

- [11] a) H. H. Karsch, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 1027–1030; b) H. Heiss, P. Hofmann (BASF AG), DE 4134772 A, **1992**.
- [12] S. M. Hansen, M. Metz, F. Rominger, P. Hofmann, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 557–566.
- [13] a) Metathese-aktive kationische Ru^{II} -Allenylidenkomplexe $[\text{Ru}=\text{C}=\text{CR}_2(\text{L})(\text{Cl})(\text{aren})]\text{PF}_6$ wurden kürzlich beschrieben: A. Fürstner, M. Picquet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.* **1998**, 1315–1316; b) für ROMP-aktive kationische Carbinkomplexe siehe: W. Stüer, J. Wolf, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3603–3605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3421–3423.
- [14] T. E. Wilhelm, T. R. Belderrain, S. N. Brown, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1997**, 16, 3867–3869.
- [15] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- [16] F. Toda, M. Higashi, K. Akagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, 42, 567–569. Die Reaktionsbedingungen wurden geringfügig verändert: Die Reaktionstemperatur wurde auf -15°C erhöht und die Reaktionszeit auf 20 h verlängert.
- [17] a) Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Einengen einer gesättigten Lösung von **2d** in CH_2Cl_2 erhalten. Kristalldimensionen $0.28 \times 0.24 \times 0.23 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pca2_1$, $Z=4$, $a=21.5872(2)$, $b=8.2840(1)$, $c=14.4771(2) \text{ \AA}$, $V=2588.92(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}}=1.366 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}}=51.2^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$, 0.3° - ω -Scans mit CCD-Flächendetektor, $T=200 \text{ K}$, 18290 gemessene Reflexe, 4498 unabhängig, 4328 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), Intensitäten wurden unter Berücksichtigung der Lorentz- und Polarisierungseffekte ermittelt, die Absorptionskorrektur wurde basierend auf der Laue-Symmetrie des reziproken Raumes mit dem Programm SADABS durchgeführt, $\mu=0.94 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\text{min}}=0.78$, $T_{\text{max}}=0.84$, die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden, Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen F^2 (SHELXTL-PLUS (5.10)), 257 Parameter verfeinert; Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme von H1 und H2, die isotrop verfeinert wurden, an geometrisch berechneten Positionen berücksichtigt; abschließende R -Werte: $R(F)=0.017$, $wR(F^2)=0.042$ für beobachtete Reflexe, Restelektronendichte -0.32 bis 0.29 e \AA^{-3} .^[17c] b) Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung (CH_2Cl_2) von **4a** erhalten. Kristalldimensionen $0.36 \times 0.28 \times 0.17 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z=2$, $a=15.2553(1)$, $b=15.2411(2)$, $c=17.2867(1) \text{ \AA}$, $V=3672.97(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}}=1.497 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}}=51.1^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$, 0.3° - ω -Scans mit CCD-Flächendetektor, $T=200 \text{ K}$, 26585 gemessene Reflexe, 6343 unabhängig, 5444 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), Intensitäten wurden unter Berücksichtigung der Lorentz- und Polarisierungseffekte ermittelt, die Absorptionskorrektur wurde, basierend auf der Laue-Symmetrie des reziproken Raumes, mit dem Programm SADABS durchgeführt, $\mu=0.98 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\text{min}}=0.77$, $T_{\text{max}}=0.91$, die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden, Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen F^2 (SHELXTL-PLUS (5.10)), 396 Parameter verfeinert, 24 geometrische Einschränkungen (fehlgeordnetes Lösungsmittel); Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme von H1 und H2, die isotrop verfeinert wurden, an geometrisch berechneten Positionen berücksichtigt; abschließende R -Werte $R(F)=0.041$, $wR(F^2)=0.110$ für beobachtete Reflexe, Restelektronendichte -0.82 bis 1.34 e \AA^{-3} .^[17c] c) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-112064 (**2d**) und CCDC-112065 (**4a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [18] Die ^1H -NMR-Spektren bei hohen Temperaturen wurden in einem verschraubbaren Hochdruck-NMR-Röhrchen unter 10 bar Argon gemessen.
- [19] a) In einem Handschuhkasten wird **4a** (1.6 mg, 1.25 μmol) in CD_2Cl_2 (2.5 mL) gelöst. Von dieser Lösung werden sofort 50 μL (0.025 μmol **4a**) in ein NMR-Röhrchen überführt und mit CD_2Cl_2 (0.45 mL) verdünnt. Nach Zugabe von entgastem Cycloocten (81.4 μL , 625 μmol ; >99.5 % (GC); Fluka) wird das NMR-Röhrchen verschlossen und geschüttelt. Die NMR-Spektren werden bei 23°C mit einem Bruker-DRX-500-Spektrometer bei 500 MHz gemessen. b) Die Polymerisation von Cycloocten mit **1a** (0.05 μmol ; Strem Chemicals Inc.) als Katalysator wurde unter identischen Bedingungen durchgeführt.
- [20] Die Produktverteilung wurde durch GC-MS-Analyse bestimmt.
- [21] a) C. Hinderling, C. A. Adlhart, P. Chen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2831–2835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2685–2689; b) O. M. Aagaard, R. J. Meier, F. Buda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7174–7182.
- [22] M. T. Youinou, J. Kress, J. Fischer, A. Agüero, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1488–1493.

