischem **18** durchgeführt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Substanzproben der so hergestellten Verbindung **28** (und **1**) wiesen zusätzliche Signale auf, die auf das 5,6-Bis-Epimer (bezogen auf die D-Alanin-Einheit) zurückzuführen sind.

## Enantiomerenreine cyclische *trans*-1,2-Diole, -Diamine und -Aminoalkohole durch intramolekulare Pinakolkupplung planar-chiraler Mono-Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexe von Biarylen\*\*

Nobukazu Taniguchi, Takeshi Hata und Motokazu Uemura\*

Enantiomerenreine 1,2-Diole, -Diamine und -Aminoalkohole werden häufig als chirale Liganden bei asymmetrischen Reaktionen eingesetzt.<sup>[1]</sup> Eine hochstereoselektive Synthese von 1,2-Diolen und -Diaminen ist schwierig, wenn auch die reduktive Kupplung von Carbonylverbindungen oder Iminen, die Pinakolkupplung, der direkteste Weg zu diesen Verbindungen ist.<sup>[2]</sup> Wir beschreiben hier die stereoselektive Synthese cyclischer *trans*-1,2-Diole, -Diamine und -Aminoalkohole in enantiomerenreiner Form durch eine intramolekulare Pinakolkupplung planar-chiraler Mono-Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexe von Biphenylen mit Dicarbonyl-, Diimino- oder Iminocarbonyl-Gruppen.

Das Ausgangsmaterial, die optisch reinen mono-Cr(CO)<sub>3</sub>-komplexierten Biphenyle, wurde durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplung planar-chiraler Brombenzol-Tricarbonylchromkomplexe mit Phenylboronsäuren nach einer bekannten Vorschrift hergestellt.<sup>[3]</sup> Die Kreuzkupplung lieferte mit hoher Selektivität die Cr(CO)<sub>3</sub>-komplexierten Biaryle in Abhängigkeit vom *ortho*-Substituenten der Arylboronsäuren. So wurde *o*-Formylphenylboronsäure mit den planar-chiralen, 2,6-disubstituierten 1-Brombenzol-Tricarbonylchromkomplexen<sup>[4]</sup> gekuppelt. Dabei entstanden die thermodynamisch stabileren Produkte, in denen die Formylgruppe des nicht-komplexierten Benzolrings *anti*-ständig zur Cr(CO)<sub>3</sub>-Einheit orientiert ist.

Eine intramolekulare Pinakolkupplung<sup>[5]</sup> von enantiomerenreinem Tricarbonyl(2,2'-diformyl-1,1'-biphenyl)chrom **1** ( $R^1 = R^2 = R^3 = H$ ) mit Samariumdiiodid in THF bei 0 °C lieferte ausschließlich das Chrom-komplexierte 9,10-*trans*-Dihydroxy-9,10-dihydrophenanthren **2** ( $R^1 = R^2 = R^3 = H$ ) in 81 % Ausbeute als alleiniges Stereoisomer (Schema 1; Tabelle 1, Nr. 1). Die Konfiguration des Cyclisierungsproduktes der Pinakol-Reaktion (**2**) wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> des entsprechenden racemischen Diacetats be-

[\*] Prof. Dr. M. Uemura, N. Taniguchi, T. Hata

Department of Chemistry, Faculty of Integrated Arts and Sciences  
Osaka Prefecture University  
Sakai, Osaka 599-8531 (Japan)

Fax: (+81) 722-54-9931

E-mail: uemura@ms.cias.osakafu-u.ac.jp

und

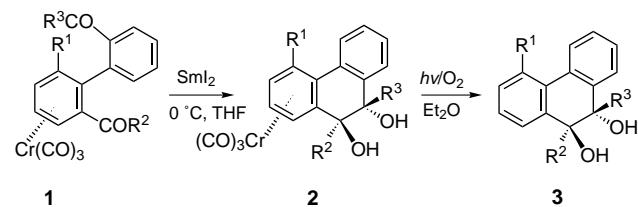
Department of Applied Bioscience  
Research Institute for Advanced Science and Technology  
Osaka Prefecture University  
Sakai, Osaka 599-8570 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Grant-in-aid for Scientific Research), von der Asahi Glass Foundation und der Ciba-Geigy Foundation (for Japan) gefördert.

