

ca. 5% liegt. Das *E/Z*-Verhältnis kann durch Variation des Verhältnisses von Nitromethan zu Substrat gesteuert werden. Ebenso bemerkenswert ist auch die (*R*)-Konfiguration des (*Z*)-Produktes. Wir nehmen an, daß die (*E,S*)-Produkte auf dem einleitend angesprochenen, die (*Z*)-Produkte aber auf einem bisher unbekannten Reaktionsweg entstehen, der zur (*Z,R*)-Konfiguration für **3a,b** führt^[7].

Für Substrate mit R = Ph konnte die Enantioselektivität sowohl der Mono- (**3c**) als auch der Disubstitutionsprodukte (**4c**) präzis bestimmt werden (Tabelle 2). Es fällt auf, daß die Disubstitutionsprodukte stets mit höherer Enantiomerenreinheit entstanden als die Monosubstitutionsprodukte. Mit dem Liganden **1c** wurde sogar ein Wert deutlich oberhalb 99.9% ee erreicht. Dies wird verständlich, wenn man annimmt, daß die Selektivität der Substitutionsreaktion vom Nucleophil unabhängig ist. So werden im ersten Schritt **3c** und *ent*-**3c** im Verhältnis ca. 100:1 gebildet. Im Folgeschritt wird mit etwa gleicher Selektivität und konfigurativ analog aus **3c** bevorzugt **4c** gebildet, aber aus *ent*-**3c** eines der Diastereomeren von *meso*-**4c**, wodurch der relative Anteil von *ent*-**4c** klein bleibt und das Verhältnis **4c**:*ent*-**4c** einen Wert von etwa 10000:1 erreicht^[8].

Bei Einsatz von Liganden mit inverser Konfiguration, **1** und *ent*-**1**, für die Mono- und die Bisallylierung sollten die *meso*-Verbindungen *meso*-**4** bevorzugt gebildet werden. Diese lassen sich tatsächlich gezielt aufbauen, allerdings nur als Gemische von pseudoasymmetrischen Diastereomeren, die unter den Reaktionsbedingungen wegen Epimerisierung des die NO₂-Gruppe tragenden stereogenen Zentrums im Gleichgewicht stehen^[9]. So erhält man bei der Reaktion von Nitromethan mit dem Carbonat **2c** unter Katalyse mit dem Pd-Komplex des Liganden **1c** zunächst (+)-**3c**, dessen Weiterreaktion mit **2c** unter Katalyse mit dem Pd-Komplex des Liganden *ent*-**1b** ein 1:1-Gemisch der Diastereomere *meso*-**4c** in 98% Ausbeute ergibt.

Diese Ergebnisse belegen, daß Nitronate unter geeigneten Bedingungen günstige Nucleophile für katalysierte allylische Substitutionen sind. Von besonderem allgemeinem Interesse ist der neue Reaktionskanal. Zur Klärung des Mechanismus werden derzeit weitere Untersuchungen durchgeführt.

Experimentelles

3a: Bei ca. 25°C wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß 25.9 mg Pd₂dba₃ · CHCl₃ [10] (50 µmol bezogen auf Pd), 27.5 mg **1d** (60 µmol) und 12 mL abs. THF zu einer dunkelroten Lösung zusammengefügt. Nach 20 min gab man zu der nun gelborangen Lösung 721 mg **2a** (5.0 mmol) und 6.1 g (0.1 mol) Nitromethan. Nach 4 Tagen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Ether aufgenommen. Die Lösung wurde mit NH₄Cl- und NaCl-Lösung gewaschen, die organische Phase eingedampft und der Rückstand chromatographiert (50 g Kieselgel, *n*-Hexan:Ethylacetat = 20:1); Ausbeute: 85%; (*E*)-**3a**:(*Z*)-**3a** = 74:26; GC: Chrompack-CP-Chirasil-DEX-CB, 75°C, *t*_R[*(E*)-**3a**] = 17.4 min, *t*_R[*(Z*)-**3a**] = 17.2/21.3 min.

