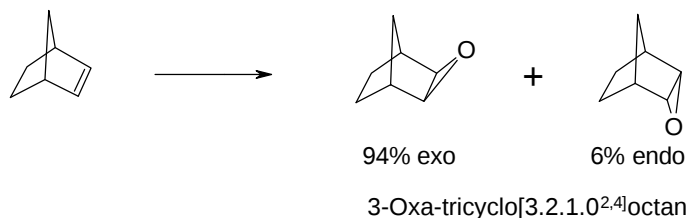


Stereoselektive Epoxidierung

Stereoselektive Reaktion:

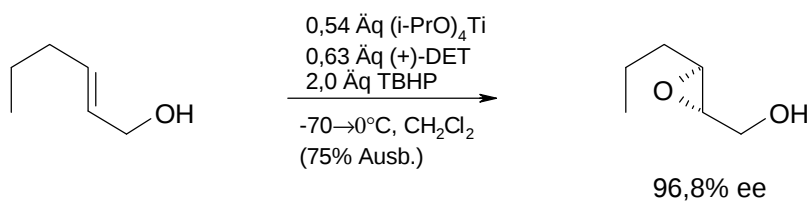
Umsetzung, bei der von mehreren möglichen Stereoisomeren nur eines bevorzugt oder ausschließlich gebildet wird.

- Sterische Hinderung ausschlaggebend für Produktbildung



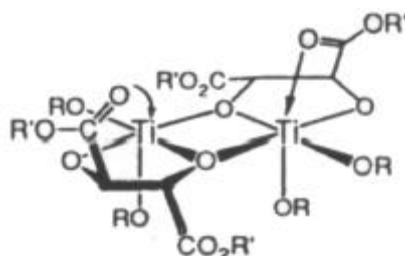
- Aber: cis-dirigierende Wirkung der Hydroxy-Gruppe trotz sterischer Hinderung! Grund: Wasserstoff-Brückenbdg. zwischen OH-Funktion des Allylalkohols und O der Persäure.

Epoxidierung nach Sharpless:

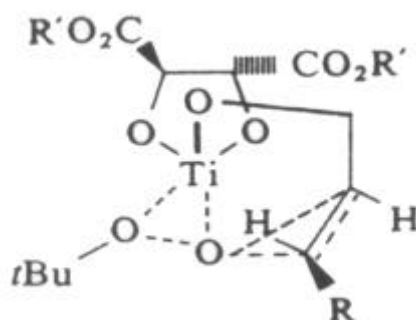


- Nur möglich bei funktionalisierten Olefinen (z.B. prim. Allylalkohole), da Bindung zum aktiven Katalysator durch Koordination über O-Atom nötig ist.
- Bis zu 90% Enantiomerenüberschuß möglich.
- Oxidationsmittel ist tert-Butylhydroperoxid (TBHP).
- Als Katalysator dient eine Mischung aus *Dialkyltartrat* (z.B. Diisopropyltartrat, DIPT) und *Titantetraalkoxid* (z.B. Ti(i-PrO)₄).
- Katalysator besteht aus zwei Titanzentren und zwei Tartrateinheiten (Strukturaufklärung durch NMR und IR)

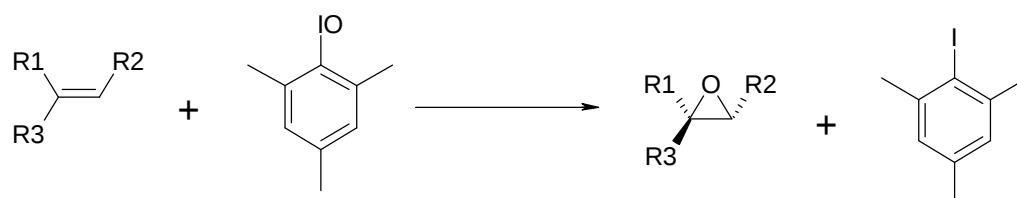
R: z.B. -iPr



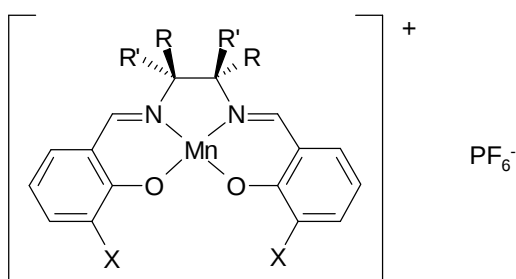
- Wichtige Eigenschaft des Katalysators: Schneller Ligandenaustausch OiPr gegen TBHP.
- Chiralität der Weinsäureester bedingt die Orientierung von TBHP und Allylalkohol.
- Mechanismus:



Epoxidierung nach Jacobsen:



- Möglich bei einfachen Olefinen ohne Funktionalitäten.
- Als Katalysator dient ein chiraler Mn^{III} (salen)-Komplex. (salen = Bis(salicylat)ethylenbis(imin)).
- Sauerstofftransfer über Oxidantien wie Iodosylmesitylen oder Natriumhypochlorit.



- Chiralität des Katalysators bestimmt Annäherungsrichtung des Substrats (Olefin); Annäherungsrichtung bestimmt Produkt (Stereoisomer).
- Bei cis-Olefinen Enantiomerenüberschuß von 90% möglich!
- Für trans-Olefine bessere Katalysatoren: Dioxoruthenium(VI)-porphyrine.

Literatur:

- N. Jacobsen et al.; J. Am. Chem. Soc.; 1990; 112; 2801-2803
- K. B. Sharpless et al.; J. Am. Chem. Soc.; 1991; 113; 113-126
- C. Bolm; Angew. Chem.; 1991; 103; 414-415
- R. Zhang et al.; Chem. Commun.; 1999; 409-410
- L. Eliel, S. Wilen; Stereochemistry of organic compounds; Wiley; 1994
- F. Carey et al.; Organische Chemie; VCH; 1995