

Addition gaben die Liganden **2**^[17] und **3**^[18] allerdings (*R*)- und (*S*)-**6** (*R* = Ph, *R'* = *t*Bu) mit nur 15 bzw. 17% *ee*.

Um die Enantioselektivität zu erhöhen, muß zur Bildung des Chelatkomplexes aus dem Lithiumphosphonat und **1** auf 0°C erwärmt werden, bevor **5** zugegeben wird. Ohne Erwärmung führte die Reaktion zu **6** (*R* = Ph, *R'* = *t*Bu) mit 79% *ee*.^[19] Andere 4-substituierte Cyclohexanone **5** wurden in den entsprechenden *cis*-Alkohol **6** (*R* = Ph) und die Benzyliden-cyclohexane **8** (*R* = Ph) mit 64–84% *ee* umgewandelt (Tabelle 1, Nr. 1–3). Andere Diethylphosphonate **4** (*R* = 4-ClC₆H₄, 1-, 2-Naphthyl, Vinyl) gaben den entsprechenden Alkohol **6** und die Olefine **8** mit 51–90% *ee* (Nr. 4–7).

Die hier beschriebene Reaktion, die durch externe chirale Liganden kontrolliert wird, hat den Vorteil, daß umständliche Reaktionsschritte zur Synthese der Derivate chiraler Phosphonate wegfallen. Sie eröffnet damit möglicherweise einen Weg zur katalytischen asymmetrischen HWE-Reaktion.

Experimentelles

Bei –78°C wurde eine Lösung von BuLi in Hexan (0.81 mL, 1.48 M, 1.2 mmol) zu einer Lösung von **1** (338 mg, 1.4 mmol) in Toluol (6.5 mL) gegeben. Diese Lösung wurde 0.5 h gerührt, und dann wurde tropfenweise in 5 min eine Lösung von **4** (274 mg, 1.2 mmol) in Toluol (2.0 mL) zugegeben. Die Lösung wurde erst 0.5 h bei –78°C und dann 0.5 h bei 0°C gerührt. Eine Lösung von 4-*tert*-Butylcyclohexanon **5** (*R'* = *t*Bu; 154 mg, 1.0 mmol) in Toluol (2.0 mL) wurde bei –78°C in 5 min zutropft, und die Reaktionsmischung wurde dann 0.5 h bei –78°C gerührt, bevor sie mit gesättigter Kochsalzlösung (10 mL) abgebrochen wurde. Die wäßrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 × 10 mL) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen (20 mL) und dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen wurden durch säulenchromatographische Reinigung (Silicagel; Hexan/Ethylacetat, 5/1, danach 1/1) (*S*)-**6** (*R* = Ph, *R'* = *t*Bu; 340 mg, 89%, 82% *ee*) und (*R*)-**7** (*R* = Ph, *R'* = *t*Bu; 18 mg, 5%, 12% *ee*) sowie **1** (337 mg, 90%) isoliert.

Eine Mischung aus (*S*)-**6** (*R* = Ph, *R'* = *t*Bu; 82% *ee*, 203 mg, 0.67 mmol) und Natriumacetat (220 mg, 2.5 mmol) in Propionsäure (1.0 mL) wurde 0.5 h unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Ethylacetat (10 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde mit gesättigter Natriumdihydrogencarbonatlösung (10 mL) sowie mit gesättigter Kochsalzlösung (10 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen wurde durch säulenchromatographische Reinigung (Silicagel; Hexan) das Olefin (*S*)-**8** (156 mg, 85%) (*R* = Ph, *R'* = *t*Bu) mit 84% *ee* erhalten.

Eingegangen am 23. September 1997 [Z10962]

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen • Carbanionen • Chirale Liganden • Lithium • Olefinierungen

- [1] a) L. Horner, *Pure Appl. Chem.* **1964**, 9, 225–244; b) W. S. Wadsworth, Jr., W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1733–1738; c) W. S. Wadsworth, Jr., *Organic Reactions*, Vol. 25, Wiley, New York, **1977**, S. 73–253; d) K. C. Nicolaou, M. W. Härter, J. L. Cunzner, A. Nadin, *Liebigs Ann.* **1997**, 1283–1301; e) E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, Kap. 14.
- [2] a) H. J. Bestmann, J. Lienert, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 751–752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 763–764; b) B. M. Trost, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5699–5700.
- [3] N. J. S. Harmat, S. Warren, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 2743–2746.
- [4] S. Hanessian, S. Beaudoin, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7655–7658.
- [5] S. E. Denmark, C.-T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10674–10676.