Ein neues In-vitro-Modell der Lignin-Biosynthese

Francesco De Angelis,* Rosario Nicoletti, Nicoletta Spreti und Franca Veri

Noch immer gibt es viele offene Fragen bezüglich der Struktur und der komplexen Biosynthese von Lignin.^[1–3] Die am weitesten akzeptierten Theorien stammen aus den frühen sechziger Jahren, als Freudenberg et al. Dehydrogenierungen als grundlegende Reaktionen des Polymerisationsvorgangs vorschlugen, denen zufolge *p*-Hydroxymethylalkohole die primären Vorstufen und Bausteine aller Lignine sind.^[4, 5] Zahlreiche Untersuchungen der Strukturen von natürlichen und synthetischen Ligninen sowie Modellverbindungen etablierten dann das Bild einer sehr komplexen, dreidimensionalen Polymerstruktur, der die bei anderen biologischen Makromolekülen vorkommenden geordneten, sich wiederholenden Baueinheiten fehlen.^[1, 5–11] Diesen Studien zufolge wird die Ligninproduktion durch die enzymatische Bildung resonanzstabilisierter Phenoxylradikale eingeleitet, wohingegen die Polymerisation als nichtenzymatischer Prozeß angesehen wird, der statistisch verläuft und radikalische sowie ionische Zwischenstufen einschließt. Wir beschreiben hier, wie in vitro unter homogenen Bedingungen, die prinzipiell der natürlichen Mikroumgebung ähnlich sind,^[12, 13] ein synthetisches Lignin gebildet wird. Der Beginn der Polymerisation scheint dabei eine Folge abwechselnder radikalischer und ionischer Schritte zu sein, die zu Oligolignolen mit regelmäßiger Struktur führen.

Die Polymerisation der monomeren Vorstufe durch statistische Kupplungsreaktionen kann in vivo nicht untersucht werden. Viele Theorien zur Struktur und Biosynthese von Lignin beruhen auf In-vitro-Experimenten zur Polymerisation von Coniferylalkohol **1** (Abbildung 1),^[5, 7, 14] der häufigsten natürlichen Ligninvorstufe, und der anschließenden Isolierung und Strukturaufklärung des dabei gebildeten Polymers. Die Reaktion ist im allgemeinen leicht durchführbar,^[15] indem über einen Zeitraum von mehreren Stunden eine

[*] Prof. Dr. F. De Angelis, Dr. N. Spreti, Dr. F. Veri
Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali
Università dell'Aquila
Via Vetoio, Coppito, I-67100 L'Aquila (Italien)
Fax: (+390)862-433753
E-mail: deangelis@aquila.infn.it
Prof. Dr. R. Nicoletti
Dipartimento di Chimica, Università „La Sapienza“
Roma (Italien)

