

gewünschten Produkte **8** in – gemessen an der Komplexität der Verbindung – hervorragenden Ausbeuten (Tabelle 2).

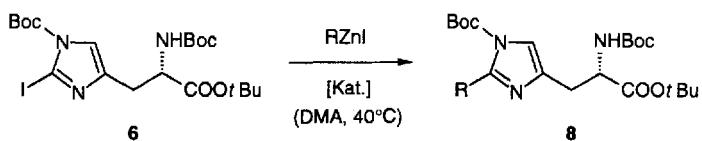
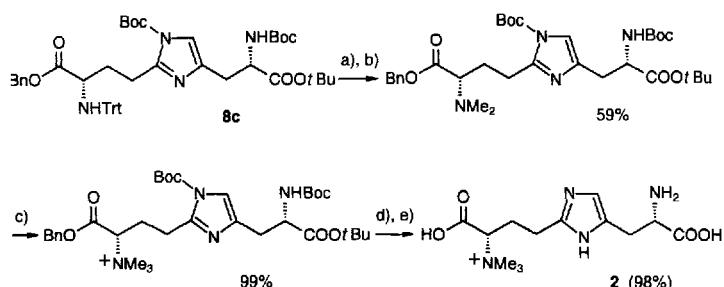


Tabelle 2. Pd-katalysierte Kupplung von funktionalisierten Alkylzinkiodiden mit 6.

RZnI	Äquiv.	Katalysator	Äquiv.	Ausb.	Prod.
			[%]		
	2	[PdCl2(PPh3)2]	0.1	84	<b>8a</b>
	4	[PdCl2(PPh3)2]	0.1	65	<b>8b</b>
	3	[PdCl2(PPh3)2]	0.1	79	<b>8c</b>

Die benötigten Aminosäureester wurden schrittweise aus L-Homoserin nach Standardmethoden aufgebaut<sup>[13]</sup>. Der Vergleich von **8c** mit seinem aus *rac*-Homoserin erhaltenen Diastereomer ergab, daß sich die Kupplung glatt und ohne Epimerisierung vollzieht. Die allgemeine Anwendbarkeit des Reaktionswegs zeigte die Totalsynthese von Diphthrin **2**<sup>[14]</sup>, dem wichtigsten Abbauprodukt von Diphthamid (Schema 3). Hierzu wurde die Tritylgruppe (Trt) in **8c** durch Titration mit 0.1 N HCl in 90 proz. wäßrigem Trifluorethanol (TFE) selektiv entfernt, ohne die labilen Boc-Schutzgruppen abzuspalten<sup>[15]</sup>. Reduktive Eliminierung, Quarternisierung und komplett Entschützung führten zu (*S,S*)-Diphthrin **2**. Andere Analoga und Diphthamid selbst sollten unter Einbeziehung bereits früher beschriebener Methoden ebenso einfach zugänglich sein<sup>[2]</sup>.



Schema 3. Der Abschluß der Totalsynthese von (*S,S*)-Diphthrin **2**. Reagentien und Bedingungen: a) 0.1 N HCl in TFE (aq, 90%), pH > 4; Raumtemperatur (RT). b)  $\text{CH}_2\text{O}$ , NaOAc in HOAc/H<sub>2</sub>O/MeOH; NaCNBH<sub>3</sub>; RT. c) 25 Äquiv. MeI in MeOH; RT; 2 d. d)  $\text{H}_2$  (500 psi), Pd/C (100% w/w) in HOAc/H<sub>2</sub>O/MeOH (1/1/3); RT; 14 h. e) 2 N HCl (aq); RT; 14 h.

Hiermit ist der bislang einzige Weg zur zuverlässigen und generell anwendbaren Carbofunktionalisierung der Imidazoleinheit am C2-Atom in L-Histidin erschlossen. Eine Erweiterung der Pd-katalysierten Umsetzungen auf verwandte, einfachere Imidazolderivate scheint leicht möglich.