- [6] a) T. Takahashi, M. Matsui, N. Maeno, T. Koizumi, *Heterocycles*, **1990**, 30, 353–357; b) K. Narasaka, E. Hidai, Y. Hayashi, J.-L. Gras, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 102–104; c) K. Tanaka, Y. Ohta, K. Fuji, Taga, T. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 4071–4074.
- [7] a) I. Tömösközi, G. Janszo, *Chem. Ind. (London)* **1962**, 2085–2086; b) H.-J. Gais, G. Schmiedl, W. A. Ball, J. Bund, G. Hellmann, I. Erdelmeier, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1773–1774; c) H. Rehwinkel, J. Skupsch, H. Vorbrüggen, *ibid.* **1988**, 29, 1775–1776; d) N. Kann, T. Rein, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3802–3804; e) T. Furuta, M. Iwamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2167–2168; f) T. Mandai, Y. Kaihara, J. Tsuji, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5847–5849.
- [8] A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1077–1080.
- [9] F. Toda, H. Akai, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3446–3447.
- [10] T. Kumamoto, K. Koga, *Chem. Pharm. Bull.* **1997**, 45, 753–755.
- [11] K. Tomioka, *Synthesis* **1990**, 541–549.
- [12] H. Fujieda, M. Kanai, T. Kambara, A. Iida, K. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2060–2061.
- [13] Die in dieser Arbeit eingesetzten Phosphonate wurden über die Arbuzov-Reaktion hergestellt.
- [14] Es gibt viele Beispiele für den äquatorialen Angriff von Phosphonat-Ionen.^[4, 5] Die Signale der Benzyl-Methylprotonen von **6** und **7** liegen mit $\delta = 3.09$ bzw. 3.50 im gleichen Bereich wie die Literaturwerte.^[4, 5] Siehe hierzu auch: J. E. Anderson, *J. Chem. Soc. Perkin 2* **1974**, 10–13.
- [15] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert.
- [16] Unter den optimierten neutralen Bedingungen von Denmark^[5a] reagieren **6** und **7** zu den Ausgangsalcoholen und nicht zu **8**.
- [17] A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 339–345.
- [18] P. Beak, A. Basu, D. J. Gallagher, Y. S. Park, S. Thayumanavan, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 552–560.
- [19] Wiederholte Versuche ohne Erwärmung auf 0°C ergaben ebenfalls leicht verringerte *ee*-Werte.
- [20] M. Duraisamy, H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3252–3264.

Oxidative Spaltung von Chlorbrenzkatechinen mit molekularem Sauerstoff unter Katalyse durch Nicht-Häm-Eisen(III)-Komplexe und deren Bedeutung als Chlorbrenzkatechin-Dioxygenase-Modellverbindungen**

Takuzo Funabiki,* Tamio Yamazaki, Atsushi Fukui, Tsunehiro Tanaka und Satoshi Yoshida

Zahlreiche halogenierte aromatische Verbindungen, die sowohl durch chemische als auch durch biologische Oxygenierung nur schwer abbaubar sind, werden in die Umwelt freigesetzt. Vor kurzem wurden Nicht-Häm-Eisenenzyme (Chlorbrenzkatechin-Dioxygenasen, CCD) isoliert, die Mono- und Polyhalogenbrenzkatechine abbauen.^[1–5] Dies läßt es möglich erscheinen, Nicht-Häm-Eisenkomplexe zu entwickeln, die in ähnlicher Weise wie die Chlorbrenzkatechin-Dioxygenasen halogenierte Arene zersetzen. Wir beschreiben hier die erste oxidative Spaltung von 3- und 4-Chlorbrenzkatechinen mit molekularem Sauerstoff und einem Nicht-Häm-

[*] Prof. Dr. T. Funabiki, T. Yamazaki, A. Fukui, T. Tanaka, S. Yoshida
Department of Molecular Engineering
Graduate School of Engineering
Kyoto University, Kyoto 606-8501 (Japan)
Telefax: Int. +75/753-5925
E-mail: funabiki@scl.kyoto-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Nr. 07455322, 07305062, 0215239 und 0216238) gefördert. Wir danken M. Kodera, Doshisha University, für die Messung der FAB-Massenspektren.