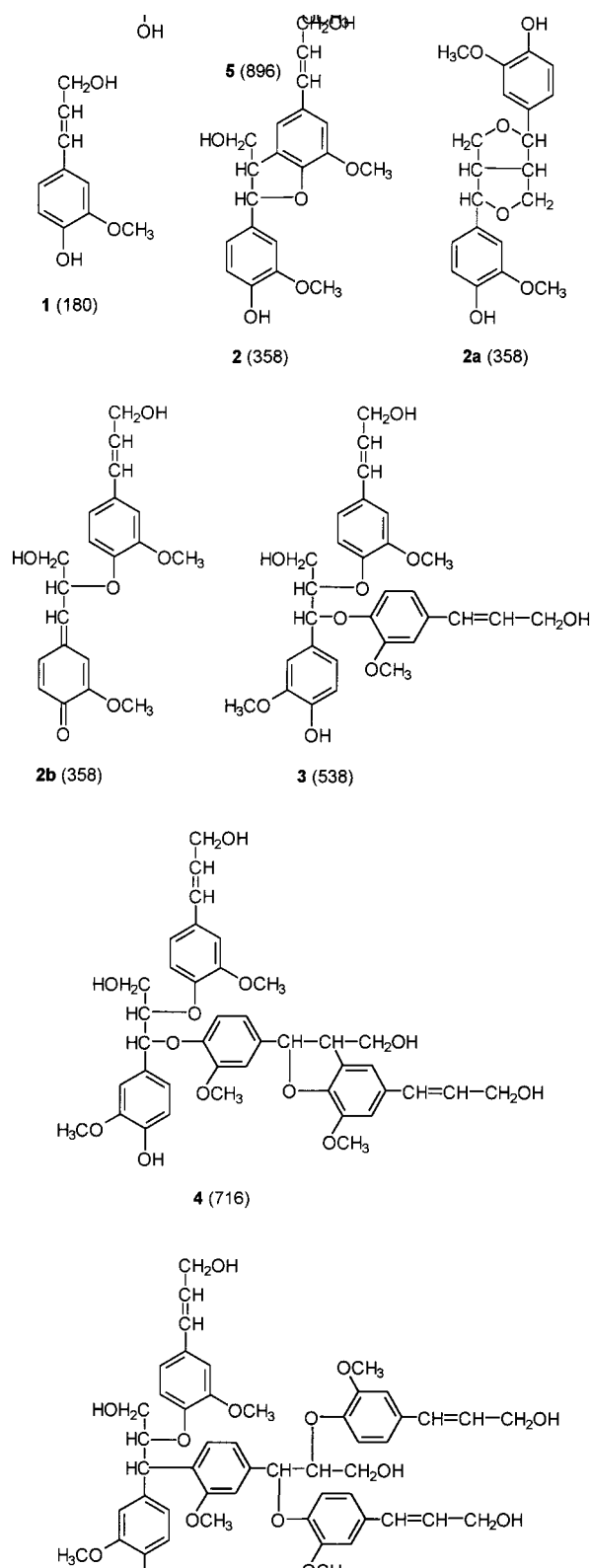


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Oligolignole (die relativen Molekülmassen sind in Klammern angegeben).

hochverdünnte Lösung der Vorstufe^[16] mit einer gepufferten H_2O_2 -Lösung in Gegenwart von Meerrettich-Peroxidase^[17] langsam gemischt wird; letztere dient zur Initiation der

Polymerisation. Auch die Zugabe einer geringen Menge einer polaren, wasserlöslichen Verbindung wie Guajacylglycerin, das mit Coniferylalkohol **1** copolymerisieren kann, wird empfohlen, um das wachsende Polymer so lange wie möglich in Lösung zu halten. Dieses synthetische Lignin, das als dehydrogeniertes Polymerisat (DHP) bezeichnet wird,^[5] scheidet sich normalerweise rasch aus dem Reaktionsmedium ab, wodurch es für weitere Polymerisationsreaktionen nicht mehr zur Verfügung steht. Wir untersuchten dieses Material^[18] mit matrixunterstützter Laser-Desorption/Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS)^[19] und schlossen aus den Ergebnissen, daß bei der Polymerisation der radikalische Mechanismus gegenüber dem konkurrierenden ionischen Mechanismus bevorzugt wird.