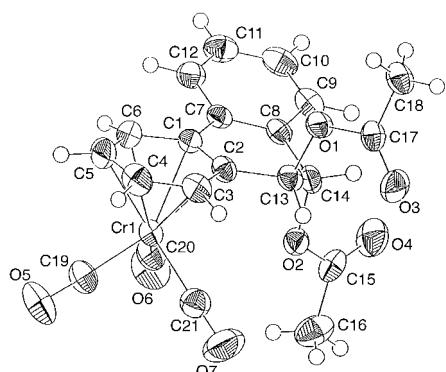
 Weitere Informationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Tabelle 1. Intramolekulare Pinakolkupplung der Mono-Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexe von 2,2'-Dicarbonyl-1,1'-biphenylen **1** (siehe Schema 1).

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	2	Ausb. [%]	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> (c) <sup>[a]</sup>	3	Ausb. [%]	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> (c) <sup>[b]</sup>
1	H	H	H		81	+ 95.4 (0.44)		98	- 81.9 (0.20)
2	OMe	H	H		85	+ 66.8 (0.38)		96	- 80.0 (0.26)
3	H	Me	H		82	+ 200.9 (0.21)		97	- 168.7 (0.20)
4	H	H	Me		82	+ 62.8 (0.24)		97	- 167.9 (0.21)
5	OMe	Me	H		79	+ 235.3 (1.08)		97	- 229.0 (0.42)

[a] In CHCl<sub>3</sub>. [b] In EtOH.Schema 1. Synthese der enantiomerenreinen *trans*-1,2-Diole **3**.

stimmt. Die dem Chrom-komplexierten Benzolring nächstgelegene (proximale) benzylische Acetoxygruppe ist dabei *anti*-ständig zur Cr(CO)<sub>3</sub>-Einheit, die entferntere (distale) benzylische Acetoxygruppe ist *syn*-ständig orientiert (Abbildung 1). Die photooxidative Demetallierung von **2** in Di-

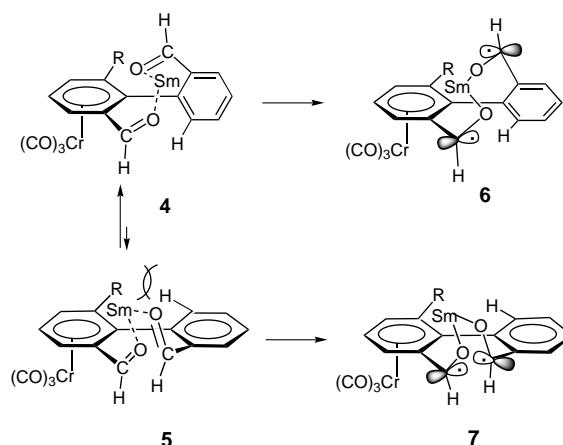
Abbildung 1. Struktur des racemischen Diacetats von **2** ( $R^1=R^2=R^3=H$ ) im Kristall.

ethylether lieferte  $(-)(S,S)$ -9,10-Dihydroxy-9,10-dihydrophenanthren **3**<sup>[7]</sup> ( $R^1=R^2=R^3=H$ ) in quantitativer Ausbeute.