Eingegangen am 16. April 1993 [Z 6011]

- [1] B. G. van Ness, J. B. Howard, J. W. Bodley, *J. Biol. Chem.* **1978**, *253*, 8687–8690; *ibid.* **1980**, *255*, 10170–10176; *ibid.* **1980**, *255*, 10717–10720; J. W. Bodley, J.-Y. Chen, *ibid.* **1988**, *262*, 11692–11696.
- [2] D. A. Evans, K. M. Lundy, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1495–1496.
- [3] Umfassende Übersicht über die Pd-katalysierte C-C-Bindungsbildung an Heterocyclen: V. N. Kalinin, *Russ. Chem. Rev.* **1991**, *60*, 173–191.
- [4] a) Radikalische Substitution: H. Kimoto, S. Fujii, L. A. Cohen, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1060–1064; b) Fluorierung: K. L. Kirk, W. Nagai, L. A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8389–8392; c) Sulfenylierung: S. Ito, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3636–3638.
- [5] W. Nagai, K. L. Kirk, L. A. Cohen, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1971–1974.
- [6] M. Miyashita, Y. Seyama, K. Kaji, S. Yamashita, *Chem. Pharm. Bull.* **1983**, *31*, 386–393.
- [7] K. Brunings, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 205–208.
- [8] Hergestellt aus 2,4-Diodohistidin [6] in zwei Schritten: a)  $\text{Boc}_2\text{O}$ ,  $\text{KHCO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}/t\text{BuOH}$ , Raumtemperatur, 48 h (97%); b)  $(t\text{BuO})_2\text{CH}(\text{NMe}_2)$  in Benzol, 80 °C, 30 min (74%).
- [9] Vgl. aber: K. Edo, H. Yamanaka, T. Sakamoto, *Heterocycles* **1978**, *9*, 271–274.
- [10] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467–4470.
- [11] a) R. F. W. Jackson, N. Wishart, A. Wood, K. James, M. J. Wythes, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3397–3404, zit. Lit. b) Für verwandte Cupratreagentien vgl. R. F. W. Jackson, N. Wishart, M. J. Wythes, *Synlett* **1993**, 219–220.
- [12] Übersichten über Aktivierungsmethoden: a) E. Erdik, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2203–2212; b) A. Fürstner, *Synthesis* **1988**, 571–590.
- [13] a) J. E. Baldwin, M. North, A. Flynn, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 637–642; b) C. Coutsogeorgopoulos, L. Zervas, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1885–1888.
- [14] Diphthamid ist bislang noch nicht in reiner Form isoliert worden. Für Vergleichszwecke ist Diphthrin das ähnlichste Material.
- [15] B. Riniker, B. Kamber, P. Sieber, *Helv. Chim. Acta* **1961**, *58*, 1086–1094.

## Struktur und elektrochemisches Verhalten von paramagnetischem $[\text{Ir}_{14}(\text{CO})_{27}]^-$ mit trigonal-bipyramidaler Anordnung der Metallatome\*\*

Von Roberto Della Pergola, Luigi Garlaschelli\*, Mario Manassero, Norberto Masciocchi\* und Piero Zanello\*

Gut untersuchte und strukturell charakterisierte vielkernige Cluster sind immer noch selten, da experimentelle Schwierigkeiten die Entwicklung dieses Forschungsgebiets hemmen. Die meisten Cluster entstehen in schlecht reproduzierbaren Reaktionen in sehr geringen Ausbeuten und können nur durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden. Es sind jedoch auch vielkernige Cluster bekannt, die mit vielen physikochemischen Messungen untersucht wurden und ungewöhnliche Eigenschaften aufweisen, die genauer erforscht werden sollten<sup>[1]</sup>. Zu diesen gehören  $[\text{Ir}_{12}(\text{CO})_{26}]^{2-}$ <sup>[2]</sup> und  $[\text{Ir}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ <sup>[3]</sup>, die durch Oxidation von  $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$  mit  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]^+$  über das intermediäre Addukt  $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}(\text{CuNCCH}_3)]^-$  gebildet werden<sup>[4]</sup>. Diese zwölfkernigen Cluster hatten bislang die höchste Zahl an Iridiumatomen im Clusterkern; uns gelang nun jedoch die Synthese des neuen Monoanions  $[\text{Ir}_{14}(\text{CO})_{27}]^-$   $1^-$  durch Oxidation von  $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$  mit Ferrocenium-Ionen. Mit