Weiterhin ergaben unsere Untersuchungen zur Biosynthese von Lignin, daß die Meerrettich-Peroxidase in einer phosphatgepufferten Lösung von Cetyltrimethylammoniumsulfat ($(\text{CTA})_2\text{SO}_4$) auch bei Konzentrationen oberhalb der kritischen Micellenkonzentration ($\text{c.m.c.} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ M}$) noch immer sehr aktiv ist. Mit *o*-Phenylendiamin als Modellsubstrat in einer gepufferten H_2O_2 -Lösung wurde bei einer Detergensenkonzentration von $2.7 \times 10^{-2} \text{ M}$ nur ein Aktivitätsabfall auf die Hälfte im Vergleich zur Reaktion ohne Detergensenzusatz festgestellt. Wir stellten auch sicher, daß sich unter diesen experimentellen Bedingungen überhaupt Micellen bildeten. Wir waren also in der Lage, **1** zu polymerisieren und das Endprodukt der Polymerisation unbegrenzte Zeit in Lösung zu halten.

Wesentliche Befunde zur Struktur der bei unseren Experimenten gebildeten Oligolignole und dem dabei beteiligten Polymerisationsmechanismus stammen aus der mit HPLC kombinierten Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS).^[20] Die Reaktionsmischung wurde analysiert, als die Polymerisation 5 min nach Beginn unterbrochen wurde. Nach der Trennung der Mischung auf der HPLC-Säule (Abbildung 2) wurde dem Eluat Ammoniumacetat zugesetzt, zur Detektion verwendeten wir ein Massenspektrometer^[21] mit einer ESI-Einheit. Für jedes der Oligomere **1**–**6** wurden die relativen Molekülmassen der $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ -Ionen bestimmt

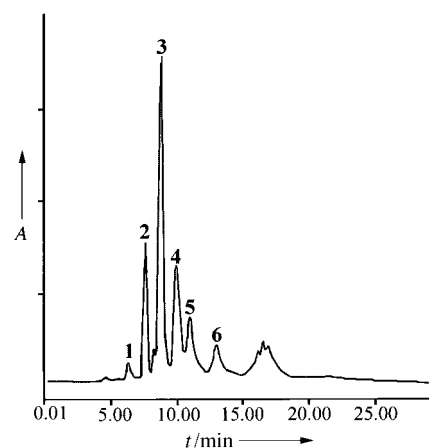


Abbildung 2. HPLC-Elutionsdiagramm der Oligolignolmischung. Säule: RP-18 (12.5 cm, 4.6 mm Innendurchmesser); Eluent A: H_2O ; Eluent B: CH_3CN ; Gradient: 0 → 40 % B in 15 min; Flußgeschwindigkeit: 0.8 mL min^{-1} ; UV-Detektion bei 268 nm. Die Verbindungen **2a** und **2** werden zusammen eluiert. A = relative Absorption.

(Strukturen von **1–5** siehe Abbildung 1).^[22] Durch direktes Einspritzen der gesamten Mischung in die Ionenquelle des Massenspektrometers wurden im Massenspektrum sogar das Heptamer **7** und das Oktamer **8** nachgewiesen (Abbildung 3).

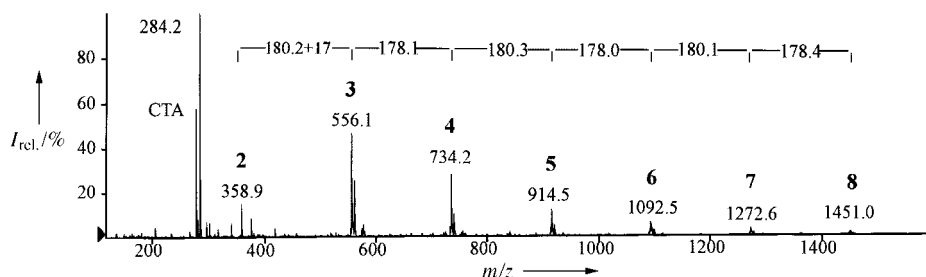


Abbildung 3. ESI-Massenspektrum (Direkteinspritzung) der NH_4^+ -Addukte der Oligolignolmischung (H^+ -Addukt bei **2**). Die Massendifferenzen zwischen den Peaks sind angegeben. CTA = Cetyltrimethylammonium-Ion.

Alle Oligomere haben eindeutig eine definierte Masse, denn andere Produkte mit ähnlichen Massen treten kaum auf. Die Satellitenpeaks bei höheren Massen stammen von Oligomeren mit assoziierten Natrium- und Kaliumionen.