In ähnlicher Weise wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen aus den Cr(CO)<sub>3</sub>-komplexierten Biphenylen mit einer Keton- und einer Aldehyd-Funktionalität in 2- und 2'-Stellung stereoselektiv die entsprechenden cyclischen *trans*-Diole gebildet (Tabelle 1, Nr. 3–5). Diese Bildung eines cyclischen *trans*-1,2-Diols steht im deutlichen Gegensatz zur intramolekularen, reduktiven Cyclisierung von 1,5- und 1,6-Dicarbonyl-Verbindungen, bei der die entsprechenden fünf- und sechsgliedrigen *cis*-Diole entstehen.<sup>[8]</sup> Suzuki et al. fanden unabhängig davon heraus, daß auch axial-chirale Biaryl-dialdehyde ohne die Cr(CO)<sub>3</sub>-Einheit in einer intramolekularen Pinakol-Cyclisierung *trans*-1,2-Diole bilden.<sup>[9]</sup> Sowohl aus Chrom-komplexierten als auch aus chromfreien Biphenylen mit Carbonylgruppen in 2- und 2'-Stellung entstehen also stereochemisch identische cyclische *trans*-1,2-Diole durch intramolekulare Pinakol-Cyclisierung. Dennoch ist die reduktive Kupplung planar-chiraler Cr(CO)<sub>3</sub>-komplexierter

Biaryle eine wichtige Methode zur Herstellung enantiomerenreiner cyclischer *trans*-1,2-Diole, wenn die Biarylsubstrate wie 2,2'-Diformyl-1,1'-biphenyl keine axiale Chiralität aufweisen oder leicht eine axiale Isomerisierung eingehen.

Ein plausibler Reaktionsmechanismus der Pinakolkupplung könnte folgendermaßen aussehen (Schema 2): Samariumdiiodid nähert sich von der *exo*-Seite der Cr(CO)<sub>3</sub>-Einheit, wodurch eine diradikalische Zwischenstufe entsteht.



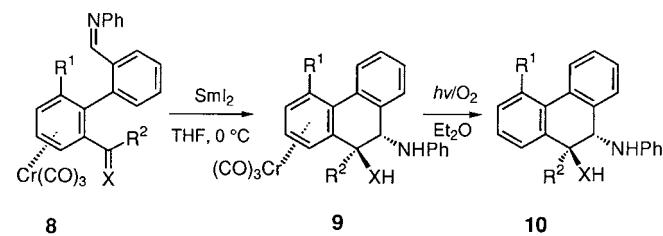
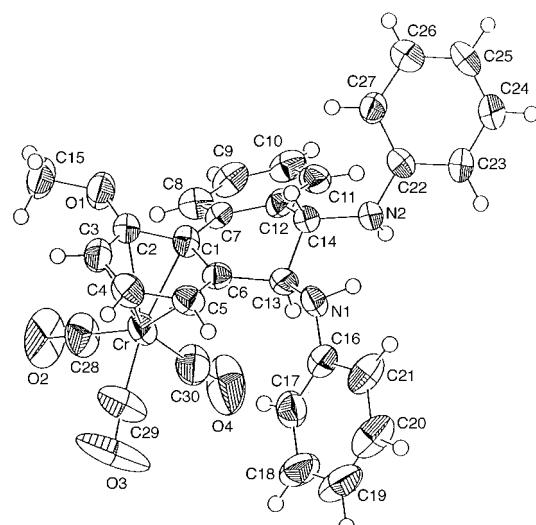
Schema 2. Ein möglicher Reaktionsmechanismus für die intramolekulare Pinakolkupplung.

Von den beiden möglichen Zwischenstufen, in denen Samarium von beiden Carbonylgruppen chelatisiert wird, wäre der Übergangszustand **4** günstiger, denn zur Bildung des anderen Übergangszustandes **5** müßten beide Arenringe nahezu coplanar stehen, wodurch zwischen den Substituenten in 6- und 6'-Stellung eine starke sterische Hinderung auftreten würde. Deshalb würden aus der diradikalischen Zwischenstufe **6**, die durch Angriff von Samarium auf beide *re*-Seiten der Aldehyd-Carbonylgruppen entsteht, durch Kupplung die *trans*-1,2-Diol-Chromkomplexe **2** gebildet werden.