[\*] Prof. L. Garlaschelli, Dr. R. Della Pergola  
Dipartimento di Chimica Inorganica e Metallorganica  
via G. Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)  
Dr. N. Masciocchi, Prof. M. Manassero  
Istituto di Chimica Strutturistica Inorganica  
via G. Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)  
Prof. P. Zanello  
Dipartimento di Chimica dell' Università  
Pian dei Mantellini 44, I-53100 Siena (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell' Università e della Ricerca Scientifica (MURST) und vom Consiglio Italiano delle Ricerche (CNR) gefördert. Prof. Franca Morazzoni danken wir für die Aufnahme der ESR-Spektren.

diesem Reaktionstyp wurden bereits früher substituierte sechskernige Iridiumcluster hergestellt<sup>[5]</sup>. Sind keine koordinierenden Liganden bei der Reaktion vorhanden, so ist das Hauptprodukt das rote Isomer  $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}]^{1-}$ , aber auch andere Cluster werden gebildet, darunter  $[\text{Ir}_{14}(\text{CO})_{27}]^{1-}$ , das als  $[\text{N}(\text{PPH}_3)_2]^+$ -Salz isoliert werden kann. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[7]</sup> zeigt, daß  $1^-$  annähernd  $D_{3h}$ -symmetrisch ist. Das Metallatomerüst ist  $v_2$ -trigonal-bipyramidal<sup>[8]</sup>, wobei die Iridiumatome entlang der pseudo-dreizähligen Achse nach der Schichtabfolge ABCBA gestapelt sind (Abb. 1). Diese Anordnung von 14 Metallatomen wurde noch nie beobachtet, obwohl sie als Teil des  $[\text{Os}_{17}(\text{CO})_{36}]^{2-}$ -Gerüsts betrachtet werden kann<sup>[9]</sup>. Auch andere Clusterkerne mit stumpfen trigonalen  $v_2$ -Bipyramiden sind bekannt, beispielsweise  $[\text{Ir}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ <sup>[3]</sup> und  $[\text{H}_x\text{Ni}_{12}(\text{CO})_{21}]^{x-4}$  ( $x = 0, 1, 2$ )<sup>[10]</sup>.

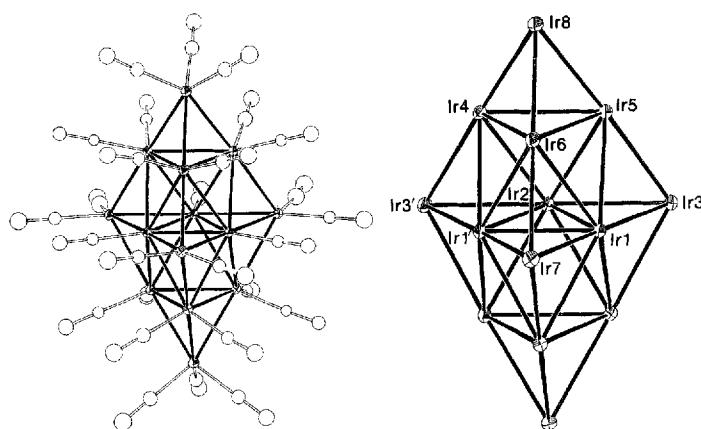


Abb. 1. Links: Struktur von  $[\text{Ir}_{14}(\text{CO})_{27}]^{1-}$  im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit). Rechts: Schematische Struktur des  $\text{Ir}_{14}$ -Clustergerüsts. Die gestrichenen Atome werden durch die (kristallographische) zweizählige Achse erzeugt, die durch die Ir2- und Ir7-Atome führt. Abstände [ $\text{\AA}$ ]: Ir1-Ir1' 2.643(2), Ir1-Ir2 2.646(2), Ir1-Ir3 2.692(1), Ir1-Ir4' 2.760(1), Ir1-Ir5 2.750(1), Ir1-Ir6 2.767(1), Ir1-Ir7 2.700(2), Ir2-Ir3 2.702(1), Ir2-Ir4 2.740(1), Ir2-Ir5 2.770(1), Ir3-Ir4' 2.735(1), Ir3-Ir5 2.724(1), Ir4-Ir5 2.763(1), Ir4-Ir6 2.767(1), Ir4-Ir8 2.764(1), Ir5-Ir6 2.758(1), Ir5-Ir8 2.676(1), Ir6-Ir7 2.742(1), Ir6-Ir8 2.681(1).