Ein neues und völlig unerwartetes Ergebnis unserer Experimente ist die große Regelmäßigkeit der oligomeren Einheiten, die sich abwechselnd um ca. 178.1 und 180.1 atomare Masseneinheiten voneinander unterscheiden. Da die relative Molekülmasse von **1** 180.1 beträgt, implizieren diese Massenunterschiede, daß die beiden Reaktionsmechanismen, der radikalische und der ionische, nicht statistisch ablaufen, sondern parallel und in einem koordinierten Prozeß. Die Kupplung zweier radikalischer Einheiten würde zu einem Massenunterschied von 178.1 führen. Demgegenüber führt der ionische Mechanismus, der formal aus der Addition einer monomeren Einheit an eine Chinonmethid-Zwischenstufe besteht, zu einem Massenunterschied von 180.1.

Auf der Basis der ESI-MS-Daten ist es möglich, einen Biosyntheseweg vorzuschlagen, nach dem vermutlich die Oligolignole gebildet werden, die wir unter den von uns gewählten biomimetischen Bedingungen nachgewiesen haben. Die Dimere **2** und **2a** werden beide in einem radikalischen Schritt gebildet, wobei ihre relative Molekülmasse von 358 formal der Masse des Monomers (180) plus 178 entspricht. In allen anderen Fällen ist der Schlüsselschritt die Bildung der dimeren Chinonmethid-Zwischenstufe **2b**, die ebenfalls in einem radikalischen Schritt entsteht. Diese Verbindung kann dann unter Bildung des Trimers **3** (Guajacylglycerin- β , γ -bisconiferylether, $M_r=538$) ein Molekül **1** addieren. Alternativ kann **2b** auch Dehydroconiferylalkohol **2** (oder Pinoresinol **2a**) unter Bildung des Tetramers **4** (Guajacylglycerin- β -coniferyl- γ -dehydrodiconiferylether, $M_r=716$) addieren. Im ersten Fall sind ein radikalischer und ein ionischer Schritt beteiligt (formal der Masse des Dimers (358) plus 180 entsprechend). Im zweiten Fall sind zwei radikalische Schritte – unter Bildung der intermediären Dimere **2b** und **2** – und ein ionischer Schritt erforderlich (formal der Masse des Trimers (538) plus 178 entsprechend). Das Pentamer **5** ($M_r=896$) wird in zwei ionischen und zwei radikalischen Schritten durch Addition des Trimers **3** an das Chinonmethid **2b** gebildet (formal der Masse des Tetramers (716) plus 180 entsprechend).

In unserer Untersuchung weisen wir erstmals nach, daß Lignin-Modellverbindungen effizient in vitro in wäßriger Lösung unter homogenen Bedingungen hergestellt werden können. Die vorhandenen Micellen sind in der Lage, alle

lipophilen Reagentien und Reaktionsprodukte in Lösung zu halten, worunter die katalytische Effizienz des Enzyms kaum leidet. Außerdem sollte die Aktivität eines Enzyms in Gegenwart von Micellen seiner Aktivität in der Zelle ähnlicher sein als die in einer reinen Pufferlösung.^[12, 13] Wir nehmen daher an, daß im hier beschriebenen Fall der Mechanismus der Polymerisation zur Bildung von Oligolignolen dem natürli-

chen Prozeß eher vergleichbar ist als andere, gut dokumentierte In-vitro-Biosyntheseexperimente. Unseren Ergebnissen zufolge laufen ionische und radikalische Mechanismen effektiv im gleichen Ausmaß und nebeneinander ab, wobei sich formal betrachtet eine streng alternierende Reihenfolge ergibt. Diese Resultate sprechen auch für ein moderneres Konzept der Strukturen natürlicher Lignine, das von einer geordneten Struktur aus sich wiederholenden Einheiten ausgeht.^[23, 24]

Experimentelles

In einem typischen Experiment wurden 20 mg Coniferylalkohol in 3.6 mL Natriumphosphatpuffer (0.01 M; pH 6.5) gelöst, der $(\text{CTA})_2\text{SO}_4$ enthielt (2.7×10^{-2} M). Zu dieser Lösung wurden nacheinander 130 μL 3proz. H_2O_2 und 20 μL eines Puffers gegeben, der sieben Purpurogallin-Einheiten Meerrettich-Peroxidase (Typ II, 200 Umg^{-1} , Sigma) enthielt. Die klare Lösung, in der die Substratkonzentration bei 5.3 g L^{-1} liegt, wurde 5 min gerührt. Nach dieser Zeit, die für den Umsatz des Substrates ausreichend ist (gemäß HPLC-Analyse), wurde die Reaktion durch Zugabe einiger Tropfen einer 5proz. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -Lösung beendet. Die Mischung wurde sorgfältig mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde dann mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt; es wurden ca. 23 mg des Produkts erhalten.