Diese intramolekulare Pinakolkupplung kann außerdem zur Herstellung von optisch reinen, cyclischen sechsgliedrigen *trans*-1,2-Diaminen und -Aminoalkoholen eingesetzt werden (Schema 3, Tabelle 2). So entstand unter den gleichen Reaktionsbedingungen aus dem Mono-Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplex von Diiminobiphenyl **8** ( $R^1=R^2=H$ ,  $X=NPh$ )<sup>[10]</sup> ausschließlich das *trans*-1,2-Diamin **9** (Nr. 1). Die relative Konfiguration des Diaminochromkomplexes **9** ( $R^1=OMe$ ,  $R^2=H$ ,  $X=NPh$ ) ist in Abbildung 2 gezeigt. Das benzylische Stickstoffatom, das dem Chrom-komplexierten Aren benachbart ist, ist ebenfalls *anti*-ständig zur Cr(CO)<sub>3</sub>-Einheit.<sup>[6]</sup> Der Diaminokomplex **9** wurde dem Sonnenlicht ausgesetzt und ergab das entspre-

Tabelle 2. Pinakolkupplung der Mono-Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexe von Diiminobiphenylen und Iminocarbonylbiphenylen **8** (siehe Schema 3).

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Ausb. [%]	<b>9</b> [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> (c) <sup>[a]</sup>	Ausb. [%]	<b>10</b> [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> (c) <sup>[a]</sup>
1	H	H	NPh	86	+ 45.3 (0.44)	97	+ 163.2 (0.20)
2	OMe	H	NPh	75	+ 58.1 (0.38)	97	+ 141.2 (0.26)
3	H	Me	O	77	+ 96.8 (0.21)	98	- 70.0 (0.20)
4	OMe	Me	O	78	+ 169.1 (1.08)	98	- 41.4 (0.42)

[a] In CHCl<sub>3</sub>.Schema 3. Synthese der enantiomerenreinen *trans*-1,2-Diamine und -Aminoalkohole **10** (X = NPh, O).Abbildung 2. Struktur der racemischen Verbindung **9** (R<sup>1</sup> = OMe, R<sup>2</sup> = H, X = NPh) im Kristall.

chende chromfreie *trans*-1,2-Diamin **10** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, X = NPh). Ähnlich bildeten die Tricarbonylchromkomplexe von 2-Acyl-2'-phenylimino-1,1'-biphenyl unter den gleichen Reaktionsbedingungen stereoselektiv die 9-*exo*-Hydroxy-10-*endo*-anilinochromkomplexe **10** (Nr. 3 und 4).

Wir haben gezeigt, daß sich aus planar-chiralen mono-Cr(CO)<sub>3</sub>-komplexierten Biarylen mit Carbonyl- oder Iminogruppen in 2- und 2'-Stellung stereoselektiv cyclische *trans*-1,2-Diole, -Aminoalkohole oder -Diamine optisch rein in einer durch Samariumdiiodid vermittelten intramolekularen Pinakolkupplung herstellen lassen. Diese enantiomerenreinen 1,2-Diole, -Diamine und -Aminoalkohole dürften für asymmetrische Reaktionen von Bedeutung sein.

### Experimentelles

Typische Vorschrift für die Pinakolkupplung: Eine Lösung von SmI<sub>2</sub> (0.1M, 5.7 mL, 0.57 mmol) in THF wurde unter Argon mit einer Spritze zu einer Lösung von **1** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H; 80 mg, 0.23 mmol) in THF (0.5 mL) bei 0°C gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 0°C gerührt, dann

