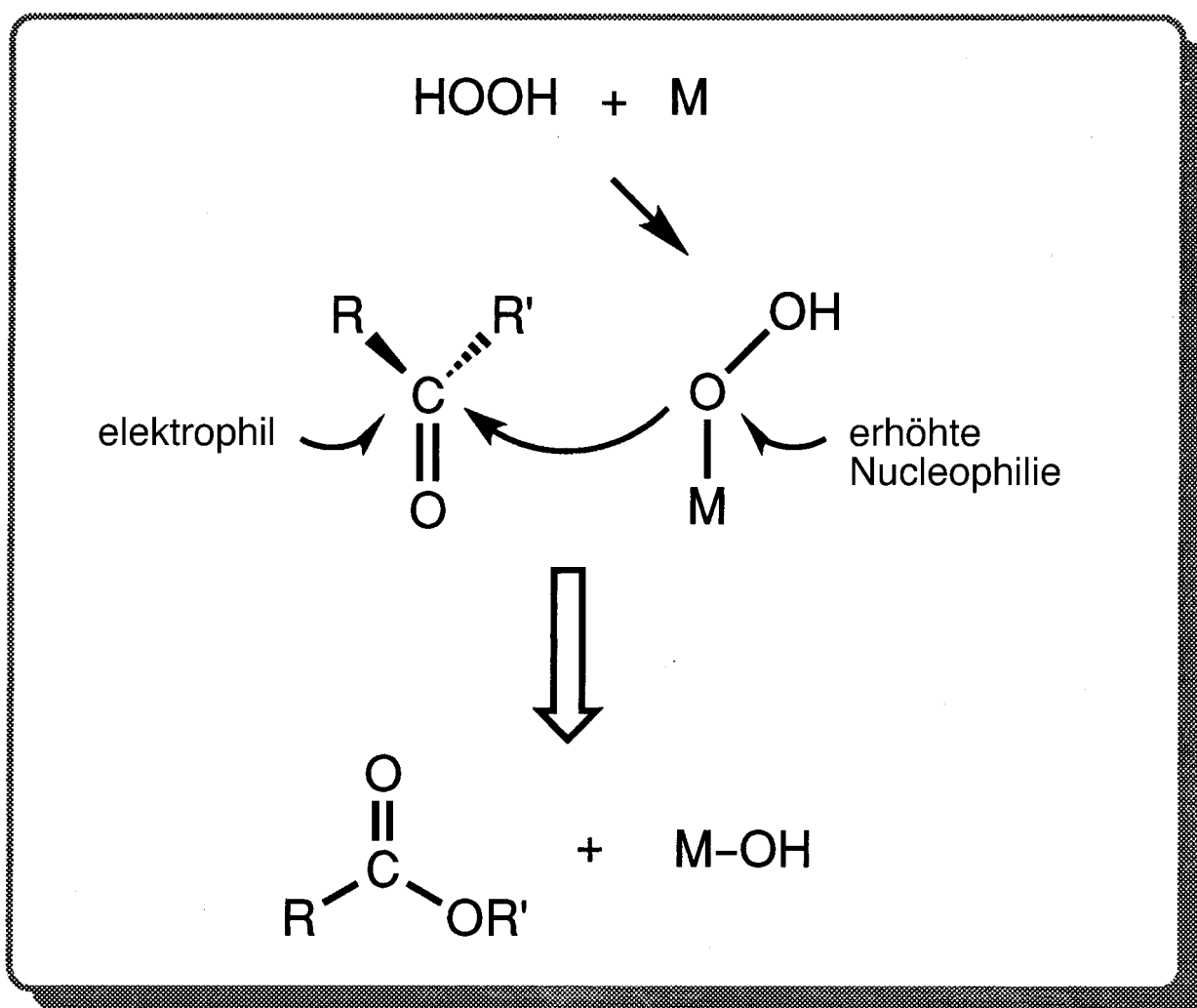


537. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. December.)

H. Caro¹⁾ hat im vergangenen Jahre gefunden, dass die Salze der Ueberschwefelsäure durch Zusammenbringen mit concentrirter



Fast 100 Jahre liegen zwischen der ersten Veröffentlichung über die Baeyer-Villiger-Oxidation (1899) und den modernen, durch Übergangsmetallverbindungen katalysierten Varianten dieser Reaktion.