Eingegangen am 15. Oktober 1998 [Z12529]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1283–1285

Stichwörter: Biosynthese • Enzymkatalyse • Lignin • Massenspektrometrie • Micellen

- [1] E. Adler, *Wood Sci. Technol.* **1977**, 11, 169–218.
- [2] D. Fengel, G. Wegener, *Wood-Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, de Gruyter, New York, **1989**; S. 132–181.
- [3] C. W. Dence, S. Y. Lin in *Methods in Lignin Chemistry* (Hrsg.: S. Y. Lin, C. W. Dence), Springer, New York, **1992**, S. 1–19.
- [4] K. Freudenberg in *The Formation of Wood in Forest Trees* (Hrsg.: M. H. Zimmerman), Academic Press, New York, **1964**, S. 203–218.
- [5] K. Freudenberg in *Constitution and Biosynthesis of Lignin* (Hrsg.: K. Freudenberg, A. C. Neish), Springer, Berlin, **1968**, S. 47–122.
- [6] W. G. Glasser in *Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology, Vol. I* (Hrsg.: J. P. Casey), 3. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1980**, S. 39–111.
- [7] K. V. Sarkanen in *Lignins. Occurrence, Formation, Structure and Reactions* (Hrsg.: K. V. Sarkanen, C. H. Ludwig), Wiley-Interscience, New York, **1971**, S. 95–163.

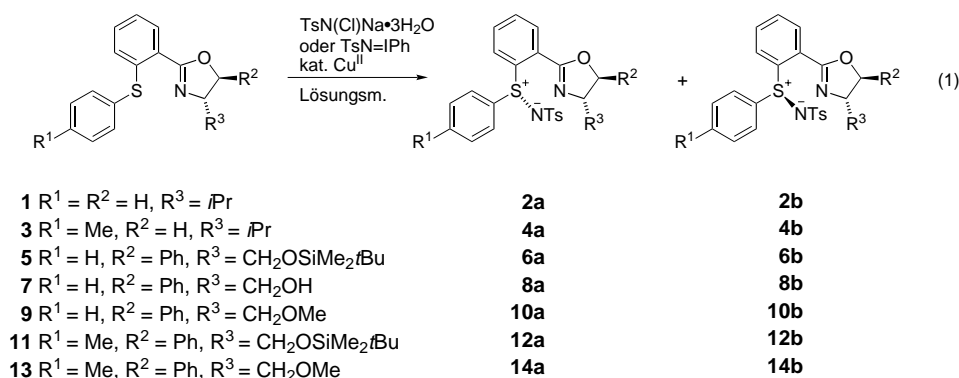
- [8] T. K. Kirk, W. J. Connors, R. D. Bleam, W. F. Hackett, J. G. Zeikus, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1975**, *72*, 2515–2519.
- [9] D. K. Johnson, H. L. Chum, J. A. Hyatt in *Lignin—Properties and Materials* (Hrsg.: W. G. Glasser, S. Sarkanen), American Chemical Society, Washington, DC, **1989**, S. 109–123.
- [10] J. A. Hyatt, *Holzforschung* **1987**, *41*, 363–370.
- [11] H. L. Chum, D. K. Johnson, P. D. Palasz, C. Z. Smith, J. H. P. Utley, *Macromolecules* **1987**, *20*, 2698–2702.
- [12] K. Martinek, N. L. Klyachko, A. V. Kabanov, Y. L. Khmel'nitsky, A. V. Levashov, *Biochim. Biophys. Acta* **1989**, *981*, 161–172.
- [13] R. Bru, A. Sánchez-Ferrer, F. García-Carmona, *Biochem. J.* **1995**, *310*, 721–739.
- [14] Y. Z. Lai, K. V. Sarkanen, *Cell. Chem. Technol.* **1975**, *9*, 239–245.
- [15] T. K. Kirk, G. Brunow in *Methods in Enzymology*, Vol. 161 (Hrsg.: W. A. Wood, S. T. Kellogg), Academic Press, San Diego, **1988**, S. 65–73.
- [16] Die Gesamtsubstratkonzentration beträgt 1.7 g L^{-1} .
- [17] Typ II, 1200 Einheiten pro 1.7 g des Substrats.
- [18] F. De Angelis, P. Fregonese, F. Veri, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1996**, *10*, 1304–1308.
- [19] MALDI-MS wurde zur strukturellen Charakterisierung natürlicher Lignine eingesetzt: J. O. Metzger, C. Bicke, O. Faix, W. Tuszynski, R. Angermann, M. Karas, K. Strupat, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 777–779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 762–764.
- [20] C. G. Edmonds, R. D. Smith in *Methods in Enzymology*, Vol. 193 (Hrsg.: J. A. McCloskey), Academic Press, San Diego, **1990**, S. 412–431.
- [21] Eingesetzt wurde das Massenspektrometer SCIEX API 300 (Perkin Elmer) mit LC/MS/MS-Kopplung und einem Meßbereich von 3000 Da bei einer Auflösung von 0.1 atomaren Masseneinheiten.
- [22] Oligomere wurden in Form stabiler Derivate isoliert und ^1H -NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert; die Daten werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [23] R. H. Hwang, *J. Theor. Biol.* **1985**, *116*, 21–44.
- [24] K. Forss, K. E. Fremer, *Int. Symp. Wood Pulping Chem.* **1981**, *4*, 29–38 [*Chem. Abstr.* **1981**, 95, 152338r].