wurde die Reaktion durch Zugabe gesättigter wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gestoppt. Der Niederschlag wurde durch Filtrieren entfernt und das Filtrat mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Der Extrakt wurde mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt wurde an SiO<sub>2</sub> chromatographiert und ergab 65 mg (81 %) des Cr(CO)<sub>3</sub>-komplexierten *trans*-1,2-Diols **2** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H). Schmp. 102 °C; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = + 95.4 (c = 0.44 in CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.16 (br., 2H, OH), 4.74 (br., 2H, ArCH), 5.43 (t, 1H, J = 6.0 Hz, Ar(Cr)H), 5.47 (d, 1H, J = 6.0 Hz, Ar(Cr)H), 5.89 (d, 1H, J = 6.0 Hz, Ar(Cr)H), 6.02 (t, 1H, J = 6.0 Hz, Ar(Cr)H), 7.34–7.60 (m, 4H, ArH); IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu$  = 3200, 1940, 1860 cm<sup>-1</sup>; C,H-Analyse für C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>Cr: ber.: C 58.63, H 3.47; gef.: C 58.90, H 3.76.

**9** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, X = NPh): gelbe Flüssigkeit; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>26</sup> = + 45.3 (c = 0.76 in CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.87 (d, 1H, J = 8.1 Hz, NH), 4.20 (d, 1H, J = 8.1 Hz, NH), 4.64 (t, 1H, J = 8.0 Hz, Ar(Cr)CH), 4.80 (t, 1H, J = 8.0 Hz, ArCH), 5.31 (t, 1H, J = 6.0 Hz, Ar(Cr)H), 5.58 (t, 1H, J = 6.0 Hz, Ar(Cr)H), 5.80 (d, 1H, J = 6.0 Hz, Ar(Cr)H), 5.89 (d, 1H, J = 6.0 Hz, Ar(Cr)H), 7.11–7.65 (m, 14H, ArH); IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu$  = 3200, 1960, 1870 cm<sup>-1</sup>; C,H,N-Analyse für C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cr: ber.: C 69.87, H 4.45, N 5.61; gef.: C 69.70, H 4.16, N 5.52.

Photooxidative Demetallierung: Ein Lösung von **2** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H; 100 mg, 0.29 mol) in Et<sub>2</sub>O (5 mL) wurde 1 h dem Sonnenlicht ausgesetzt. Der Niederschlag wurde durch Filtrieren entfernt und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Der so erhaltene Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an SiO<sub>2</sub> gereinigt (Et<sub>2</sub>O/Hexan 1/1) und ergab **3** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H; 60 mg, 98 %). Schmp. 155 °C; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>27</sup> = - 81.9 (c = 0.20 in EtOH); <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.58 (br., 2H, OH), 4.75 (s, 2H, ArCH), 7.25–7.44 (m, 4H, ArH), 7.67–7.77 (m, 4H, ArH); IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu$  = 3300 cm<sup>-1</sup>; C,H-Analyse für C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>: ber.: C 79.22, H 5.70; gef.: C 79.35, H 5.49.

**10** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, X = NPh): farblose Flüssigkeit; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>26</sup> = + 163.2 (c = 0.30 in CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.88 (br., 2H, NH), 4.78 (s, 2H, ArCH), 6.67 (d, 4H, J = 8.2 Hz, ArH), 6.75 (t, 2H, J = 8.2 Hz, ArH), 7.16–7.45 (m, 10H, ArH), 7.84 (d, 2H, J = 8.2 Hz, ArH); IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu$  = 3200, 1360 cm<sup>-1</sup>; HR-MS (C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>): ber.: 362.1770; gef.: 362.1766.

Eingegangen am 5. Oktober 1998 [Z 12489]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1232–1235

**Stichwörter:** Arenkomplexe • Chiralität • Chrom • Pinakolkupplung • Samarium • Samarium

- [1] a) K. Tomioka, *Synthesis* **1990**, 541–549; b) J. K. Whitesell, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1581–1590; c) A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 497–526; d) H. C. Kolb, M. S. Van Nieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483–2547; e) D. Lucet, T. Le Gall, C. Mioskowski, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2724–2772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2580–2667.
- [2] a) G. A. Molander, C. R. Harris, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 307–338; b) J. A. Sonderquist, *Aldrichimica Acta* **1991**, *24*, 15–23; c) H. B. Kagan, J. L. Namy, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6573–6614; d) J. L. Namy, J. Souuppe, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 765–766.
- [3] K. Kamikawa, T. Watanabe, M. Uemura, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1375–1384.
- [4] Optisch reine Tricarbonylchromkomplexe von *o*-Brombenzaldehyd und 2-Brom-3-methoxybenzaldehyd wurden nach folgender Vorschrift hergestellt: J. W. Han, S. U. Son, Y. K. Chung, *J. Org. Chem.*