Das Metallgerüst von  $1^-$  ist nur wenig verzerrt: die 33 Ir-Abstände (Mittelwert 2.720 Å, Bereich 2.643–2.770 Å) können in vier Gruppen eingeteilt werden: 1) Abstände zwischen den Atomen der trigonalen Grundfläche (Ir1, Ir2, Ir3, Ir7, C-Schicht, Mittelwert 2.680 Å), 2) die zwischen den Atomen der B-Schicht (Ir4, Ir5, Ir6, Mittelwert 2.763 Å), 3) die zum apicalen Ir8-Atom (A-Schicht, Mittelwert 2.677 Å) und 4) die Abstände zwischen den Schichten (Mittelwert 2.751 Å).

Alle Carbonylliganden sind in  $1^-$  terminal gebunden, drei an den zwei apicalen Ir-Atomen, zwei an den drei Ir-Atomen der trigonalen Grundfläche und einer an jedem Ir-Atom, das in der Mitte der Polyederkanten positioniert ist. Damit ist die Metalloberfläche von den CO-Liganden dicht umgeben, d. h. abgeschirmt, wie es auch bei den  $v_2$ -tetraedrischen Osmiumcluster  $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ <sup>[11]</sup> und  $[\text{Os}_{17}(\text{CO})_{36}]^{2-}$  beobachtet wurde. Die mittleren Ir-C- und C-O-Abstände betragen 1.83 (Bereich 1.73–1.92) bzw. 1.17 Å (Bereich 1.10–1.22 Å) und die Ir-C-O-Winkel liegen im Bereich von 173(3) bis 180°.

Cluster  $1^-$  hat 181 Clustervalenzelektronen (CVE), die 91 besetzten Molekülorbitalen entsprechen. Diese Anzahl stimmt mit der  $6N + 7$ -Regel von Ciani und Sironi<sup>[12]</sup> überein, auch recht gut mit den Voraussagen von Teo et al.<sup>[8]</sup>; sie entspricht jedoch nicht dem Wert, der mit den Elektronenab-

zählgeln für polyedrische Verbindungen erhalten wird<sup>[13]</sup>, vermutlich weil es schwierig ist, den regelmäßigen  $v_2$ -Polyeder als Polyeder, das beim Verschmelzen zweier Oktaeder, dreier trigonalen Bipyramiden und zweier Tetraeder entsteht, zu beschreiben. Die Übereinstimmung der Elektronenzahl von  $1^-$  mit derjenigen, die für das bipyramidalen Grundgerüst von  $[\text{Os}_{17}(\text{CO})_{36}]^{2-}$  (176 CVE) berechnet wurde, ist jedoch noch schlechter.

ESR-Messungen belegten, daß  $1^-$  eine ungerade Elektronenzahl hat, so daß Elektronen aufgenommen und abgegeben werden sollten. Abbildung 2 zeigt, daß  $1^-$  in Dichlormethan tatsächlich oxidiert und reduziert wird, wobei beide Redoxvorgänge chemisch und elektrochemisch reversiblen Einelektronenübergängen gleichen ( $E^0(1/1^-) = +0.39$  V;  $\Delta E_p(0.05 \text{ Vs}^{-1}) = 65$  mV;  $E^0(1^-/1^{2-}) = 0.00$  V;  $\Delta E_p(0.05 \text{ Vs}^{-1}) = 64$  mV). Die leichte Erhöhung der Peakabstände von 60 mV bei  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$  auf 90 mV bei  $1.00 \text{ Vs}^{-1}$  in Dichlormethan (hoher Widerstand) bestätigt die elektrochemische Reversibilität der Redoxvorgänge. Dies bedeutet, daß das ursprüngliche Clustergerüst bei den Redoxreaktionen nicht nennenswert strukturell umgeordnet wird<sup>[14]</sup>.