Katalytische diastereoselektive Imidierung von Diarylsulfiden mit einer chiralen Oxazolinyleinheit mit Chloramin-T-Trihydrat**

Hiroya Takada, Kouichi Ohe und Sakae Uemura*

Wir interessieren uns gegenwärtig für die Entwicklung einer katalytischen Methode zur enantioselektiven Imidierung von prochiralen Sulfiden und Seleniden zu chiralen Sulfimiden^[1, 2] und Selenimiden^[3] unter Verwendung von $[N-(p\text{-Toluolsulfonyl})\text{imino}]\text{phenyliodinan}$ ($\text{TsN}=\text{IPh}$)^[4] mit Kupfersalzen und einem chiralen Liganden, weil diese optisch aktiven Produkte in verschiedenen asymmetrischen Reaktionen eingesetzt werden könnten. Williams et al. haben eine hoch diastereoselektive Oxidation von Diarylsulfiden mit einer chiralen Oxazolinyleinheit^[5] beschrieben und gezeigt, daß die erhaltenen optisch aktiven Sulfoxide als effektive Liganden in der palladiumkatalysierten allylischen Substitution eingesetzt werden können.^[6] Diese interessanten Ergebnisse bewegten uns dazu, die diastereoselektive Imidierung von ähnlichen Sulfiden zu untersuchen und neue optisch aktive Sulfimide herzustellen, die sich als chirale Liganden und Reagentien eignen könnten.

Die Imidierung der Diarylsulfide **1** und **3**, die eine aus Valinol abgeleitete enantiomerenreine 4-Isopropyloxazolinylgruppe in der *ortho*-Position aufweisen, wurde nach dem von uns entwickelten Verfahren durchgeführt [Gl. (1)]:^[1] **1** und **3** wurden mit Chloramin-T-Trihydrat (Natrium-*N*-chlor-*p*-toluolsulfonamid $\text{TsN}(\text{Cl})\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)^[7] oder $\text{TsN}=\text{IPh}$ und einem Kupfer(II)-Salz als Katalysator in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt. Es trat eine 1,6-asymmetrische Induktion auf, und man erhielt die entsprechenden optisch aktiven *N*-Tosylsulfimide **2** und **4** in etwa 60 % Ausbeute; die Diastereoselektivität war jedoch in allen Fällen mäßig (40–48 % *de*, Tabelle 1). Mit $\text{TsN}(\text{Cl})\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Acetonitril



[*] Prof. Dr. S. Uemura, H. Takada, Dr. K. Ohe
 Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry
 Graduate School of Engineering
 Kyoto University
 Sakyo-ku, Kyoto 606-8501 (Japan)
 Fax: (+81) 75-753-5697
 E-mail: uemura@scl.kyoto-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Kultur und Sport gefördert. H.T. dankt der japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (JSPS) für ein Stipendium.