Übergangsmetallkatalyse bei der Baeyer-Villiger-Oxidation von Ketonen

Giorgio Strukul*

In memoriam Fulvio Di Furia

Zunehmendes Umweltbewußtsein und wachsende Beschränkungen zwingen die chemische Industrie weltweit dazu, Produktionsabläufe umzustellen. Vor allem in den mehrstufigen Syntheseverfahren der industriellen organischen Chemie übertreffen die Mengen an zu entsorgenden Nebenprodukten häufig die der Produkte. In diesem Zusammenhang ist es prinzipiell umweltfreundlicher, katalytische Methoden einzusetzen, die die Verfahren vereinfachen oder reinere Reagentien verwenden, als mehrstufige stöchiometrische Umsetzungen zu nutzen. Dieser Übersichtsartikel befaßt sich mit der Baeyer-Villiger-Oxidation, die bei zahlreichen Synthesen eingesetzt wird, und den langjährigen Versuchen, diese

Reaktion katalytisch durchzuführen, insbesondere in Verbindung mit umweltfreundlichen Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid. Im ersten Teil werden die allgemeinen Merkmale der mit Persäuren durchgeführten Baeyer-Villiger-Oxidation zusammengefaßt, durch die diese Reaktion in der organischen Synthese so erfolgreich ist. Der nächste Abschnitt beschreibt die Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel und die vielen Übergangsmetallsysteme auf der Basis von Pt, Re und Ti, die bislang in der katalytischen Reaktion erfolgreich waren. Die mechanistischen Prinzipien (insbesondere die Notwendigkeit eines nucleophilen Peroxids) werden diskutiert und mit der stöchiometrischen

Reaktion mit Persäuren verglichen. Der darauffolgende Abschnitt faßt die Verwendung von Disauerstoff als Oxidationsmittel in Gegenwart von Aldehyden und Übergangsmetallkatalysatoren zusammen. Schließlich werden noch Systeme aufgeführt, durch die die Transformation enantiospezifisch und enantioselektiv durchgeführt werden kann. Diese Übersicht liefert außerdem einige nützliche Strategien für die zukünftige Entwicklung von Katalysatoren für diese Reaktion.

Stichwörter: Baeyer-Villiger-Oxidation • Homogene Katalyse • Ketone • Oxidationen • Übergangsmetalle

1. Einführung

Die Baeyer-Villiger-Oxidation von Ketonen ist für die organische Synthese von großer Bedeutung und wird vielfältig angewendet, beispielsweise in so verschiedenen Gebieten wie der Synthese von Antibiotika, Steroiden, Pheromonen für die Agrochemie und Monomeren für die Polymerisation. Mehrere Übersichtsartikel sind erschienen,^[1] entweder als einzelne Übersichten^[1a,f] oder innerhalb des allgemeineren Kontexts organischer Oxidationen.^[1b-e] Die Vielseitigkeit dieser Reaktion in der organischen Synthese wird durch die Übersicht von Krow^[1f] belegt, die mehr als 1000 Literaturstellen enthält.

Im Gegensatz zu dieser Fülle an Beispielen im Gebiet rein organischer Chemie waren die Versuche, die Übergangsmetallkatalyse auf diese wichtige organische Umsetzung anzuwenden, nur mäßig erfolgreich und waren noch nicht

Gegenstand eines Übersichtsartikels. Katalytische Verfahren können jedoch gegenüber den entsprechenden stöchiometrischen Reaktionen mehrere Vorteile haben, da beispielsweise Reaktionsbedingungen vereinfacht, kostengünstigere Reagentien eingesetzt und die Menge an Abfallprodukten minimiert werden können. Das erhöht sowohl aus ökonomischer Sicht als auch hinsichtlich möglicher umweltverträglicherer Produktionsverfahren die Attraktivität dieser Reaktionen in praktischen Anwendungen.

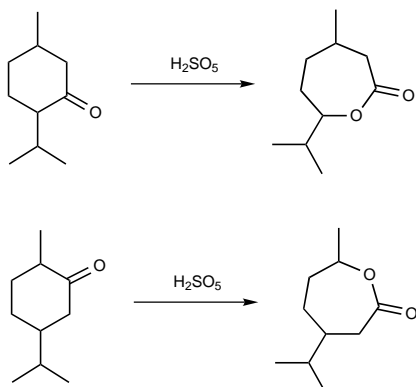
In diesem Übersichtsartikel wird die Übergangsmetallkatalyse der Baeyer-Villiger-Oxidation genauer untersucht. Dabei wird versucht, die Grundvoraussetzungen für eine erfolgreiche Katalyse zu verstehen und mögliche Richtlinien für zukünftige Entwicklungen auf diesem Gebiet aufzuzeigen.

2. Historischer Hintergrund

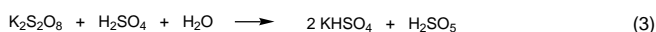
Die Baeyer-Villiger-Oxidation verdankt ihren Namen der Pionierarbeit von Adolf von Baeyer und Victor Villiger, die im Jahre 1899 darüber berichteten, daß es möglich ist, cyclische Ketone mit einer Persäure als Oxidationsmittel in

[*] Prof. Dr. G. Strukul
Dipartimento di Chimica, Università di Venezia
Dorsoduro 2137, I-30123 Venezia (Italien)
Fax: (+39) 41-529-8551
E-mail: strukul@unive.it