- 1997, 62, 8264–8267; L. A. Bromley, S. G. Davies, C. L. Goodfellow, *Tetrahedron: Asymmetry* 1991, 2, 139–156.
- [5] Für eine *threo*-selektive intermolekulare Pinakolkupplung planar-chiraler Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexe von Benzaldehyden und Benzaldiminen siehe: N. Taniguchi, N. Kaneta, M. Uemura, *J. Org. Chem.* 1996, 61, 6088–6089; N. Taniguchi, M. Uemura, *Synlett* 1997, 51–53.
- [6] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-113704 (2, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H) und CCDC-113705 (9, R<sup>1</sup>=OMe, R<sup>2</sup>=H, X=NPh) 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).
- [7] Die diastereomere (R,R)-Verbindung 3 (R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H) wurde durch eine asymmetrische Dihydroxylierung und nachfolgende intramolekulare Biaryl kupplung von *trans*-2,2'-Dibromstilben hergestellt (86 % ee): T. R. Kelly, Q. Lin, V. Bhushan, *Tetrahedron Lett.* 1990, 31, 161–164.
- [8] a) D. S. Hays, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 7283–7284; b) T. Naito, K. Tajiri, T. Harimoto, I. Ninomiya, T. Kiguchi, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 2205–2206; c) T. Kiguchi, K. Tajiri, I. Ninomiya, T. Naito, *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 253–256; d) J. L. Chiara, W. Cabri, S. Hanessian, *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 1125–1128; e) J. P. Guidot, T. Le Gall, C. Mioskowski, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 6671–6672.
- [9] K. Ohmori, M. Kitamura, K. Suzuki, *Angew. Chem.* 1999, 111, 1304–1307; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 1226–1229.
- [10] Der Diiminokomplex 8 (R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, X=NPh) wurde aus 1 und Anilin erhalten.

führt.<sup>[1–4]</sup> Diese Materialien haben schon viele Anwendungen als Katalysatorträger und als chromatographische Trennstoffe gefunden.<sup>[4]</sup> Kürzlich haben Feng et. al.<sup>[5]</sup> sowie Mercier und Pinnavaia<sup>[6]</sup> neue effiziente mesoporöse Sorbentien für die Entfernung von toxischen Metallionen auf der Basis mesoporöser Materialien als Träger entwickelt. Ihre Methode besteht im wesentlichen darin, die Oberfläche des hexagonal gepackten mesoporösen Siliciumdioxids mit funktionellen organischen Gruppen auszustatten, um so dessen Affinität für die zu sorbierenden Metallionen zu erhöhen. Diese neuen Sorbentien zeichnen sich durch hohe Kapazität und schnelle Sorption auf.<sup>[5–7]</sup> Die Selektivität dieser Materialien basiert ausschließlich auf der Affinität ihrer auf die Oberfläche aufgebrachten funktionellen Liganden für ein spezifisches Metallion; stereochemische Beziehungen zwischen den Liganden und den Metallionen werden nicht berücksichtigt. Die stereochemische Anordnung der Liganden spielt aber im Hinblick auf das Metallion eine entscheidende Rolle bei der molekularen Erkennung<sup>[8]</sup> und der Bildung von Donorbindungen zwischen den toxischen Metallionen und den koordinierenden Liganden.<sup>[5]</sup>

Wir sind an der Entwicklung von Sorbentien interessiert, die durch Sol-Gel-Technik hergestellt werden und deren Eigenschaften auf der Methode der molekularen Prägung beruhen.<sup>[9]</sup> Hier beschreiben wir eine Synthesestrategie für beschichtete, funktionalisierte geordnete mesoporöse Sorbentien, die wir durch molekulare Prägung erhalten haben. Diese Beschichtungsmethode erlaubt eine genaue Kontrolle der stereochemischen Anordnung der Liganden an der Oberfläche der Mesoporen, so daß die Bindung des Metallions optimal ist.

