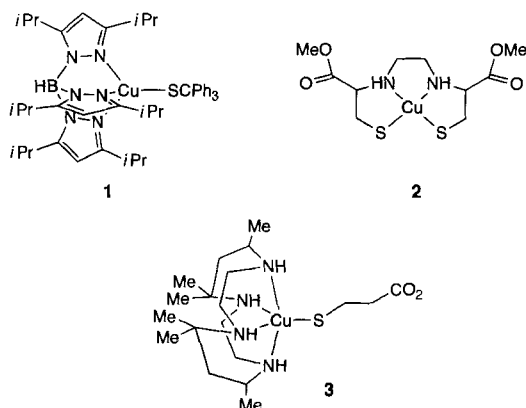


Der erste stabile Kupfer(III)-Komplex mit aliphatischen Thiolaten als Liganden: struktureller und spektroskopischer Nachweis von Cu^{II}- und Cu^{III}-Ionen in Komplexen mit quadratisch-planaren CuN₂S₂-Koordinations-sphären**

Jan Hanss und Hans-Jörg Krüger*

Professor Erwin Weiss zum 70. Geburtstag gewidmet

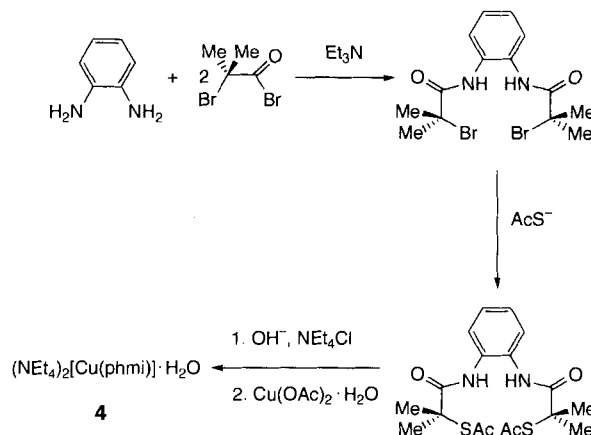
Das große Interesse an Kupfer(II)-Komplexen, die Thiolate als Liganden enthalten, wurde größtenteils dadurch ausgelöst, daß derartige Komplexe in den einkernigen Kupfer(II)-Zentren der Elektronentransferproteine Plastocyanin und Azurin sowie in dem zweikernigen Cu₂-Zentrum der Cytochrom-c-Oxidase vorkommen^[1]. Die Synthese geeigneter Modellkomplexe mit niedrigen Molekulmassen wird jedoch meistens durch die intrinsische Neigung der Kupfer(II)-Thiolatkomplexe vereitelt, eine Selbstreduktion der Cu^{II}-Ionen durch die koordinierten Thiolate einzugehen, wodurch Disulfide gebildet werden^[1a,e]. Daher bietet die Herstellung solcher Komplexe immer noch eine Herausforderung an synthetisch arbeitende Chemiker. Die meisten der wenigen Kupferthiolate, die genügend stabil sind, um auch strukturell charakterisiert werden zu können, enthalten anionische Schwefelzentren, die an sp²-hybridisierte Kohlenstoffatome gebunden sind^[2,3]. Die Versuche zur Synthese einkerniger Komplexe, die aliphatische Thiolate enthalten, sind in den meisten Fällen erfolglos. Diejenigen Komplexe, die sich in situ herstellen lassen, sind derartig kurzlebig, daß jede detailliertere Untersuchung verhindert wird. In nur drei Fällen konnten die Strukturen von Komplexen mit aliphatischen Thiolaten bestimmt werden^[1e,3-5]. Die Kupfer(II)-Ionen in diesen Komplexen haben tetraedrische (1)^[1e,3], quadratisch-planare (2)^[4] oder trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrien (3)^[5]. Hier be-



richten wir über Synthese, spektroskopische Charakterisierung und Strukturanalyse stabiler einkerniger Komplexe, in denen quadratisch-planare Cu^{II}- und Cu^{III}-Ionen an aliphatische Thiolate gebunden sind.