Eisenkomplex, die mit einer Dehydrochlorierung der Oxygenierungsprodukte einhergeht.

Durch bemerkenswerte Fortschritte bei der enzymatischen Untersuchung von Oxygenasen konnten in der letzten Zeit die Strukturen der nativen und der substratgebundenen Spezies einiger Brenzkatechin-Dioxygenasen aufgeklärt werden;^[6-9] über CCD, das im aktiven Zentrum ein High-spin-Eisen(III)-Ion enthält, ist jedoch nur sehr wenig bekannt.^[1] Seit über die erste Modell-Oxygenierung durch einen Bipyridin(pyridin)eisen-Komplex berichtet wurde,^[10, 12] sind mehrere Modelle zum Wirkmechanismus von Brenzkatechin-Dioxygenasen beschrieben worden.^[10-23] Bei diesen Modelluntersuchungen wurde 3,5-Di-*tert*-butylbrenzkatechin (dtbc) häufig als Substrat verwendet, da die elektronenschiebenden Substituenten in 3- und 5-Position die Oxygenierung dieses Brenzkatechins erleichtern und die Bildung polymerer Produkte verhindern.^[24] Wir zeigen im folgenden, daß Brenzkatechine mit elektronenziehenden Substituenten ebenfalls von Modell-Eisenkomplexen katalytisch oxidiert werden können.

Die Oxygenierungen von 4-Chlorbrenzkatechin (4-Cl-catH₂) **1** wurden bei 25 °C in Acetonitril unter einem O₂-Druck von 1 atm durchgeführt. Wenn man einen Überschuß von **1** mit dem durch Mischen von FeCl₃ und Tris(2-pyridylmethyl)amin (tpa) in situ gebildeten Eisenkomplex oxidierte, erhielt man die oxidativ gespaltenen Produkte **2–4** [Gl. (1)]. Bei **3** und **4** handelt es sich um die 4-Chlorbrenzkatechinester von **2** bzw. von Chlortalonsäure. Ein weiteres Produkt wurde nicht nachgewiesen. Beide isomeren 4-Chlorbrenzkatechinester, die sich darin unterscheiden, welche der beiden Hydroxygruppen von **1** für die Esterbildung verwendet wurde, wurden in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **3** und **4** nachgewiesen; sie wurden allerdings nicht getrennt isoliert.

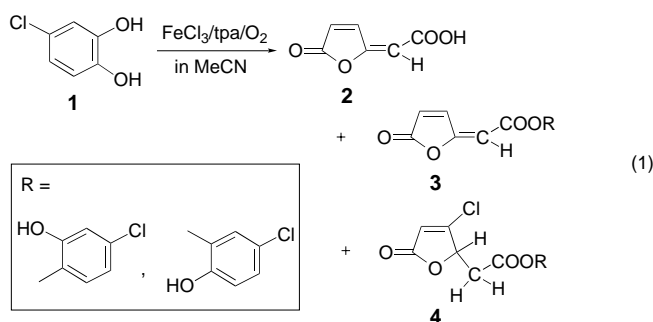


Abbildung 1 A zeigt den zeitlichen Verlauf der Reaktion von **1** mit Sauerstoff. Die Oxygenierung verlief sehr langsam; sie erfolgte katalytisch und lieferte die Produkte im Verhältnis (2+3):4 ≈ 1:1.3. Wie in Abbildung 1 B gezeigt, erwies sich ein Überschuß an tpa als günstig. Die maximale Ausbeute erhielt man bei einem tpa:Fe-Verhältnis von ca. 10:1.