3b: Carbonat **2b** [172 mg (1.0 mmol)] wurde analog zu **2a** mit 12.8 mg Pd₂dba₃ · CHCl₃ (25 µmol bezogen auf Pd), 14.0 mg **1d** und 305 mg Nitromethan (5.0 mmol) in 5 mL abs. THF umgesetzt; Ausbeute an **3b**: 96%; (*E*)-**3b**:(*Z*)-**3b** = 59:41; GC: Macherey-Nagel-FS-Lipodex-E, 90°C, *t*_R[*(E*)-**3b**] = 18.8/19.3 min, *t*_R[*(Z*)-**3b**] = 20.6/21.0 min.

3c: Carbonat **2c** [536 mg (2.0 mmol)] wurde analog zu **2a** mit 15.0 mg Pd₂dba₃ · CHCl₃ (30 µmol bezogen auf Pd), 22.5 mg **1a** (60 µmol) und 12.2 g Nitromethan (0.2 mol) in 10 mL abs. THF umgesetzt. Nach 16 h erhielt man 449 mg **3c** (89%) mit einer Enantiomerenreinheit von 96.7% ee (HPLC, Daicel-Chiralcel-OD-H, Hexan:*i*PrOH = 4:1).

4c: Carbonat **2c** (2.0 mmol) wurde analog zu **2a** mit 15.0 mg Pd₂dba₃ · CHCl₃ (30 µmol bezogen auf Pd), 22.5 mg **1a** (60 µmol) und 61.0 mg Nitromethan (1.0 mmol) in 10 mL abs. THF umgesetzt (Reaktionszeit 1 Tag); Ausbeute an **4c**: 94%. Die Enantiomerenreinheit von **4c** wurde zu >99.9% ee ermittelt (HPLC, Daicel-Chiralcel-OD-H, Hexan:*i*PrOH = 250:1), wobei eine präzise Bestimmung des unterschüssigen Enantiomers mittels Eichlösungen erfolgte.

Eingegangen am 23. Juni,
veränderte Fassung am 5. September 1995 [Z 8125]

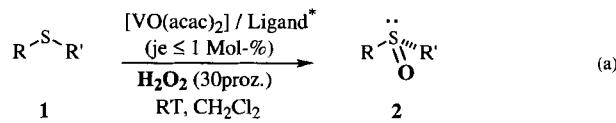
Stichworte: Asymmetrische Synthesen · Katalyse · Nitroverbindungen · Palladiumverbindungen · Substitutionen

- [1] T. Hayashi in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, Weinheim, 1993, S. 325–365.
- [2] J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1769–1772; P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 614–615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 566–568; G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3149–3150.
- [3] J. Sprinz, M. Kiefer, G. Helmchen, M. Reggelin, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1523–1526.
- [4] P. Aleksandrowicz, H. Piotrowska, W. Sas, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 1321–1327; P. A. Wade, S. D. Morrow, S. A. Hardinger, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 365–367; J. E. Bäckvall, S. E. Byström, J. E. Nyström, *ibid.* **1992**, *57*, 1588–1591; D. R. Deardorff, M. J. Shulman, J. E. Sheppeck, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6625–6628; M. R. Peel, D. D. Sternbach, M. R. Johnson, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4990–4993; B. M. Trost, L. Li, S. D. Guile, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8745–8747.
- [5] J. P. Genet, S. Grisoni, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *36*, 4543–4546.
- [6] P. von Matt, O. Loiseleur, G. Koch, A. Pfaltz, C. Lefèvre, T. Feucht, G. Helmchen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 573.
- [7] Die absolute Konfiguration der Monosubstitutionsprodukte wurde für die Verbindung (*E*)-**3a** durch Reduktion (H₂/Raney-Ni, MeOH) zu dem bekannten (+)-*(R*)-2-Methylpentylamin bestimmt (P. A. Levene, R. E. Marker, *J. Biol. Chem.* **1932**, *98*, 1–7). (*Z*)- und (*E*)-Isomere sind durch lichtinduzierte (*Z*)→(*E*)-Isomerisierung (Ph₂S > 300 nm, Benzol) korreliert.
- [8] Andere Beispiele der doppelten asymmetrischen Induktion: S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1.
- [9] Wegen dieser leichten Epimerisierung dürfte die Diastereoselektivität der allylischen Alkylierung von Nitroverbindungen RCH₂NO₂ gering sein.
- [10] dba = Dibenzylidenaceton (1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on).

