

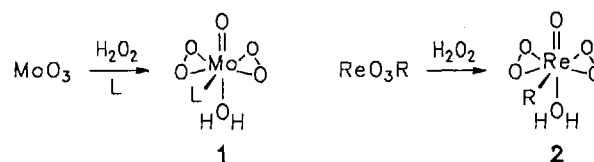
Metallvermittelte Oxyfunktionalisierung organischer Substrate über metallorganische Intermediate – neuere Entwicklungen und Perspektiven

Von Jörg Sundermeyer*

Die komplexkatalysierte Oxyfunktionalisierung organischer Substrate hat fundamentale Bedeutung, beispielsweise bei chemischen Prozessen der belebten Natur, bei der Synthese von Feinchemikalien und bei der Produktion von Grundchemikalien^[1]. Ungeachtet der Erfolge, die in diesem interdisziplinären Forschungsgebiet erzielt wurden, besteht noch immer ein großes Defizit an experimentellen Beweisen, die uns aus dem Dilemma der teilweise sehr kontrovers geführten Diskussion^[2] um den Mechanismus der metallvermittelten C-O-Bindungsknüpfung befreien könnten. Die katalytisch aktiven Komplexverbindungen werden gewöhnlich nach mechanistischen Gesichtspunkten differenziert^[1e]. So gibt es eine Gruppe von Metallkomplexen, die die homolytische Spaltung der O-O-Bindung von Peroxiden und Triplett-Sauerstoff katalysiert, eine zweite Gruppe, die deren heterolytische Spaltung induziert, und eine dritte, die über polarisierbare und übertragbare Oxofunktionen-M-O^{δ-}, M=O oder M≡O^{δ-} verfügt. Zur ersten Gruppe gehören Low- und High-spin-Komplexe von Fe, Co, Ni, Mn, Cu und anderen biologisch relevanten Metallen, die unter anderem den Radikalkettenstart, die Propagation und die Inhibierung von Autoxidationsreaktionen steuern. Diamagnetisch und stark Lewis-acid sind dagegen d⁰-Komplexverbindungen der zweiten Kategorie (z.B. von Ti, V, Mo, W und Re), die H₂O₂ oder Alkylhydroperoxide durch Bildung reaktiver d-Metall-Persäuren [M-OOH],-Peroxide [M(η²-O₂)] oder -Persäureester [M-OOR] aktivieren, d. h. die O-O-Bindung für einen nucleophilen Angriff des Substrats am peroxidischen Sauerstoffatom polarisieren. Elektronenreiche Übergangsmetalle (Rh, Ir, Pd, Pt) bewirken dagegen eine inverse Polarisierung, die einen elektrophilen Angriff an der Peroxyfunktion begünstigt. Zur Gruppe reaktiver Oxoverbindungen zählen beispielsweise die in Hydroxylierungen bewährten Komplexe [MnO₄]⁻, RuO₄ und OsO₄.

Vor gar nicht allzu langer Zeit wäre der Vorschlag, daß metallorganische Zwischenstufen bei polaren Sauerstoff-Transfer-Reaktionen beteiligt sein könnten, als recht unrealistisch abgelehnt worden. Die in den letzten Jahren gesammelten Erkenntnisse über metallorganisch funktionalisierte Oxo- und Peroxokomplexe lassen jedoch erkennen, daß insbesondere die relativ unpolaren M-C-Bindungen in Komplexen von Molybdän(VI), Wolfram(VI) und Rhenium(VII) unter Katalysebedingungen (protisches Medium, Hydroperoxide, O₂) durchaus stabil sein können, daß sie teilweise sogar essentiell für die Aktivität und Standzeit eines Katalysators sind. Als ein Durchbruch in dieser Hinsicht dürften Ergebnisse von Herrmann et al.^[3] angesehen werden, denen es gelungen ist, eine Brücke zu schlagen zwischen den in Epoxidierungen bewährten Mimoun-Reagentien vom Typ [MoO(O₂)₂(L)(H₂O)] (L = HMPA, DMF etc.) **1**^[4] und dem klassischen Milas-Reagens OsO₄/H₂O₂/t BuOH^[5] für die katalytische *syn*-Hydroxylierung von Olefinen. Die Isolierung und vollständige Charakterisierung der katalytisch