Ähnlich wie Kupfer(II)-thiolate neigen auch oxidierte Nickel(II)-thiolate zur Bildung von Disulfiden aus den koordinierten Thiolaten^[6]. Die Koexistenz von Nickel(III)-Ionen und coordi-

nieren Thiolaten wurde mit Liganden erreicht, die zusätzlich zu den anionischen Thiolat-Schwefeldonoratomen auch noch Stickstoffdonoratome deprotonierter Amide aufwiesen^[7]. Diese Strategie wurde auch in früheren Arbeiten von Sugiura et al.^[8] verfolgt, die Peptide mit SH-Gruppen verwendeten, um Kupfer(II)-Ionen zu koordinieren. Die Koordination der Thiolate wurde in diesen Komplexen hauptsächlich anhand der ESR- und Elektronenanregungsspektren der Kupfer(II)-Komplexe und der NMR-Spektren der Kupfer(I)-Komplexe abgeleitet; in keinem Fall liegt jedoch ein strukturanalytischer Beweis vor. Wir synthetisierten nun nach Schema 1 den roten Kupfer(II)-Komplex 4 aus dem Bis-S-acetyl-Derivat des Liganden N,N'-1,2-Phenylbis(2-mercapto-2-methylpropionamid) (H₄phmi).



Schema 1.

Die Strukturbestimmung von 4^[9] ergab, daß das Kupferion von je zwei Thiolat-S- und deprotonierten Amid-N-Atomen koordiniert ist. Einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Legende der Abbildung 2 enthalten. Alle Nicht-Wasserstoffatome außer den vier Methylenkohlenstoffatomen befinden sich in einer Ebene (maximale Abweichung: $\pm 0.129 \text{ \AA}$). Der Durchschnittswert der Cu-N-Bindungslängen von $1.963 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ist eher am höheren Ende des Wertebereichs der Abstände angesiedelt, die man üblicherweise zwischen einem quadratisch-planaren Kupfer(II)-Ion und einem Stickstoffatom eines deprotonierten Amids in einem acyclischen Liganden beobachtet^[10]. Die mittlere Cu-S-Bindungslänge von $2.241 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ähnelt der im quadratisch-planaren Komplex 2^[4].

Der sichtbare Bereich des Elektronenanregungsspektrums von 4 besteht aus einer Bande bei 489 nm ($\epsilon_M = 538 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mit einer Schulter bei 580 nm ($\epsilon_M \approx 110 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Beide Absorptionen stammen voraussichtlich von d-d-Übergängen; die Bandenlagen und -intensitäten deuten darauf hin, daß die quadratisch-planare Geometrie am Kupfer(II)-Ion in Lösung beibehalten wird. Das ESR-Spektrum von 4 in Acetonitril-Toluollösung (1:4) zeigt ein Signal bei $g_{\text{iso}} = 2.060$ (Abb. 1). Für die Hyperfein- und Superhyperfeinkopplungskonstanten zum Kupferion ($I = 1.5$) $A_{\text{iso}}^{\text{Cu}}$ und zu den beiden Stickstoffatomen ($I = 1$) $A_{\text{iso}}^{\text{N}}$ wurden die Werte 88.5×10^{-4} bzw. $12.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Eine eingefrorene Ethanollösung von 4 ergab ein Pulverspektrum, das aus einem fast axialen Signal mit einem besonders stark ausgeprägten Kopplungsmuster besteht. Eine Simulation^[11] des ziemlich komplizierten Spektrums lieferte als beste Anpassung die g-Werte $g_z = 2.119$, $g_y = 2.035$ und $g_x = 2.028$ und die Kopplungskonstanten $A_z^{\text{Cu}} = 195 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_y^{\text{Cu}} = 35.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_x^{\text{Cu}} = 36.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_z^{\text{N}} = 12.3 \times 10^{-4}$