Asymmetrische Sulfid-Oxidation mit Vanadium-Katalysatoren und H₂O₂**

Carsten Bolm* und Frank Bienewald

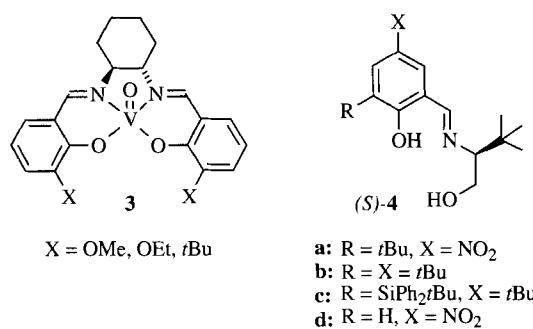
Bei der Bewertung einer asymmetrischen katalytischen Reaktion werden Kriterien, die für deren praktische Anwendung im größeren Maßstab von Bedeutung sind, oft nicht berücksichtigt^[1]. Im Mittelpunkt des Interesses steht dann lediglich die Höhe der Enantioselektivität und nicht die Praktikabilität der Umsetzung oder die katalytische Effizienz gemessen an der Wechselzahl pro Zeiteinheit. Nur wenige enantioselektive katalytische Reaktionen genügen offenbar den Ansprüchen der Anwender und werden in der Synthese – nicht nur von den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, in der diese Reaktionen entwickelt wurden, – eingesetzt^[2]. Wir berichten hier über eine asymmetrische Sulfid-Oxidation^[3], die unter einfachsten Reaktionsbedingungen (bei Raumtemperatur (RT), ohne Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit) mit H₂O₂ als preiswertem, sicherem Oxidationsmittel und einem leicht zugänglichen chiralen Vanadium-Katalysator (≤ 1 Mol-%) zu optisch aktiven Sulfoxiden (mit bis zu 85% ee) führt [Gl. (a)].



[*] Prof. Dr. C. Bolm, Dipl.-Chem. F. Bienewald
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/288917
E-mail: Bolm@Ps1515.chemie.uni-marburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm: Sauerstofftransfer/Peroxidchemie, Graduierten-Kolleg) gefördert. Wir danken der BASFAG für ein Doktorandenstipendium (F. B.) und der Degussa AG für Chemikalienspenden.

Bereits 1986 beschrieben Fujita und Mitarbeiter enantioselektive Oxidationen von Arylalkylsulfiden mit chiralen Vanadiumkomplexen. Mit 10 Mol-% des Vanadium/Salen-Katalysators **3** und Cumolhydroperoxid als Sauerstoffspender wurden *ee*-Werte von bis zu 40 % erreicht^[4–6]. Die Enantioselektivitäten waren damit zwar niedriger als die, die mit dem von Kagan et al. zur Sulfid-Oxidation eingeführten modifizierten Sharpless-Reagens (Tartrat, [Ti(O*i*Pr)₄], H₂O, organisches Hydroperoxid)^[7] erzielt werden konnten, die Menge an benötigtem Überträger der chiralen Information (Metall und Ligand) war allerdings bei der vanadiumkatalysierten Reaktion vorteilhaft kleiner.



Wir haben nun gefunden, daß In-situ-Katalysatoren aus [VO(acac)₂] (acac = Acetylacetonat) und Liganden vom Typ **4**^[8, 9] Sulfide mit Wasserstoffperoxid rasch und effizient zu optisch aktiven Sulfoxiden oxidieren (*ee*_{max} = 85%). Diese katalytische Reaktion ist in vielerlei Hinsicht bemerkenswert: 1) Wäßriges H₂O₂ (30proz., 1.1 Äquiv.) ist das wirksamste Oxidationsmittel. In anderen beschriebenen vanadiumkatalysierten Reaktionen wird *tert*-Butylhydroperoxid als Sauerstoffspender eingesetzt, und Wasser wirkt oft sogar inhibierend. 2) Die Reaktionsbedingungen sind außergewöhnlich einfach. Die Oxidation kann in offenen Gefäßen durchgeführt werden: Luftsauerstoff und Wasser stören offenbar nicht. 3) Das Katalysatorsystem ist sehr aktiv. Selbst 0.01 Mol-% des Komplexes katalysieren noch die asymmetrische Sulfoxidbildung. Mit 1 Mol-% Katalysator ist die Reaktion so schnell und heftig, daß das Oxidationsmittel langsam zugegeben werden muß, da sonst unter Temperaturerhöhung das Sulfon gebildet wird. 4) Mit den sehr einfachen bekannten, aus Salicylaldehyden und Aminoalkoholen leicht zugänglichen Liganden wurden recht hohe *ee*-Werte erzielt (Tabelle 1). 5) Die Reaktion ist *ligandenbeschleunigt*^[10]. Die En-

Tabelle 1. Katalytische enantioselektive Oxidation von Sulfiden mit H₂O₂ und 1 Mol-% [VO(acac)₂] sowie 1.5 Mol-% Ligand.