aktiven Spezies **2**, R = CH₃^[3b] im Katalysatorsystem [ReO₃R]/H₂O₂/t BuOH ist bemerkenswert und regt zu einer kommentierenden Betrachtung an. **1** und **2** haben dieselbe pentagonal-bipyramidale Molekülstruktur^[3b, 4c], wobei die äquatoriale [d⁰-Mo-L]-Baugruppe in **1** durch das isovalenzelektronische Fragment [d⁰-Re-R] in **2** ersetzt ist. Symmetrie und relative Anordnung aller Grenzorbitale^[1b] sind in beiden Verbindungen ähnlich. Diese Verwandtschaft von **1** und **2** spiegelt sich in einem ähnlichen Reaktivitätsmuster wider, speziell in der *anti*-Hydroxylierung von Alkenen über die Öffnung intermediär gebildeter Epoxide und in der Baeyer-Villiger-Oxidation von Ketonen. Allerdings zeichnet sich bereits jetzt ab, daß das Herrmann-Reagens durch höhere Reaktivität (Oxyfunktionalisierung spezieller Alkine ähnlich wie OsO₄^[5d]) und durch hohe katalytische Aktivität besticht, während sich das preiswerte und leicht herstellbare Mimoun-Reagens in erster Linie bei stöchiometrischen Umsetzungen bewährt hat^[2a, 4].

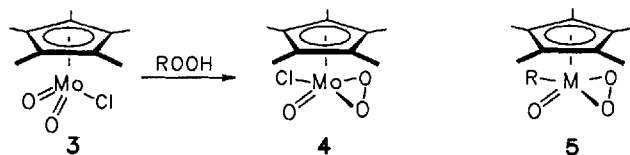


Warum hat es so lange gedauert, bis die Qualität von Oxo-komplexen des Rheniums für katalytische Sauerstoff-Transfer-Reaktionen erkannt und bewiesen wurde? So merkwürdig es klingen mag, der Schlüssel zum Erfolg mit **2** liegt in dessen metallorganischer Funktionalität. Stärker polare Re-X-Gruppen (X = OR, NR₂, Cl etc.) werden in der Regel viel rascher zu katalytisch inaktiven Verbindungen protolysiert als die relativ unpolare, unter Katalysebedingungen (schwach saures, protisches Medium) stabile Re-R-Einheit in **2**. Aus den Brønsted-Aciditäten von **2**, R = CH₃, (pK_s = 3.8) und [ReO₃(CH₃)(H₂O)] (pK_s = 7.5) kann indirekt darauf geschlossen werden, daß das σ,π-Donorvermögen eines Oxoliganden O²⁻ das eines Peroxoliganden O₂²⁻ deutlich übertrifft, die katalytisch aktive Spezies **2** folglich Lewis-acider ist als ihre katalytisch inaktive Monoperoxo-Vorstufe [ReO₂(O₂)(CH₃)(H₂O)]. Nicht eine niedrige Koordinationszahl, sondern die π-Acidität des d⁰-Metallzentrums scheint somit für die katalytische Aktivität eines Peroxokomplexes entscheidend zu sein. Ein molekulares Katalysator-Design durch einstellbare Ligandenparameter an Verbindungen vom Typ [ReO(O₂)₂(R)(L)] ist somit in greifbare Nähe gerückt. Wir dürfen gespannt sein auf die Leistungsfähigkeit polymerfixierter Alkylrheniumperoxide.