Der 4-Chlorcatecholatoeisen-Komplex [Fe(tpa)(4-Cl-cat)]BPh₄ **5** wurde isoliert, er weist Ligand-Metall-Charge-Transfer(LMCT)-Absorptionsbanden bei 479 und 786 nm auf. Der Komplex kristallisierte zwar nicht in einer für die röntgenographische Analyse geeigneten Form, doch ließ eine

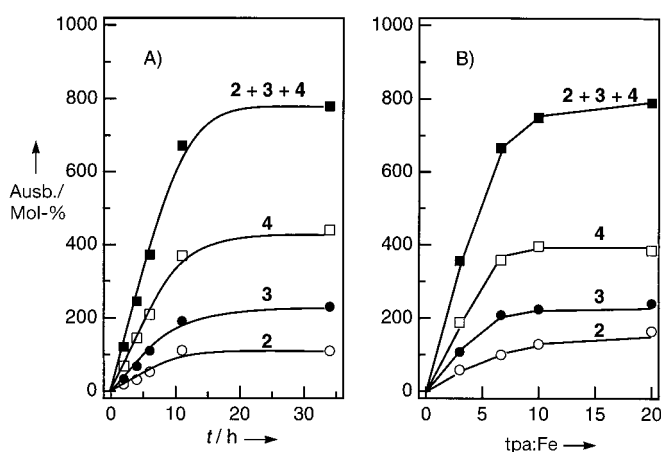


Abb. 1. A) Zeitlicher Verlauf der durch das FeCl₃/tpa-System katalysierten Oxygenierung von **1** mit Sauerstoff. B) Einfluß der tpa-Konzentration. [FeCl₃] = 0.01 mmol, [tpa] = 0.1 mmol (A), [**1**] = 0.3 mmol in MeCN (5 mL). Ausbeuten [Mol-%] bezogen auf eingesetzte Menge an Fe.

erste röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchung^[25] eine ähnliche Struktur wie bei [Fe(tpa)(dtbc)]BPh₄ vermuten, bei der der Catecholatlignand das Eisenzentrum chelatartig koordiniert.^[19] **5** zersetzt sich in Gegenwart von Sauerstoff in MeCN unter ausschließlicher Bildung des oxidierten Produkts **2**. Interessanterweise wurde kein anderes Produkt, wie etwa der Ester oder die Lactonsäure **4** (R = H), gebildet. Abbildung 2 zeigt die Veränderung des Spektrums bei der

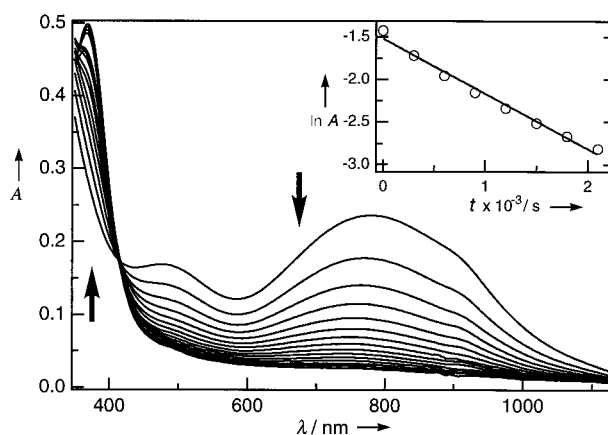


Abb. 2. Oxygenierung von **5** mit molekularem Sauerstoff, verfolgt durch Elektronenabsorptionsspektroskopie in Abständen von 5 min bei Raumtemperatur ([**5**] = 0.01 mmol in 5 mL MeCN unter 1 atm O₂). Die Pfeile geben jeweils die Richtung der Intensitätsänderung an. Einschub: Auftragung von ln A gegen t. A = Absorption.

Einwirkung von O₂ auf **5**, die auf eine Zersetzung des Komplexes hinweist. Der Komplex von 3-Chlorbrenzkatechin wurde in Form von [Fe(tpa)(3-Cl-cat)]BPh₄ **6** isoliert, das LMCT-Banden bei 532 und 766 nm zeigt. Bei der Reaktion von **6** mit Sauerstoff entstand hauptsächlich **2** sowie eine kleine Menge an **7** [Gl. (2); py = 2-Pyridyl]. Die anhand des Verschwindens der CT-Banden mit der niedrigsten Energie in Acetonitril (Abb. 2) bestimmten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung betrugen 8.4 × 10⁻² (**5**) und 6.4 × 10⁻² M⁻¹ s⁻¹ (**6**) ([O₂] = 8.1 mM in Acetonitril,^[26] Druck 1 atm;

für das dtbc-Analogon in anderen Lösungsmitteln wird $1000 \times 10^{-2} - 1500 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben^[19]). Das Ergebnis, daß **5** etwas reaktiver ist als **6**, weicht von dem für das enzymatische System erhaltenen ab, bei dem 3-Chlorbrenzkatechin ein wenig schneller oxidiert wird als 4-Chlorbrenzkatechin.^[1, 24]