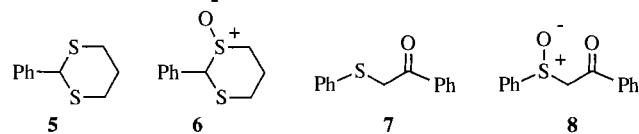
Nr.	Ligand	Sulfid	Sulfoxid	Ausb. [%]	<i>ee</i> [%]	Konfig. [a]
1	4a	Ph-S-Me	2a	94	70	(S)(–)
2	4b	Ph-S-Me	2a	73	59	(S)(–)
3	4c	Ph-S-Me	2a	54	56	(S)(–)
4	4d	Ph-S-Me	2a	88	50	(S)(–)
5	4a	Ph-S- <i>i</i> Pr	2b	64	62	(S)(–)
6	4a	Ph-S- <i>n</i> C ₁₀ H ₂₁	2c	77	53	(S)(–)[b]
7	4a	pNO ₂ C ₆ H ₄ -S-Me	2d	55	63	(S)(–)[b]
8	4a	<i>t</i> Bu-S-CH ₂ Ph	2e	91	65	(–)[b]
9	4a	5	6	77	76	(–)[b]
10	4b	5	6	84	85	(–)[b]
11	4b	7	8	65	57	(–)[b]

[a] Die *ee*-Werte wurden durch HPLC an chiraler Phase, die absoluten Konfigurationen über Drehwerte (**2a** in EtOH; **2b**, **6** in CHCl₃; **2c–e**, **8** in Aceton) und Vergleich mit Literaturdaten erhalten. [b] Die absolute Konfiguration der Produkte wurde nicht eindeutig bestimmt und leitet sich im Einzelfall aus Analogieschlüssen ab.

tioselektivität wird durch *achirale* Vanadium-Spezies (z. B. überschüssiges [VO(acac)₂]) nicht (oder nur geringfügig) erniedrigt. Für eine gute asymmetrische Induktion bei der Sulfoxidbildung ist somit ein Ligand/Vanadium-Verhältnis von 1:1 ausreichend.

Der Einfluß der Struktur des Liganden auf die absolute Konfiguration des Produktes und die Höhe der Enantioselektivität wurde anhand der Oxidation von Methylphenylsulfid **1a** eingehend untersucht (Tabelle 1). Im wesentlichen werden beide Faktoren durch sterische Effekte des Iminoalkohol-Substituenten sowie durch stereoelektronische Einflüsse der Arylsubstituenten des Liganden bestimmt. Mit von *tert*-Leucinol abgeleiteten Liganden wurden die höchsten Enantioselektivitäten erreicht. Das (S)-Enantiomer gibt dabei das (S)-konfigurierte Produkt im Überschuß. Ein sterisch anspruchsvoller Substituent, wie *tert*-Butyl, an C-6 des Arens wirkt sich in der Regel positiv auf die Enantioselektivität aus. Liganden mit großen Silylsubstituenten oder H an dieser Position (**4c** bzw. **4d**) geben das Sulfoxid mit niedrigeren *ee*-Werten. Eine signifikante Verbesserung der Enantioselektivität wird mit *p*-Nitro-substituierten Liganden erreicht.

Mit dem chiralen Vanadium/H₂O₂-Katalysatorsystem lassen sich hinsichtlich ihrer Struktur sehr unterschiedliche Sulfide enantioselektiv oxidieren (Tabelle 1). Arylalkylsulfide geben dabei die entsprechenden Sulfoxide mit 53–70% *ee*. Das beste Ergebnis wurde bei der Umsetzung des Thioacetals **5** erzielt: Mit dem Ligand **4b** entsteht ausschließlich das *trans*-Sulfoxid **6** mit 85% *ee*. In diesem Fall war der Katalysator mit dem Nitro-substituierten Ligand **4a** weniger enantioselektiv (77% Ausbeute, 76% *ee*). Auch Alkylbenzyl- und funktionalisierte Sulfide (Einträge 8 und 11) lassen sich in optisch aktive Sulfoxide überführen.