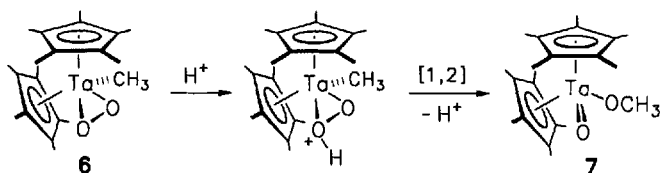
Auch andere metallorganische Verbindungen haben sich als Katalysatorvorstufen für die Aktivierung von Hydroperoxiden bewährt. So berichten Trost und Bergman^[6], daß der Mo-Komplex **3** die Epoxidierung von Olefinen durch Alkylhydroperoxide ROOH katalysiert. Im krassen Gegensatz zu **2** vermag **3** H₂O₂ nicht zu aktivieren, umgekehrt vermag **2** keine Alkylhydroperoxide zu aktivieren. Die katalytische

[*] Dr. J. Sundermeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4605

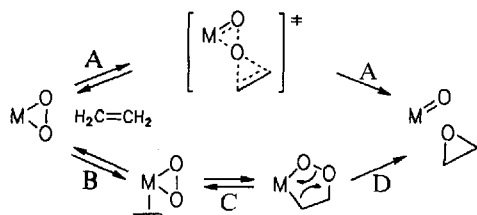
lytisch aktive Spezies im System ROOH/3/Olefin konnte zwar noch nicht eindeutig charakterisiert werden, die Autoren berichten jedoch, daß sich der überraschenderweise katalytisch absolut inaktive Peroxokomplex **4** in einer *desaktivierenden* Nebenreaktion aus **3** und ROOH oder H₂O₂ bildet. Als metallorganisches Intermediat für den Sauerstoff-Transfer-Schritt konnten Komplexe mit einer [(η⁵-C₅Me₅)Mo-(η²-OOR)]-Baueinheit plausibel gemacht werden. Die Stabilität von M-C-Bindungen in Gegenwart von Hydroperoxiden konnte auch an den strukturell verwandten Alkylkomplexen **5** (M = Mo, W; R = CH₃, CH₂SiMe₃) bestätigt



werden^[7]. Eine intramolekulare [1,2]-Wanderung der Alkylgruppen zu einem der peroxidischen Sauerstoffatome, wie etwa in dem eingehend von Bercaw et al. untersuchten Tantalocenkomplex **6**^[8a], scheint bei analogen Komplexen von Mo, W und Re ein nicht bevorzugter Reaktionskanal zu sein. Allerdings konnten Bercaw et al. zeigen, daß die Umlagerung von **6** in den Alkoxykomplex **7** weder spontan, noch nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung erfolgt, sondern durch Angriff eines Elektrophils (z.B. H⁺) an der Peroxogruppe eingeleitet wird^[8b]. Trotz intensiver Be-



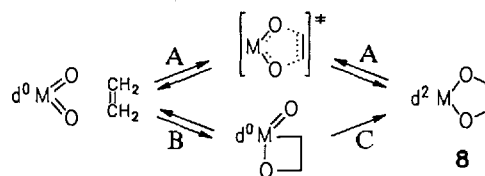
mühungen reichen die bis heute gesammelten Erkenntnisse über polare Sauerstoff-Transfer-Reaktionen an Peroxo-, Hydroperoxo- und Alkylperoxokomplexen noch nicht aus, um sich festzulegen, sei es auf den von Chong und Sharpless diskutierten direkten Angriff des Olefins am positiv polarisierten Sauerstoffzentrum^[9] („Butterfly-Mechanismus“ ohne metallorganisches Intermediat, Weg A in Schema 1) oder auf den von Mimoun postulierten Mechanismus einer Olefinkoordination, gefolgt von einer 1,3-Dipolaren Cycloinsertion unter Bildung eines Metalladioxacyclopentans und dessen Cycloreversion (Schritte B–D)^[2a]. Die Frage, ob das Metallzentrum lediglich die aktivierende Rolle eines π-aciden



Schema 1. Mechanistische Alternativen polarer Sauerstoff-Transfer-Reaktionen an Peroxokomplexen.