[*] Dr. H.-J. Krüger, J. Hanss
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg
Telefax: Int. + 40/4123-2893

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

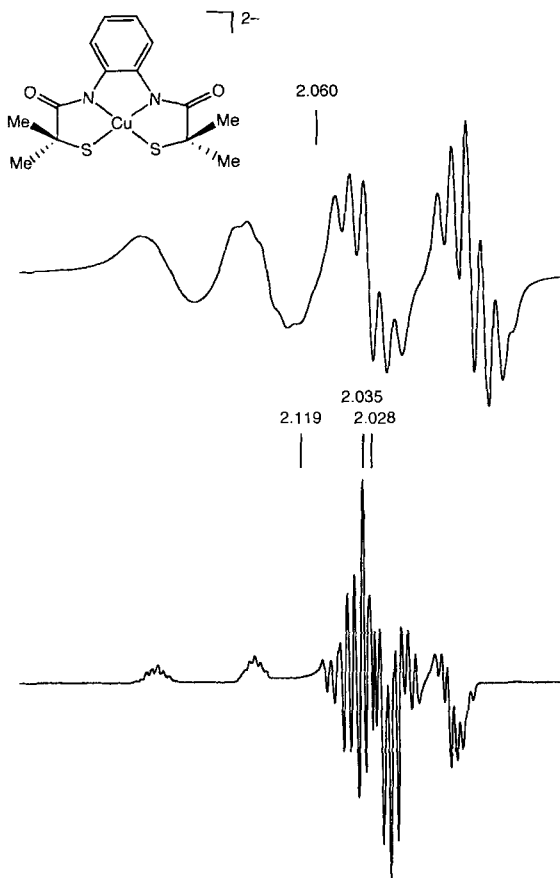


Abb. 1. X-Band-ESR-Spektren von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cu}(\text{phmi})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ **4** in Acetonitril/Toluol (v/v = 1:4) bei Raumtemperatur (oben) und als gefrorenes Glas in Ethanol bei 140 K (unten).

cm^{-1} , $A_N^v = 15.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ und $A_N^s = 12.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Die ESR-Spektren beweisen eindeutig, daß in **4** ein Kupfer(II)-Ion und nicht ein an ein Ligandenradikal koordiniertes Kupfer(I)-Ion vorliegt; sie zeigen ferner, daß sich das ungepaarte Elektron im d_{xy} -Orbital^[12] des Metallions aufhält.

Im Cyclovoltammogramm des äußerst sauerstoffempfindlichen Komplexes **4** wird bei -1.16 V (bezogen auf das Potential des Ferrocen/Ferrocenium(Fc/Fc^+)-Redoxpaares) eine Oxidation beobachtet, deren Strom-Spannungs-Kurve annähernd alle Merkmale einer elektrochemisch reversiblen Elektronentransferreaktion aufweist. Die coulometrische Oxidation bei -0.96 V gegenüber dem Fc/Fc^+ -Redoxpotential zeigt, daß ein Elektron bei der Redoxreaktion übertragen wird; durch Rückreduktion werden 99% der ursprünglich eingesetzten Kupfer(II)-Verbindung zurückgewonnen. Eine reversible Reduktion von **4** ist nicht zu beobachten.

Die oxidierte Spezies wurde elektrolytisch aus der Kupfer(II)-Verbindung hergestellt und als grünlich-gelbes $(\text{PPh}_3)_2[\text{Cu}(\text{phmi})]$ **5** isoliert. Die Kristallstrukturanalyse von **5** (Abb. 2)^[9] ergab, daß das Kupferion quadratisch-planar koordiniert ist. Erwähnenswert ist die Abnahme der Cu-N- und Cu-S-Bindungslängen von 1.963 bzw. 2.241 Å in **4** auf 1.864 \pm 0.001 bzw. 2.148 \pm 0.003 Å in **5**. Die C-C- und C-N-Bindungslängen der Phenylendiamideinheit in **5** gleichen innerhalb des 3 σ -Kriteriums denen in **4**. Diese Befunde verdeutlichen zweifellos, daß die Oxidation am Metallion und nicht am Liganden erfolgt. Ferner zeigen sie, daß das Elektron aus dem stark-antibindenden d_{xy} -Orbital entfernt worden ist^[12], wodurch die Cu-N- und Cu-S-Bindungen gestärkt werden. Die Cu-N-Bindungslängen sind ein wenig länger als diejenigen, die man in anderen Kupfer-