Mit den hier beschriebenen Vanadiumkomplexen als Katalysator wird nur wenig Sulfon gebildet^[11]. Der dadurch zum Ausdruck kommende Reaktivitätsunterschied zwischen dem Sulfid **1** und dem Sulfoxid **2** läßt darauf schließen, daß der *ee*-Wert von **2** nicht die Folge einer Selektivitätserhöhung durch kinetische Racematspaltung des chiralen Sulfoxids^[12], sondern das direkte Ergebnis der enantioselektiven Oxidation ist^[13]. Bestätigt wird diese Aussage durch die Tatsache, daß sich der Enantiomerenüberschuß von **2a** während der Reaktion nicht wesentlich änderte.

Eine Chiralitätsverstärkung^[14] wurde nicht festgestellt, woraus wir schließen, daß der Katalysator im konfigurationsbestimmenden Schritt nur einen Liganden aufweist. ⁵¹V-NMR-spektroskopische Untersuchungen von Mischungen aus [VO(acac)₂], Ligand und H₂O₂ ergaben, daß mehrere höheroxidierte Vanadium-Spezies gebildet werden. Den daraus folgenden Erwartungen entsprechend, können auch Vanadium(v)-haltige Verbindungen wie VOCl₃ oder V₂O₅ als Katalysatorvorstufen eingesetzt werden^[15]. Beim Versuch, Vanadium durch Niob zu ersetzen, entstand bei der Oxidation von Methylphenylsulfid (1 Mol-% NbCl₅/4b, 1.1 Äquiv. H₂O₂, Raumtemperatur, 20 h) das entsprechende Sulfoxid **2a** in 86% Ausbeute mit nur 7% *ee*.

Durch weitere Untersuchungen soll die Substrat- und Reaktionspalette^[16] erweitert und die Frage geklärt werden, welche Vanadiumspezies^[17, 18] für die Enantioselektivität und das Reaktionsverhalten entscheidend sind.

Experimentelles

In einem Reagensglas werden 2.6 mg (0.01 mmol) $[VO(acac)_3]$ und 0.015 mmol des Liganden in Dichlormethan (2 mL) gelöst und bei Raumtemperatur 5 min gerührt. Anschließend gibt man nacheinander das Sulfid (1 mmol) sowie tropfenweise 30proz. H_2O_2 (1.1 mmol) hinzu und röhrt 16 h bei Raumtemperatur (ca. 200 U min⁻¹). Nach dem Abtrennen der wäßrigen Phase wird das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und das Rohprodukt chromatographisch an Kieselgel sowie, falls nötig, durch Kugelrohrdestillation im Hochvakuum gereinigt. Die Enantiomerenüberschüsse wurden durch HPLC an chiraler Phase bestimmt (Daicel-UV-Detektor (254 nm), Fließgeschwindigkeit 0.5 mL min⁻¹). Retentionszeiten [min]: (R)-2a: 21.4, (S)-2a: 26.5 (Chiralcel OD, Hexan/2-Propanol 9/1); (R)-2b: 20.6, (S)-2b: 24.7 (Chiralcel OD-H, Hexan/2-Propanol 96/4); (+)-2c (Aceton): 13.5, (-)-2c: 16.1 (Chiralcel OD-H, Hexan/2-Propanol 9/1); (+)-2d (Aceton): 38.8, (-)-2d: 44.9 (Chiralcel OJ, Hexan/2-Propanol 7/3); (-)-2e (Aceton): 22.6, (+)-2e: 31.4 (Chiralcel OD, Hexan/2-Propanol 9/1); (-)-6 ($CHCl_3$): 15.0, (+)-6: 34.5 (Chiralcel OD, Hexan/2-Propanol 7/3); (+)-8 (Aceton): 38.6, (-)-8: 55.6 (Chiralcel OJ, Hexan/2-Propanol 9/1).