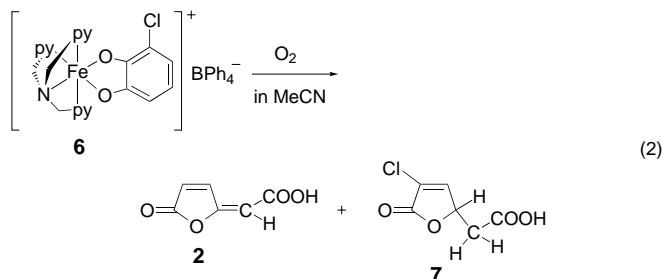


Abbildung 3 zeigt die Wirkung von 2,6-Lutidin auf die katalytische Umwandlung von **1** durch **5** sowie durch den in situ aus FeCl_3 und tpa hergestellten Komplex. Bemerkens-

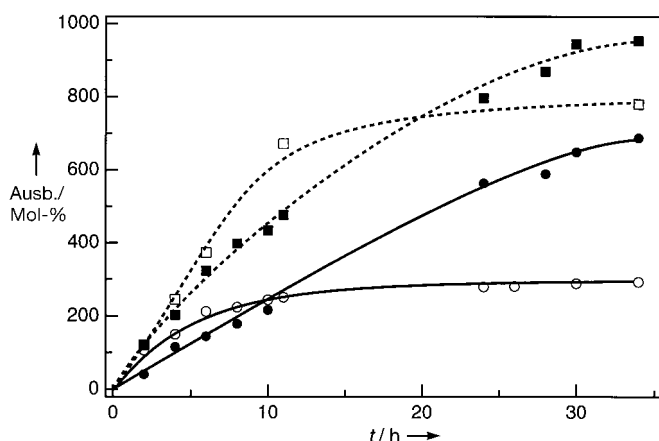
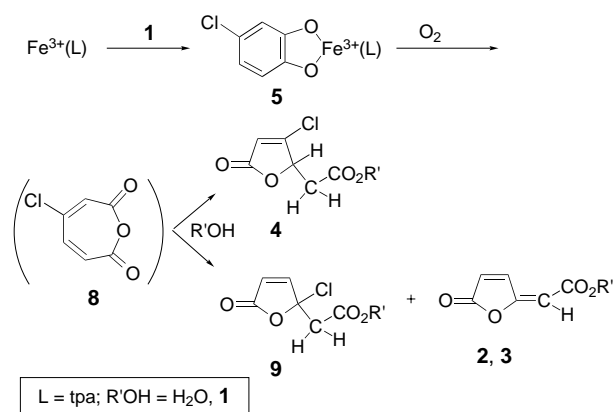


Abb. 3. Auswirkung der Zugabe von 2,6-Lutidin auf die Produktausbeuten bei der Oxygenierung von **1** durch **5** und durch den in situ aus FeCl_3 und tpa hergestellten Komplex. \circ : **5**+**1** (1:29); \bullet : **5**+**1**+2,6-Lutidin (1:29:333); \square : FeCl_3 +tpa+**1** (1:10:30); \blacksquare : FeCl_3 +tpa+**1**+2,6-Lutidin (1:10:30:333). $[\text{FeCl}_3] = [\text{5}] = 0.2 \text{ mmol}$ in MeCN (80 mL). Ausbeuten [Mol-%] bezogen auf eingesetzte Menge an Fe.