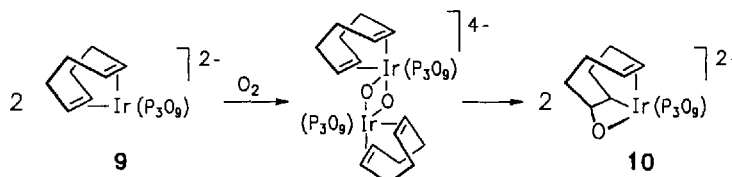
Substituenten übernimmt, analog der eines –I, –M-Substituenten in Percarbonsäuren oder Persulfonsäuren, oder ob es darüber hinaus in einem vorgelagerten Gleichgewicht über unbesetzte Metall-Acceptororbitale in lockere π-Wechselwirkung^[10] mit dem zu oxidierenden Olefin tritt, bleibt vorerst unbeantwortet.

Wie leicht eingefahrene mechanistische Vorstellungen über die metallvermittelte Oxyfunktionalisierung organischer Substrate ins Wanken geraten können, zeigt auch eine ganz neue kinetische Studie von Göbel und Sharpless über den Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Enantioselektivität der asymmetrischen *syn*-Hydroxylierung von Olefinen mit chiral modifizierten Alkaloid-OsO₄-Komplexen^[11a]. Die Eyring-Diagramme für mehrere Olefin/Alkaloid-Kombinationen liefern klare Hinweise auf einen mehrstufigen Mechanismus mit mindestens zwei diastereoselektiven Teilschritten. Ein konzertierter Mechanismus (Weg A in Schema 2) im Sinne einer 1,3-Dipolaren Cycloaddition des OsO₄ an das Olefin scheidet somit aus, was als Hinweis, nicht jedoch als Beweis für die von Sharpless diskutierten zwei diastereomeren Metallaoxetane als Zwischenstufe (Schritt B in Schema 2)^[11b] und deren [1,2]-Umlagerung in die zweifelsfrei nachweisbaren Glycolatkomplexe **8** (Schritt C in Schema 2) gewertet werden kann. Wie bei den zu Schema 1 erwähnten Beispielen



Schema 2. Mechanistische Alternativen für *syn*-Hydroxylierungen von Olefinen mit OsO₄-Komplexen.

zeigt sich auch hier, daß die Charakterisierung von Zwischenprodukten auf der Reaktionskoordinate, und sei es in Matrix, der sicherste Weg ist, um Zweifel an der Beteiligung metallorganischer Intermediate auszuräumen. Als Modellreaktion für den metallvermittelten Transfer von Sauerstoff auf ein koordiniertes Olefin mag die Bildung des Irida(III)-oxetans **10** dienen, dessen Entstehung durch Autoxidation des Iridium(I)-Cyclooctadien-Komplexes **9** über die plausible Zwischenstufe einer dinuclearen Oxoiridium(III)-Spezies erklärt wird^[12]. Mechanistisch eng verwandt mit den



Schritten B und C in Schema 2 ist auch die von Schrock et al. kürzlich beschriebene [2 + 2]-Cycloaddition von Ethylen an die Neopentyliden-Funktion von [Re(CtBu)(CHtBu)(OtBu)₂], gefolgt von einer [1,2]-Umlagerung des intermediär gebildeten d⁰-Rhenacyclobutans in ein d²-Rhenacyclopenten^[13].

Viele ungeklärte Fragen bleiben als Herausforderung an die Experimentierkunst in diesem Fachgebiet bestehen, beispielsweise nach dem unanfechtbaren Beweis für eine [2+2]-Cycloaddition eines Olefins an eine M=O-Funktion, dem Nachweis möglicher π -Wechselwirkungen von Olefinen mit dem d⁰-Metallzentrum von Oxo- und Peroxokomplexen, der Existenz von d⁰-Peroxymetallacyclen (Schema 1) oder dem eindeutigen Nachweis einer [1,2]-Wanderung metallgebundener organischer Reste R auf eine geminale Oxofunktion (Schritt C in Schema 2) unter Reduktion des Metallzentrums.