Eingegangen am 24. Juli 1995 [Z 8252]

Stichworte: Asymmetrische Synthesen · Katalyse · Oxidationen · Sulfoxide · Vanadiumverbindungen

- [1] Asymmetrische Katalyse aus industrieller Sicht: a) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York, 1992; b) *Chirality in Industry* (Hrsg.: A. M. Collins, G. N. Sheldrake, J. Crosby), Wiley, Chichester, 1992; c) S. Kotha, *Tetrahedron* 1994, 50, 3639–3662; d) *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, Weinheim, 1993.
- [2] Als positive Beispiele für metallkatalysierte asymmetrische Oxidationen seien hervorgehoben: a) R. A. Johnson, K. B. Sharpless in Lit. [1d], S. 227–272; b) H. C. Kolb, M. S. van Nieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* 1994, 94, 2483–2547; c) E. N. Jacobsen in Lit. [1d], S. 159–202.
- [3] Für exzellente Übersichten: a) H. B. Kagan in Lit. [1d], S. 203–226; b) H. B. Kagan, F. Rebère, *Synlett* 1990, 643–650.
- [4] a) K. Nakajima, K. Kojima, T. Aoyama, J. Fujita, *Chem. Lett.* 1986, 1483–1486; b) K. Nakajima, K. Kojima, M. Kojima, T. Aoyama, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1990, 63, 2620–2630.
- [5] Andere chirale Metall-Schiff-Base-Katalysatoren für die asymmetrische Schwefeloxidation: a) [Ti]: C. Sasaki, K. Nakajima, M. Kojima, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1991, 64, 1318–1324; b) [Ti]: S. Colonna, A. Manfredi, M. Spadoni, L. Casella, M. Gullotti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 1987, 71–73; c) [Ti]: A. Colombo, G. Marturano, A. Pasini, *Gazz. Chim. Ital.* 1986, 116, 35–40; d) [Mn]: M. Palucki, P. Hansson, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* 1993, 33, 7111–7114; e) [Mn]: K. Noda, N. Hosoay, R. Irie, Y. Yamashita, T. Katsuki, *Tetrahedron* 1994, 50, 9609–9618.
- [6] Die Ergebnisse von Studien zum Mechanismus deuten darauf hin, daß die katalytische Reaktion über Komplexe mit Vanadium in höheren Oxidationsstufen verläuft [4]. Siehe auch: R. Curi, F. Di Furia, R. Testi, G. Modena, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* 1974, 752–757.
- [7] a) P. Pitcher, E. Duñach, M. N. Deshmukh, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 8188–8193; b) S.-H. Zhao, O. Samuel, H. B. Kagan, *Tetrahedron* 1987, 43, 5135–5144; c) H. B. Kagan, E. Duñach, C. Nemecek, P. Pitcher, O. Samuel, S.-H. Zhao, *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 1911–1916; d) S.-H. Zhao, O. Samuel, H. B. Kagan, *Org. Synth.* 1989, 68, 49–54; e) F. Di Furia, G. Modena, R. Seraglia, *Synthesis* 1984, 325–326.
- [8] Zur Verwendung dieser Liganden in anderen metallkatalysierten Reaktionen siehe: a) [Cu]: T. Aratani, *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 1839–1844; b) [Ti]: M. Hayashi, Y. Miyamoto, T. Inoue, N. Oguni, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 1515–1522; c) [Ti]: M. Hayashi, T. Inoue, Y. Miyamoto, N. Oguni, *Tetrahedron* 1994, 50, 4384–4398.
- [9] Vanadium-Katalysatoren mit hinsichtlich der Struktur ähnlichen *N*-Salicylidene-Aminosäure-Liganden liefern racemische Sulfoxide [5b] oder Produkte mit niedrigen ee-Werten (4–14% ee); K. Nakajima, M. Kojima, K. Toriumi, K. Saito, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1989, 62, 760–767.
- [10] D. J. Berrisford, C. Bolm, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1159–1171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1059–1070.
- [11] Auch mit 3 wurde das Sulfon gebildet [4]. Für das $[VO(acac)_3]/tert\text{-}Butylhydroperoxid$ -Katalysatorsystem wurde ein Verhältnis der $SBu_2:OSBu_2$ -Oxidation von 100:1.7 bestimmt [6].
- [12] Dieses Verhalten kann genutzt werden, um Sulfoxide mit hohen ee-Werten zu erhalten: a) N. Komatsu, M. Hashizume, T. Sugita, S. Uemura, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 4529–4533; b) *ibid.* 1993, 58, 7624–7626.
- [13] Der Reaktivitätsunterschied zwischen Sulfid und Sulfoxid lässt auch auf den elektronischen Charakter des Oxygenierungsreagens schließen; W. Adam, W. Haas, B. B. Lohray, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 6202–6208.
- [14] a) R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem.* 1991, 103, 34–55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 49–59; b) D. Guillaneux, S.-H. Zhao, O. Samuel, D.