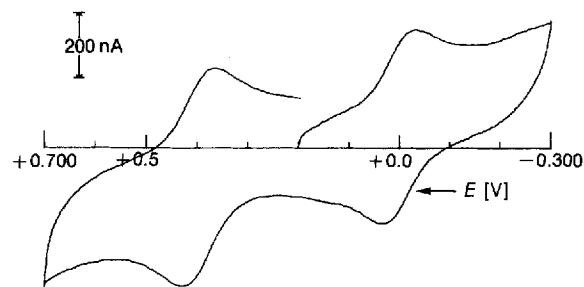


Abb. 2. Cyclovoltammogramm von  $[\text{N}(\text{PPH}_3)_2]\text{[Ir}_{14}(\text{CO})_{27}]$  ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Zusatz:  $[\text{NBu}_4]\text{[ClO}_4]$  ( $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ ), Platinarbeitselektrode, Scangeschwindigkeit  $0.05 \text{ Vs}^{-1}$ , Referenzelektrode  $\text{Ag/AgCl}$ .

## Experimentelles

$[\text{N}(\text{PPH}_3)_2]\text{[Ir}_6(\text{CO})_{15}]$  (0.19 g, 0.07 mmol) wurde unter schwachem Stickstoffstrom in 20 mL THF gelöst und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Festes  $[\text{C}_6\text{H}_5]\text{Fe}[\text{PF}_6]$  (0.05 g, 0.15 mmol) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch 2 h lang gerührt. Die braun-schwarze Lösung wurde im Vakuum zur Trockene eingeengt, das Ferrocen mit Hexan ( $2 \times 15$  mL) extrahiert, der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und filtriert. Das Filtrat wurde mit Cyclohexan überschichtet, und langsam entstanden eine große Menge farbloser Nadeln von  $[\text{N}(\text{PPH}_3)_2]\text{PF}_6$  sowie einige schwarze Kristalle. Diese schwarzen Kristalle wurden mit 2-Propanol, Toluol und  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen, wobei lediglich Kristalle eines unlöslichen Produktes erhalten wurden. Ausbeute: ca. 10 mg.  $\nu_{\text{CO}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2082s, 2068w, 2042vs, 2014m, 1994w. g-Faktor (polykristalline Probe bei 120 K): 2.37.

Das elektrochemische Verhalten von  $[\text{N}(\text{PPH}_3)_2]1$  wurde lediglich cyclovoltammetrisch untersucht, wobei nur eine geringe Substanzmenge (2.3 mg) zur Verfügung stand. Die Zahl der am Redoxprozeß beteiligten Elektronen wurde durch Vergleich mit der Reaktion einer äquimolaren Menge  $[\text{NEt}_4]\text{[Fe}_5\text{Ni}(\text{CO})_{14}]$ <sup>[15]</sup> annähernd bestimmt. Als elektrochemische Apparatur wurde das Analysegerät BAS 100A verwendet. Dieses ist mit einer MF-1065-Mikrozelle vverbunden, die eine  $\text{Ag/AgCl}$ -Referenzelektrode sowie eine Knopf- und eine Spiral-Platinelektrode als Arbeits- bzw. Hilfselektrode enthält. Unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen findet die Einelektronenoxidation von Ferrocen bei  $E^0 = +0.47$  V gegen  $\text{Ag/AgCl}$  statt.

Eingegangen am 15. Februar 1993 [Z 5871]

[1] G. Longoni, A. Ceriotti, M. Marchionna, G. Piro in *Surface Organometallic Chemistry: Molecular Approaches to Surface Catalysis*. (NATO ASI Ser. Ser. C, 1988, 231, 157–172; L. J. de Jongh, H. B. Brom, G. Longoni, J. M. van Ruitenberg, G. Schmid, H. H. A. Smit, M. P. J. Staveren, R. C. Thiel, *New J. Chem.* 1990, 14, 559–560, zit. Lit.  
[2] R. Della Pergola, F. Demartin, L. Garlaschelli, M. Manassero, S. Martiniengo, M. Sansoni, *Inorg. Chem.* 1987, 26, 3487–3491.  
[3] R. Della Pergola, F. Demartin, L. Garlaschelli, M. Manassero, S. Martiniengo, N. Masciocchi, P. Zanello, *Inorg. Chem.* 1993, 32, im Druck.

[4] R. Della Pergola, L. Garlaschelli, F. Demartin, M. Manassero, N. Masciocchi, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, 241–253.