- [1] Siehe auch das Highlight von C. Bolm, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 414–415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 403–404; Zusammenfassungen: a) R. H. Holm, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 1401–1449; b) K. A. Jørgensen, *ibid.* **1989**, 89, 431–458; c) B. Meunier, *ibid.* **1992**, 92, 1411–1456; d) H. Mimoun in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 317–410; e) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, Plenum, New York, **1981**.
- [2] a) H. Mimoun, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 750–766; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 734–750; b) K. A. Jørgensen, B. Schiøtt, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1483–1506.
- [3] a) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1706–1709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1638–1641; b) W. A.

Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch, *ibid.* **1993**, 105, 1209 bzw. **1993**, 32, Nr. 8.

- [4] a) H. Mimoun, I. Sere de Roch, L. Sajus, *Bull. Soc. Chim.* **1969**, 1481–1492; b) *Tetrahedron* **1970**, 26, 37–50; c) P. J.-M. Le Carpentier, R. Schlupp, R. Weiss, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 28, 1278–1288; d) Lit. [1 e], S. 93f.
- [5] N. A. Milas, S. Sussman, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1302–1304; *ibid.* **1937**, 59, 2345–2347; b) N. A. Milas, S. Sussman, H. S. Mason, *ibid.* **1939**, 61, 1844–1847; c) R. Criegee, *Angew. Chem.* **1937**, 50, 153–155; *ibid.* **1938**, 51, 519–520; d) Übersicht: M. Schröder, *Chem. Rev.* **1980**, 80, 187–213.
- [6] M. K. Trost, R. G. Bergman, *Organometallics* **1991**, 10, 1172–1178.
- [7] a) P. Legzdins, E. C. Phillips, S. J. Rettig, L. Sánchez, J. Trotter, V. C. Yee, *Organometallics* **1988**, 7, 1877–1878; b) P. Legzdins, E. C. Phillips, L. Sánchez, *ibid.* **1989**, 8, 940–949; c) J. W. Faller, Y. Ma, *ibid.* **1988**, 7, 559–561; d) *Organomet. Chem.* **1989**, 368, 45–56; e) G. Parkin, J. E. Bercaw, *Polyhedron* **1988**, 7, 2053–2082.
- [8] a) A. van Asselt, M. S. Trimmer, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8254–8255; b) Protonierung bewirkt eine zusätzliche Erhöhung der Polarität der O-O-Bindung.
- [9] A. O. Chong, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1587–1590; für η^2 -Alkylperoxide lassen sich gleichfalls beide Reaktionswege formulieren.
- [10] $p_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$ -Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen Ligand und Metallzentrum in d⁰-Elektronenkonfiguration, ohne Anteile von $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$ -Rückbindungen; spektroskopischer Hinweis: W. A. Nugent, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4533–4534.
- [11] a) T. Göbel, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1993**, 105, Nr. 9; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, Nr. 9; b) K. B. Sharpless, A. Y. Teranishi, J.-E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3120–3128.
- [12] V. W. Day, W. G. Klemperer, S. P. Lockledge, D. J. Maine, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2031–2033.
- [13] G. A. Vaughan, R. Toreki, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2980–2981.

Nur Kopieren ist teurer...

... und zudem mühsamer! Diplomanden und Doktoranden können als studentische Mitglieder der GDCh die "Angewandte" für zehn Mark und ein paar Zerquetschte jeden Monat druckfrisch frei Haus erhalten. Das sind weniger als acht Pfennige pro Seite!

Interessiert?

Dann rufen Sie doch einfach bei Beate Geiß an (Tel. 0 62 01 / 6 06 - 1 99) oder schicken ihr ein Fax (0 62 01 / 6 06 - 1 84). Aber natürlich können Sie ihr auch schreiben:

VCH-Leserservice, Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim