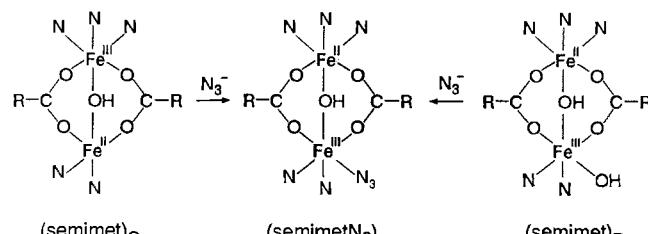
Rainford, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 9430–9439; c) C. Bolm in *Advanced Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: G. R. Stephenson), Blackie, Glasgow, im Druck.

- [15] Augenscheinlich ist die Komplexbildungsreaktion von V_2O_5 mit den Liganden unter diesen Reaktionsbedingungen sehr langsam.
- [16] Eine asymmetrische Vanadium(IV)-katalysierte Cycloaddition: A. Togni, G. Rist, G. Rihs, A. Schweiger, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 1908–1915.
- [17] Übersichtsartikel zum Ligandendesign bei Oxidationskatalysatoren: T. J. Collins, *Acc. Chem. Res.* 1994, 27, 279–285.
- [18] Peroxo-Vanadium-Komplexe: A. Butler, M. J. Clague, G. E. Meister, *Chem. Rev.* 1994, 94, 625–638.

Der erste $\mu(OH)$ -verbrückte Modellkomplex für die gemischtvalente $Fe^{II}Fe^{III}$ -Form des Hämerythrins**

Ursula Bossek, Helga Hummel, Thomas Weyhermüller, Eckhard Bill und Karl Wieghardt*

Für die eisenhaltigen Metalloproteine Hämerythrin, Ribonucleotid-Reduktase, violette saure Phosphatase und Methan-Monooxygenase ist jeweils mindestens eine gemischtvalente $Fe^{II}Fe^{III}$ -Form bekannt^[1]. Die Elektronenstrukturen der aktiven Dimettallzentren wurden anhand ihrer spektroskopischen Eigenschaften (UV-VIS, ESR- und zum Teil Mößbauer-Spektren) gut charakterisiert. Vom Hämerythrin sind drei derartige Formen, die sich durch die Koordination an den beiden Eisenzentren unterscheiden (Schema 1), beschrieben^[2]. Durch



Schema 1. Drei gemischtvalente Formen des Semimethämerythrins (semimet).

ENDOR- und ESEEM-Studien (ENDOR = Electron Nuclear Double Resonance, ESEEM = Electron Spin Echo Envelope Modulation) an den gemischtvalenten Formen des Hämerythrin und der Methan-Monooxygenase wurde kürzlich die Existenz einer OH-Brücke zwischen den $Fe^{II}Fe^{III}$ -Ionen bewiesen^[3].

Obwohl es für die vollständig reduzierten Fe^{II} - und oxidierten Fe^{III} -Formen dieser aktiven Dimettallzentren gute Modellverbindungen gibt^[2], ist ein gemischtvalenter $Fe^{II}Fe^{III}$ -Komplex mit OH-Verbrückung bisher nicht beschrieben worden. Gut bekannt sind dagegen $Fe^{II}Fe^{III}$ -Komplexe mit einer Phenoxybrücke^[4]. In diesen redoxstabilen Komplexen sind die Valenzen häufig lokalisiert (selbst bei 300 K); das High-spin- Fe^{II} (d⁶)-Ion ist dabei mit dem High-spin- Fe^{III} (d⁵)-Ion intramolekular, schwach antiferromagnetisch gekoppelt, so daß ein ESR-aktiver $S_t = 1/2$ -Grundzustand resultiert. Ein wahrscheinlich μ -Oxo-ver-

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, U. Bossek, Dipl.-Chem. H. Hummel, Dr. T. Weyhermüller, Dr. E. Bill
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/3063952

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.