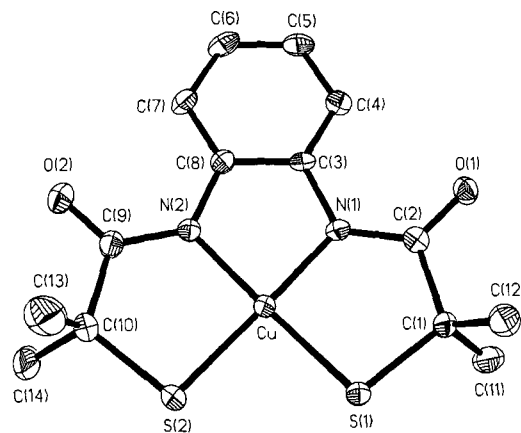


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der Struktur des $[\text{Cu}(\text{phmi})]^-$ -Ions (thermische Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit der verwendeten Numerierung. Das Komplexanion $[\text{Cu}(\text{phmi})]^{2-}$ hat die gleiche Konnektivität und Koordinationsgeometrie. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im $[\text{Cu}(\text{phmi})]^-$ -Ion [im $[\text{Cu}(\text{phmi})]^{2-}$ -Ion]: Cu-S(1) 2.145(1) [2.2381(8)], Cu-S(2) 2.150(1) [2.243(1)], Cu-N(1) 1.863(3) [1.963(2)], Cu-N(2) 1.864(3) [1.962(2)], N(1)-C(2) 1.357(4) [1.329(3)], N(1)-C(3) 1.430(4) [1.425(3)], N(2)-C(9) 1.359(4) [1.332(3)], N(2)-C(8) 1.427(4) [1.419(3)], O(1)-C(2) 1.238(4) [1.252(4)], O(2)-C(9) 1.232(4) [1.247(3)], C(3)-C(4) 1.397(4) [1.400(4)], C(3)-C(8) 1.419(4) [1.424(4)], C(4)-C(5) 1.393(4) [1.396(4)], C(5)-C(6) 1.391(5) [1.381(4)], C(6)-C(7) 1.398(5) [1.399(4)], C(7)-C(8) 1.396(4) [1.400(4)], S(1)-Cu-S(2) 92.11(4) [100.27(3)], S(1)-Cu-N(1) 90.36(8) [87.68(7)], S(1)-Cu-N(2) 176.24(8) [171.40(7)], S(2)-Cu-N(1) 174.93(8) [172.05(6)], S(2)-Cu-N(2) 90.24(8) [88.09(7)], N(1)-Cu-N(2) 87.52(11) [83.97(9)].

(iii)-Komplexen mit deprotonierten Amiden als Liganden vorfindet^[13]. Des weiteren ändern sich die gemittelten C-N- und C-O-Bindungslängen der Amidfunktionen von 1.331 ± 0.002 bzw. 1.250 ± 0.003 Å in **4** zu 1.358 ± 0.001 bzw. 1.235 ± 0.003 Å in **5**^[14]. Dieses wird dahingehend gedeutet, daß aufgrund der höheren positiven Ladung des Metallions in **5** der partielle Doppelbindungscharakter der Amidfunktion reduziert wird, um so die negative Ladung am Stickstoffatom zu erhöhen. Als Folge der kürzeren Metall-Donoratom-Abstände kann der acyclische Ligand das Metallion besser umschließen, was sich auch in dem kleineren S-Cu-S-Winkel und dem kürzeren S-S-Abstand widerspiegelt. Trotz der deutlichen Abnahme des Abstandes zwischen den beiden Schwefelatomen von 3.439 Å in **4** auf 3.092 Å in **5** besteht keinerlei bindende Wechselwirkung zwischen den Schwefelatomen.

Wie es für ein quadratisch-planar koordiniertes Metallion mit einer d⁸-Elektronenkonfiguration erwartet wird, ist **5** diamagnetisch. Ein Vergleich des NMR-Spektrums des Komplexes **5** in deuteriertem Acetonitril [δ = 8.44 (dd, 2H), 6.75 (dd, 2H), 1.46 (s, 12H)] mit dem des entsprechenden Nickel(II)-Komplexes [Ni(phmi)₂]²⁻ [δ = 8.64 (dd, 2H), 6.46 (dd, 2H), 1.23 (s, 12H)]^[15] und dem des Cu^{III}-Komplexes mit dem zu phmi⁴⁻-alkoholatanalogen Liganden [δ = 7.85 (dd, 2H), 6.75 (dd, 2H), 1.23 (s, 12H)]^[13b] liefert ein weiteres Indiz dafür, daß der Ligand nicht an der Redoxreaktion beteiligt ist.

Alle strukturellen und spektroskopischen Befunde unterstützen somit die Beschreibung der Metallionen als Cu^{II} in **4** und als Cu^{III} in **5**. Der Ligand selbst ist redoxinaktiv. Das Oxidationspotential von **4** ist unseres Wissens das niedrigste, das je für ein authentisches Cu^{III}/Cu^{II}-Redoxpaar gemessen wurde. Ähnlich wie bei der Ni^{III}/Ni^{II}-Koordinationschemie^[7a] führt der Austausch der Thiolate in **4** durch Alkoholate zu einer Anhebung des Redoxpotentials um 290 mV^[13b]. Da die Art der Ligandendonorzusammensetzung in phmi⁴⁻ auch in der Natur in Form cysteinhaltiger Peptidliganden denkbar ist, zeigen unsere Resultate, daß das Vorkommen von Cu^{III} in natürlichen Systemen entgegen einer kürzlich veröffentlichten Ansicht^[11], daß

beim Kupfer „die Oxidationsstufe III wegen des generell sehr hohen Redoxpotentials von $\text{Cu}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ biologisch nicht relevant“ sei, nicht ausgeschlossen werden kann.

Unsere Untersuchung liefert überzeugende Beweise dafür, daß hohe Oxidationsstufen des Kupfers in Gegenwart aliphatischer Thiolate existent sein können. Zum ersten Male ist ein Kupfer(III)-Ion in einer Ligandensphäre, die zum Teil aus Thiolatgruppen besteht, strukturell charakterisiert worden. Während für den Komplex $[\text{Cu}(\text{tdt})_2]^{-16}$ der Oxidationszustand des Metallions unklar ist und dieser Komplex besser als Kupfer(II)-Ionen-stabilisiertes Ligandenradikal beschrieben wird^[16], sind die Oxidationszustände der Kupferionen in den Komplexen **4** und **5** zweifelsfrei bestimmt. Man muß jedoch berücksichtigen, daß die Stabilisierung sowohl des Cu^{II} - als auch insbesondere des Cu^{III} -Zentrums nur deswegen gelungen ist, weil hier anionische, im hohen Maße polarisierbare Stickstoffdonoratome im Komplex vorhanden sind. Der Einsatz deprotonierter Amide stabilisiert bekanntermaßen hohe Oxidationsstufen des Kupfers^[13, 17]. Nur weil diese Stickstoffdonoren in der Lage sind, die elektropositiven Kupferionen in **4** und **5** mit genügend Elektronendichte zu versehen, erfolgt keine Selbstreduktion der Metallionen durch die koordinierten Thiolatgruppen.