werterweise erfolgt im Unterschied zu dem in situ erhaltenen System die Oxygenierung von **1** durch **5** auch ohne Zugabe von tpa katalytisch, und die Reaktivität wird durch 2,6-Lutidin stark erhöht. Im Falle des in situ erhaltenen Systems mit tpa im Überschuß ist die Wirkung geringer, sieht man von einer Abnahme der Anfangsgeschwindigkeit ab. Da angenommen wird, daß der aus FeCl_3 und durch Dehydrohalogenierung der Produkte freigesetzte Chlorwasserstoff an den tpa-Liganden bindet, bleibt die katalytische Aktivität nach Zugabe einer Base wie 2,6-Lutidin oder mit tpa im Überschuß erhalten. Die Zugabe dieser Basen reichte jedoch nicht aus, um eine Beendigung der Reaktion vor der vollständigen Umsetzung von **1** zu verhindern, was darauf hinweist, daß die Bildung von HCl nicht der einzige Grund für die Desaktivierung ist. Der Abbruch der Reaktion auch in Gegenwart von **1** ging mit dem Verschwinden der LMCT-Bande der Cate-

cholatokomplexe einher. Dies läßt vermuten, daß die Eisenkomplexe in inaktive Formen übergehen, bei denen das Eisenzentrum durch Säureprodukte koordiniert ist, wie man es auch beim dtbc-System beobachtet.^[19] Da die Zugabe von Base die Bildung von Estern gegenüber der von Säuren begünstigt, kann eine Base möglicherweise die Bildung der inaktiven Komplexe mit koordiniertem Säureprodukt verzögern.

Es ist vernünftig anzunehmen, daß die Intradialspaltung schrittweise über das monooxygenierte Produkt **8** verläuft, ähnlich wie im Falle von dtbc.^[12, 18, 19, 22, 23] Daß unter den Produkten kein **8** vorhanden ist, muß auf die erhöhte Reaktivität von **8** gegenüber Wasser oder Chlorbrenzkatechinen im Vergleich zu der des dtbc-Analogons zurückzuführen sein. Sehr wahrscheinlich werden aus **8** durch die Reaktion mit Chlorbrenzkatechinen direkt Ester gebildet (Schema 1) und nicht durch die Veresterung von Lactonsäuren.



Schema 1. Mechanismus der Oxygenierung von **1**.

ren, da Lactonsäureanhydride gegenüber Wasser oder Alkoholen sehr reaktiv sind.^[27] Dies spiegelt sich in dem im Verlauf der gesamten Reaktion fast konstanten Verhältnis **2**:**3**:**4** wider (siehe Abb. 1).

Die Bildung von oxygenierten Produkten aus den Chlorcatecholatoeisen-Komplexen **5** und **6** läßt vermuten, daß diese Komplexe Zwischenstufen der katalytischen Oxygenierung sind. Bemerkenswerterweise wird ohne überschüssige Brenzkatechine aus **5** und **6** hauptsächlich das dehydrochlorierte Produkt **2** gebildet. Hinsichtlich der selektiven Bildung von **2** ähnelt das System dem enzymatischen.^[28] Die Dehydrochlorierung erfolgt im Modellsystem leicht und ohne zusätzliche Katalysatoren, während im enzymatischen System manganhaltige Chlormuconat-Cycloisomerasen die Reaktion katalysieren.^[29] Im Modellsystem werden andere Typen von Lactonsäuren, z.B. **4**, in Form von Brenzkatechinestern gebildet. Die Bildung von Estern wird durch überschüssige Brenzkatechine und Basen wie 2,6-Lutidin gefördert. Wahrscheinlich wird **8** durch die Reaktion mit Wasser über **9** vorzugsweise in **2** umgewandelt, durch die Reaktion mit Brenzkatechinen jedoch in beide Typen von Lactonsäureestern, **4** und **9**.^[27]

Wir haben festgestellt, daß die CCD-Modellreaktion stark von der Art des Liganden abhängt. tpa ist ein Ligand, der sich bislang für die CCD-Modellreaktion als effektiv erwiesen hat, für die Oxygenierung von Polychlorbrenzkatechinen aber

nicht gut genug ist. Nach dem vorliegenden Ergebnis sollte man allerdings erwarten dürfen, daß die Oxygenierung von Polyhalogenbrenzkatechinen mit weiterentwickelten Liganden möglich sein wird.