[5] A. Cinquantini, P. Zanotto, R. Della Pergola, L. Garlaschelli, S. Martinengo, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *412*, 215–224; A. Ceriotti, R. Della Pergola, F. Demartin, L. Garlaschelli, M. Manassero, N. Masciocchi, *Organometallics* **1992**, *11*, 756–760.

[6] L. Garlaschelli, S. Martinengo, P. L. Bellon, F. Demartin, M. Manassero, M. Y. Chiang, C. Y. Wei, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *105*, 6664–6667.

[7] Kristalldaten für  $[\text{N}(\text{PhH}_2)_2\text{Ir}_{14}(\text{CO})_{27}]$ :  $C_{63}\text{H}_{30}\text{Ir}_{14}\text{NO}_{27}\text{P}_2$ , monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 16.541(4)$ ,  $b = 34.599(6)$ ,  $c = 14.640(12)$  Å,  $\beta = 91.62(4)^\circ$ ,  $M = 3985.6$  g mol $^{-1}$ ,  $V = 8375(10)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 3.161$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 6956$ , Mo $K\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 221$  cm $^{-1}$ . Von insgesamt 7359 Reflexen (korrigiert bezüglich Absorption und Intensitätsverlust durch Zerfall des Kristalls) wurden 3945 ( $I > 3\sigma(I)$ ) im Bereich  $6 < 2\theta < 50^\circ$  beobachtet.  $R = 0.037$ ,  $R_w = 0.036$ . Die Struktur wurde durch eine Kombination von Direkten Methoden und Differenz-Fourier-Techniken gelöst und mit voller Matrix mit dem Kleinsten-Fehlerquadrat-Verfahren verfeinert. Alle Iridium- und Phosphoratome wurden anisotrop, die Carbonylliganden danach isotrop verfeinert. Zwei halbbesetzte Kationenlagen wurden ebenfalls verfeinert (ihre Phenylringe, die als starre Körper betrachtet wurden, besetzen dieselben Hohlräume zwischen den großen Anionen). Die Packung der Moleküle im Kristall zeigt klar, daß beide Orientierungen des Kations dieselbe van-der-Waals-Oberflächen haben. Die Verfeinerung der Struktur in den nicht-zentrosymmetrischen  $C_2$ - oder  $Cc$ -Gruppen führte zu keinem geordneten Modell. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[8] B. K. Teo, N. J. A. Sloane, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4545–4558.

[9] E. Charalambous, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 688–690.

[10] R. W. Broack, L. F. Dahl, G. Longoni, P. Chini, *Adv. Chem. Ser.* **1978**, *167*, 93.

[11] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2099–2107.

[12] G. Ciani, A. Sironi, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *197*, 233–248.

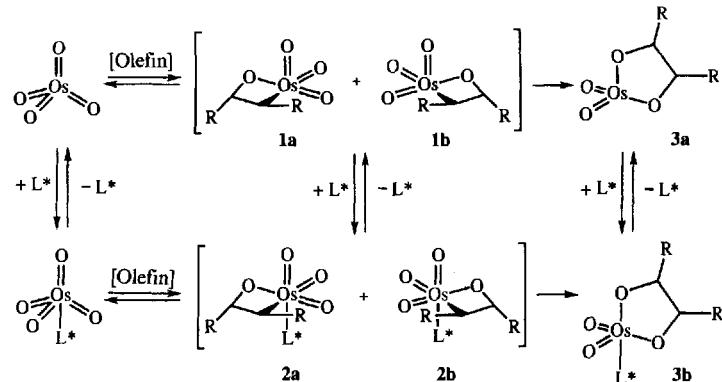
[13] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311.

[14] P. Zanotto in *Molecular Electrochemistry of Inorganic, Bioinorganic and Organometallic Compounds (NATO ASI Ser. Ser. C)* **1993**, *385*, 229–245.

[15] R. Hourihane, T. R. Spalding, G. Ferguson, T. Deeney, P. Zanotto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 43–46.

deckte, bemerkenswerte Beschleunigung der Osmolylierung durch Zusatz von Liganden ermöglichte es uns, eine asymmetrische Variante dieser Reaktion zu entwickeln<sup>[2]</sup>.