Experimentelles

4: Unter strengem Ausschluß von Sauerstoff wurden N,N' -1,2-Phenylbis(S-acetyl-2-mercapto-2-methylpropionamid) (200 mg, 0.5 mmol), KOH (140 mg, 2.5 mmol) und NET_4Cl (166 mg, 1.0 mmol) in absolutem Ethanol (40 mL) 0.5 h gerührt, bevor zu dieser Lösung eine Suspension von $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.8 mg, 0.5 mmol) in absolutem Ethanol (50 mL) hinzugefügt wurde. Nachdem die Reaktionsmischung kurze Zeit unter Rückfluß erhitzt wurde, wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde mit Acetonitril (30 mL) behandelt und die entstandene rote Lösung filtriert. Durch eine langsame Diffusion von Ether in die Acetonitrillösung wurden rote Kristalle erhalten, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden, wobei der Komplex das Kristallwasser verliert. Die Ausbeute an analysenreinem Produkt betrug 209 mg (66%). Elementaranalyse von $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{CuN}_4\text{O}_2\text{S}_2$: ber. C, 56.97; H, 8.92; N, 8.86, gef. C, 57.10; H, 8.98; N, 8.76. Absorptionsspektrum (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon_{\text{M}}) = 580$ (sh, 110), 489 (538), 340 (sh, 3800), 310 (sh, 11000), 294 (23800), 285 (sh, 20900), 255 (sh, 23500) 247 (24100) und 230 (25800) nm. – Die Synthese von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}(\text{phmi})]$ erfolgte in ähnlicher Weise unter Verwendung von PPh_4Cl .

5: In einer Glovebox wurde eine Lösung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}(\text{phmi})]$ (286.8 mg, 273 mmol) in Acetonitril (10 mL), das 0.05 M PPh_4Cl als Leitsalz enthält, bei -0.96 V gegenüber dem Fc/Fc^+ -Redoxpotential oxidiert. Die Elektrolyse wurde an einer Platinnetzelektrode mit Hilfe eines PAR-Model-273A-Potentiostats/Galvanostats durchgeführt, der durch das PAR-Model-270-Research-Electrochemistry-Programm gesteuert wurde. Nachdem die Oxidation vollendet war, wurde das Leitsalz PPh_4Cl durch Diffusion von Ether in die resultierende Lösung gefällt. Eindampfen der filtrierten Lösung zur Trockene ergab einen grünlich-gelben Feststoff, der unter Luft in Aceton (10 mL) erneut gelöst wurde. Durch Diffusion von Ether in diese Lösung wurde analysenreines Produkt in der Form grünlich-gelber Kristalle (164.9 mg, 85% Ausbeute) erhalten. Elementaranalyse von $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{CuN}_2\text{O}_2\text{PS}_2$: ber. C, 64.16; H, 5.10; N, 3.94, gef. C, 64.13; H, 5.04; N, 3.90. Absorptionsspektrum (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon_{\text{M}}) = 711$ (218), 417 (6130), 295 (sh, 18900), 277 (32900), 245 (23000), 220 (22300) nm.

Eingegangen am 5. März 1996 [Z 8895]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