Auf dem Templatansatz beruhende Prägungsmethoden wurden auf vernetzte Polymere und auch auf Kieselgele angewendet, um polymere Trägermaterialien zu erhalten, die organisierte Festkörperstrukturen aufweisen.<sup>[10–12]</sup> Die Prägung umfaßt im allgemeinen drei Stufen:

- 1) Die Wahl eines Zielmoleküls als Templat,
- 2) Einbau des Templatzs in ein starres, festes Netzwerk durch Copolymerisation,
- 3) Entfernung des Templatzs, das dann Hohlräume mit einer vorbestimmten Zahl und Anordnung von Liganden hinterläßt, die später das Templat oder ein anderes Zielmolekül „wiedererkennen“ oder selektiv binden können.

Auf diese Weise geprägte Materialien weisen sowohl die Bindungsfähigkeit der für ein Zielmolekül spezifisch ausgewählten funktionellen Gruppen oder Liganden auf als auch die Gestalt und die Größe der Hohlräume, die mit einem Templat in eine steife Polymermatrix geprägt wurden. Solche geprägten organischen Polymere wurden verwendet, um Racemate<sup>[10]</sup> oder Mischungen von Metallionen aufzutrennen.<sup>[10–12]</sup> Ein wesentlicher Nachteil dieser molekularen Prägungsmethode ist, daß die Kinetik der Sorptions/Desorptionsprozesse ungünstig ist, da das Templat und die Liganden vollständig in den Polymermatrices eingebettet sind, so daß der Massentransfer über unpolare mikroporöse Kanäle ablaufen muß.<sup>[10]</sup> Außerdem wurden alle bisherigen Untersuchungen zur molekularen Prägung mit ungeordneten Polymeren oder amorphen Sol-Gel-Matrizes<sup>[10]</sup> durchgeführt; die Inhomogenität der durch molekulare Prägung erzeugten

## Prägungsbeschichtung: eine neue Synthese selektiv funktionalisierter, geordneter mesoporöser Sorbentien\*\*

Sheng Dai,\* Mark C. Burleigh, Yongsoon Shin, Charles C. Morrow, Craig E. Barnes und Ziling Xue  
Professor T. F. Williams gewidmet

Die Polymerisation von Metallalkoxiden in Gegenwart molekularer Anordnungen von Tensidmolekülen oder ähnlichen Substanzen als Strukturdirektoren hat zu mehreren neuartigen Klassen von mesoporösen und makroporösen anorganischen Materialien mit ungewöhnlich großen spezifischen Oberflächen und geordneten Mesostrukturen ge-

[\*] Dr. S. Dai, M. C. Burleigh, Y. Shin, C. C. Morrow  
Chemical Technology Division, Oak Ridge National Laboratory  
P.O. Box 2008, Oak Ridge, TN 37831-6181 (USA)  
Fax: (+1) 423-574-6843  
E-mail: dais@ornl.gov  
Prof. C. E. Barnes, Prof. Z. Xue  
Department of Chemistry, University of Tennessee  
Knoxville, TN 37996-1600 (USA)

[\*\*] Die Autoren danken Suree Saengkerdsurb für die Messung der Festkörper-NMR-Spektren und Dr. Said D. Waczada für hilfreiche Diskussionen. Unterstützt wurde diese Arbeit von der Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy (Vertrag Nr. DE-AC05-96OR22464 mit der Lockheed Martin Energy Research Corp.) und dem Environmental Management Science Program (EMSP), U.S. Department of Energy (Vertrag Nr. DE-FG07-97ER14817 zwischen der University of Tennessee und dem Oak Ridge National Laboratory).