Diese asymmetrische *cis*-Dihydroxylierung von Olefinen wurde in den letzten Jahren intensiv erforscht<sup>[3]</sup>, doch der Reaktionsmechanismus ist bislang noch nicht verstanden, was die Entwicklung eines nützlichen Modells zur Vorhersage des Chiralitätstransfers bei diesen Reaktionen erheblich behindert. Zwei Mechanismen sind vorgeschlagen worden: ein konzertierter [3 + 2]<sup>[4]</sup> und ein schrittweiser [2 + 2]-Reaktionsverlauf<sup>[5]</sup>. Bei letzterem Mechanismus wird das Olefin zunächst an das Osmiumatom gebunden, und dieses Intermediat lagert schnell und reversibel zur Oxaosmetan-Zwischenstufe **1** um. Durch Bindungsumlagerung entsteht dann der fünfgliedrige cyclische Komplex **3** (Schema 2). Die Koordinierung eines Aminliganden  $L^*$  liefert den Os<sup>VIII</sup>-Komplex **2**, der im Vergleich zu **1** leichter zum Glycolat **3** umlagert, womit der beschleunigende Effekt durch Zusatz eines Liganden erklärt wird<sup>[6]</sup>.



Schema 2. Vorgeschlagener [2 + 2]-Mechanismus für die Dihydroxylierung von Alkenen [5].  $L^*$  steht für einen chiralen Alkaloidliganden.

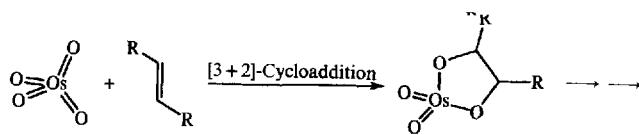
## Temperatureffekte bei der asymmetrischen Dihydroxylierung: Hinweise auf einen schrittweisen Mechanismus\*\*

Von Thomas Göbel und K. Barry Sharpless\*

Mehr als fünfzig Jahre sind seit den bahnbrechenden Arbeiten von Rudolf Criegee zur Oxidation von Olefinen mit Osmiumtetroxid vergangen. Es ist hervorzuheben, daß er schon damals sämtliche wesentlichen Aspekte dieser Reaktion erkannte<sup>[1]</sup>. Der von Criegee vorgeschlagene konzertierte Mechanismus (Schema 1) ist heute noch der gültige „Lehrbuch-Mechanismus“ der Reaktion zwischen  $\text{OsO}_4$  oder  $\text{MnO}_4^-$  und Olefinen. Die ebenfalls von Criegee ent-

berichten hier über den Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Enantioselektivität der asymmetrischen Dihydroxylierung. Die Ergebnisse zeigen, daß die Reaktion über mindestens zwei Paare diastereomerer Übergangszustände verläuft, was mit einem konzertierten Mechanismus nicht in Einklang steht.

Die Dihydroxylierung der Olefine **4–6** wurde mit stöchiometrischen Mengen Osmiumtetroxid in Gegenwart eines

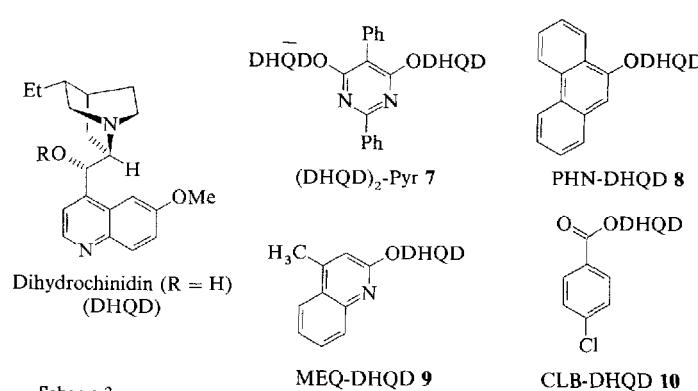


Schema 1. Vorgeschlagener [3 + 2]-Cycloadditions-Mechanismus für die Dihydroxylierung von Alkenen [1]. Der Heterocyclus dimerisiert oder addiert einen zusätzlichen Liganden.

[\*] Prof. Dr. K. B. Sharpless, Dr. T. Göbel

Department of Chemistry, The Scripps Research Institute  
10666 N. Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)  
Telefax: Int. +619/554-6406

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health und der National Science Foundation gefördert. T. G. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.



Schema 3.