Experimentelles

Die Oxygenierungen wurden bei 25 °C und 1 atm O₂ in einem zylindrischen 20-mL-Kolben durchgeführt. Eine Lösung von FeCl₃ (0.01 mmol), **1** (0.30 mmol) und tpa (0.1 mmol) in MeCN (5 mL) wurde gerührt, und Aliquote der Reaktionslösung (0.5 mL) wurden mit CH₂Cl₂ verdünnt, zur Entfernung von Eisenkomplexen mit 2N HCl gewaschen und ¹H-NMR-spektroskopisch anhand spezifischer Signale quantitativ analysiert (Naphthalin als interner Standard).^[14] Die Produkte wurden durch präparative HPLC getrennt und ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch sowie durch hochauflösende MS identifiziert. Bei **3** und **4** handelt es sich jeweils um zwei Ester, deren Verhältnisse anhand der relativen Intensitäten charakteristischer ¹³C-NMR-Signale der Produkte zu etwa 2:1 für **3** und 1.4:1 für **4** bestimmt wurden.

Die 3- und 4-Chlorcatecholatoeisen-Komplexe [Fe(tpa)(Cl-cat)]BPh₄ **6** bzw. **5** wurden durch eine Modifikation der beschriebenen Verfahren^[19, 22] hergestellt. **5**: Elementaranalyse: ber. für FeC₄₈H₄₁N₄O₂BCl: C 71.34, H 5.11, N 6.93, Cl 4.39; gef.: C 71.05, H 5.25, N 6.88, Cl 4.40; FAB-MS: *m/z*: 488 (*M*⁺ – BPh₄). **6**: Elementaranalyse: ber. für FeC₄₈H₄₁N₄O₂BCl: C 71.34, H 5.11, N 6.93, Cl 4.39; gef.: C 70.58, H 5.03, N 6.99, Cl 4.42.

Die Reaktion von **5** oder **6** mit Sauerstoff wurde durch Zugabe von MeCN (80 mL) zu **5** oder **6** (0.2 mmol) bei 25 °C unter 1 atm O₂ eingeleitet. Die Oxygenierungen wurden auch in Gegenwart von **1** (5.8 mmol) und 2,6-Lutidin (66.7 mmol) durchgeführt.

2: HR-MS: *m/z* (E/I): 140.0113 (*M*⁺); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.96 (d), 6.52 (dd), 8.37 (d); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 101.5, 125.1, 141.8, 161.9, 167.3, 169.6.

3 (Gemisch aus zwei Estern): HR-MS: *m/z* (E/I): 265.9980 (*M*⁺); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.17 (d), 6.57 (dd), 8.40 (d), 6.92–7.19 (4-Cl-catH); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 100.3 (s), 100.4 (s), 125.5 (2s), 141.7 (2s), 162.5 (2s), 163.1 (s), 167.1 (2s), 118.2–147.7 (4-Cl-catH).

4 (Gemisch aus zwei Estern): HR-MS: *m/z* (E/I): 301.9750 (*M*⁺); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.91–3.45 (m), 5.45 (dd), 6.27 (s), 6.77–7.13 (4-Cl-catH); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 36.6 (s), 36.7 (s), 79.5 (s), 79.6 (s), 118.4 (s), 159.1 (2s), 166.3 (s), 166.5 (s), 169.0 (2s), 117.8–148.4 (4-Cl-catH).

7: MS: *m/z* (E/I): 176; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.75 (dd), 2.98 (dd), 5.38 (ddd), 7.48 (d); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 37.3, 76.2, 128.8, 146.4, 166.8, 172.1.

Eingegangen am 22. August 1997 [Z10845]

Stichwörter: Brenzkatechine • Enzymmimetica • Halogenarene • Nicht-Häm-Eisenkomplexe • Oxygenierungen