Stichworte: Kupferverbindungen · Thiolatkomplexe

- Sinn, *ibid.* **1983**, 22, 1225; f) O. Anderson, J. Becher, H. Frydendahl, L. F. Taylor, H. Toftlund, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 699; g) M. Gullotti, L. Casella, A. Pintar, E. Suardi, P. Zanello, S. Mangani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1979.
- [3] N. Kitajima, K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9232.
- [4] P. K. Bharadwaj, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1351.
- [5] E. John, P. K. Bharadwaj, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3065.
- [6] H.-J. Krüger, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1148.
- [7] a) H.-J. Krüger, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3645; b) H.-J. Krüger, G. Peng, R. H. Holm, *ibid.* **1991**, 30, 734.
- [8] a) Y. Sugiura, Y. Hirayama, H. Tanaka, K. Ishizu, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5577; b) Y. Sugiura, Y. Hirayama, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 679; c) *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1581; d) Y. Sugiura, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2177.
- [9] Kristallographische Daten von **4**: orthorhombische Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 10.788(2)$, $b = 14.993(3)$, $c = 21.324(10)$ Å, $V = 3449(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.253$ g cm⁻³; $T = 153$ K; 5115 unabhängige Reflexe (4516 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$), $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.89$ cm⁻¹; 375 Variablen; $R = 0.0348$ ($F_0 > 4\sigma(F_0)$). – Kristallographische Daten von **5**: monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 14.225(2)$, $b = 11.399(2)$, $c = 21.109(7)$ Å, $\beta = 98.94(2)^\circ$, $V = 3381(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.397$ g cm⁻³; $T = 153$ K; 5983 unabhängige Reflexe (4230 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$), $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.54$ cm⁻¹; 418 Variablen; $R = 0.0410$ ($F_0 > 4\sigma(F_0)$). – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-405708 (**4**) und CSD-405709 (**5**) angefordert werden.
- [10] Die Cu-N(Amidato)-Bindungslängen in einkernigen quadratisch-planaren Komplexen liegen zwischen 1.867 und 1.996 Å (Mittelwert bei 1.923 Å): Cambridge Structural Database 5.10, Oktober 1995.
- [11] Program „EPR“ 1.0, F. Neese, Diplomarbeit, Universität Konstanz, 1993.
- [12] Das Koordinatensystem ist derartig gelegt, daß die z-Achse senkrecht zur CuN_2S_2 -Ebene steht und die x-Achse den S-M-S-Winkel halbiert.
- [13] a) L. L. Diaddario, W. R. Robinson, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1021; b) F. C. Anson, T. J. Collins, T. G. Richmond, B. D. Santarsiero, J. E. Toth, B. G. R. Treco, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2974.
- [14] Ähnliche Bindungslängen wurden auch bei anderen Komplexen mit zwei- und dreiwertigen Metallionen beobachtet [15], allerdings ohne Wassermolekül im Kristallgitter. Daher können H-Brückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen des Wassers und der Amidfunktion als maßgebliche Ursache für die C-O-Bindungsverlängerung ausgeschlossen werden.
- [15] J. Hanss, H.-J. Krüger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] $\text{tdt} = 3,4$ -Toluoldithiolat(2-); D. T. Sawyer, G. S. Srivatsa, M. E. Bodini, W. P. Schaefer, R. M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 936.
- [17] M. R. McDonald, W. M. Scheper, H. D. Lee, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 229, zit. Lit.

Osmiumkatalysierte asymmetrische Amino-hydroxylierung: kleinere Substituenten am Stickstoffatom erleichtern die Reaktion**

Joachim Rudolph, Peter C. Sennhenn, Cornelis P. Vlaar und K. Barry Sharpless*

Professor Henri B. Kagan gewidmet

Die β -Hydroxyamino-Einheit ist eine Schlüsselstruktur in zahlreichen biologisch wichtigen Molekülen. Es läßt sich nur schwer ein effektiverer Zugang zu dieser Funktionseinheit vor-

[*] Prof. Dr. K. B. Sharpless, Dr. J. Rudolph, Dr. P. C. Sennhenn, Dr. C. P. Vlaar
Department of Chemistry, The Scripps Research Institute
10550 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)
Telefax: Int. + 619/784-7562
E-mail: sharples@scripps.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 28384), der National Science Foundation und der W. M. Keck Foundation gefördert. J. R. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für ein NATO-Postdoc-Stipendium, P. C. S. der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und C. P. V. der Netherlands Organization for Scientific Research (NWO) für ein Postdoc-Stipendium. H.-T. Chang sei für viele hilfreiche Diskussionen gedankt.