- [1] J. B. Broderick, T. V. O'Halloran, *Biochemistry* **1991**, 30, 7349–7358.
- [2] C. Hinteregger, M. Loidi, F. Streichsbier, *FEMS Microbiol. Lett.* **1992**, 97, 261–266.
- [3] C. B. Míguez, C. W. Greer, J. M. Ingram, *Can. J. Microbiol.* **1993**, 39, 1–5.
- [4] M. A. Bhat, T. Ishida, K. Horiike, C. S. Vaidyanathan, *Arch. Biochem. Biophys.* **1993**, 300, 738–746.
- [5] O. V. Maltseva, I. P. Solyanikova, L. A. Golovleva, *Eur. J. Biochem.* **1994**, 226, 1053–1061.
- [6] D. H. Ohlendorf, A. M. Orville, J. D. Lipscomb, *J. Mol. Biol.* **1994**, 244, 586–608.
- [7] A. M. Orville, N. Elango, D. H. Ohlendorf, J. D. Lipscomb, *J. Inorg. Biochem.* **1995**, 59, 367.
- [8] S. Han, L. D. Eltis, K. J. Timmis, S. W. Muchmore, J. T. Bolin, *Science* **1995**, 270, 976–980.
- [9] T. Senda, K. Sugiyama, H. Narita, T. Yamamoto, K. Kimbara, M. Fukuda, M. Sato, K. Yano, Y. Mitsui, *J. Mol. Biol.* **1996**, 255, 735–752.
- [10] T. Funabiki, H. Sakamoto, S. Yoshida, K. Tarama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 754–755.

- [11] T. Funabiki, A. Mizoguchi, T. Sugimoto, S. Yoshida, *Chem. Lett.* **1983**, 917–920.
- [12] T. Funabiki, A. Mizoguchi, T. Sugimoto, S. Tada, M. Tsuji, H. Sakamoto, S. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2921–2932.
- [13] T. Funabiki, T. Konishi, S. Kobayashi, A. Mizoguchi, M. Takano, S. Yoshida, *Chem. Lett.* **1987**, 719–722.
- [14] T. Funabiki, I. Yoneda, M. Ishikawa, M. Ujiie, Y. Nagai, S. Yoshida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1453–1454.
- [15] M. G. Weller, U. Weser, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3752–3754.
- [16] M. G. Weller, U. Weser, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 107, 243–245.
- [17] D. D. Cox, S. J. Benkovic, L. M. Bloom, F. C. Bradley, P. J. Nelson, L. Que, Jr., D. E. Wallick, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2026–2032.
- [18] D. D. Cox, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8085–8092.
- [19] H. G. Jang, D. D. Cox, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9200–9204.
- [20] A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1389–1395.
- [21] C. Sheu, A. Sobkowiak, S. Jeon, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 879–881.
- [22] W. O. Koch, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2928–2981; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2671–2674.
- [23] M. Duda, M. Pascaly, B. Krebs, *Chem. Commun.* **1997**, 835–836.
- [24] „Oxygenases and Model Systems“: T. Funabiki in *Catalysis by Metal Complexes*, Vol. 19 (Hrsg.: R. Ugo, B. R. James), Kluwer, Dordrecht, **1997**, S. 1–393.
- [25] T. Funabiki, T. Yamazaki, A. Fukui, T. Tanaka, S. Yoshida, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [26] D. T. Sawyer, *Oxygen Chemistry*, Oxford University Press, New York, **1991**, S. 21.
- [27] T. R. Demmin, M. M. Rogic, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1153–1156.
- [28] D. Ghosal, I.-S. You, D. K. Chatterjee, A. M. Chakrabarty, *Science* **1985**, 228, 135–142.
- [29] R. Blasco, R.-M. Wittich, M. Mallavarapu, K. N. Timmis, D. H. Pieper, *J. Biol. Chem.* **1995**, 270, 29229–29235.

Komplexchemische P₄- und P₂-Aktivierung bei Raumtemperatur**

Otto J. Scherer,* Markus Ehses und
Gotthelf Wolmershäuser

Professor Achim Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

Wichtigste Phosphorquelle für die Herstellung von Komplexen mit P_n-Liganden^[1] ist weißer Phosphor, P₄. Die Aktivierung und Spaltung seiner P-P-Bindungen^[2] kann in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexfragmenten sowohl thermisch bei 60–190 °C als auch photochemisch erreicht werden.^[1]

Tropft man zum Dirheniumkomplex **1**^[3] (Schema 1) bei Raumtemperatur eine Lösung von weißem Phosphor in Toluol, bildet sich neben Spuren des Komplexes **2**^[4] in etwa 40% Ausbeute der Vierkernkomplex **3** mit einem Diphosphiniden-Liganden.

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. M. Ehses, Dr. G. Wolmershäuser^[+]
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern
Telefax: Int. + 631/205-2187
E-mail: oscherer@rhrk.uni-kl.de

[+] Kristallstrukturanalysen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“ unterstützt.