Lactone zu überführen.^[2] Sie untersuchten die Oxidationen von Menthon und Tetrahydrocarvon zu den entsprechenden Lactonen [Gl. (1) und (2)]. Dabei verwendeten sie Peroxo-



monoschwefelsäure, das stärkste Oxidationsmittel, das damals bekannt war. Deren Synthese gelang Caro ein Jahr zuvor aus äquivalenten Mengen an Kaliumpersulfat, konzentrierter Schwefelsäure und Wasser [Gl. (3)].^[3]

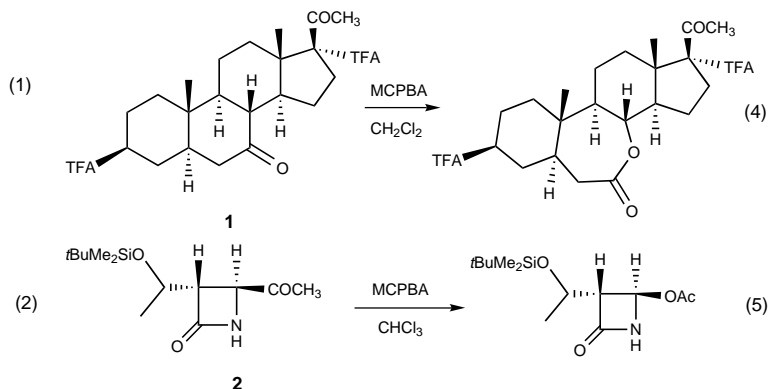


2.1. Eigenschaften der Baeyer-Villiger-Oxidation

Die Baeyer-Villiger-Oxidation von Ketonen hat, so wie sie heutzutage durchgeführt wird, eine Reihe von Eigenschaften, die sie in der organischen Synthese so erfolgreich macht:

- Sie toleriert viele funktionelle Gruppen im Molekül. So werden selbst ungesättigte Ketone mit Persäuren im allgemeinen an der Carbonylgruppe oxidiert, vorausgesetzt die C-C-Doppelbindung ist nicht konjugiert.
- Die Regiochemie der Reaktion wird normalerweise durch die unterschiedliche Wanderungstendenz der Gruppen gesteuert, wobei es auch Fälle gibt (z.B. in bicyclischen Systemen), bei denen stereoelektronische Aspekte die Regioselektivität der Sauerstoffinsertion beeinflussen.
- Sie ist im allgemeinen stereoselektiv, was bedeutet, daß ein wanderndes chirales Kohlenstoffatom auch im Esterprodukt seine Konfiguration beibehält.
- Viele Persäuren können als Oxidationsmittel eingesetzt werden.

Die Gleichungen (4) und (5) zeigen Beispiele für die genannten Punkte (TFA = Trifluormethylcarbonyloxy; MCPBA = *m*-Chlorperbenzoesäure). So reagiert das Preg-



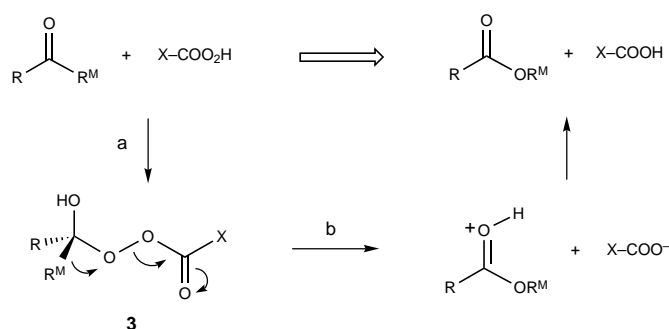
nanerivat **1**, eine Vorstufe von 7-Oxyprogesteron, nur an der C7-Carbonylgruppe^[4] und das β -Lactam **2**, eine Zwischenstufe bei der Synthese von Carbapenem-Antibiotika, nur an der Carbonylgruppe des Acetylrests.^[5] Trotz Gegenwart weiterer oxidierbarer funktioneller Gruppen finden also beide Reaktionen fast ausschließlich an den angegebenen Carbonylgruppen statt, wobei die Konfiguration am wandernden Kohlenstoffatom erhalten bleibt.

2.2. Mechanismus

Der Mechanismus der Baeyer-Villiger-Oxidation wurde erstmals vor etwa 50 Jahren von Criegee^[6] untersucht. Seitdem haben sich die Vorstellungen über die allgemeinen Grundzüge des Mechanismus im wesentlichen nicht verändert. Es handelt sich um eine stufenweise Reaktion, bei der zunächst (Schema 1, Schritt a) die Persäure nucleophil am Carbonylkohlenstoffatom angreift, wobei eine als Criegee-Addukt bezeichnete Zwischenstufe (**3**) entsteht. Danach wandert eine der Alkylgruppen an das Peroxid und gleichzeitig wird das Carboxylat-Anion freigesetzt (Schritt b). Die Eigenschaften der Gesamtreaktion werden hauptsächlich durch diesen Schritt bestimmt. So laufen – wie bereits angedeutet – Wanderung und Carboxylatabspaltung tatsächlich konzertiert ab, was erstmals 1959 Berson und Suzuki

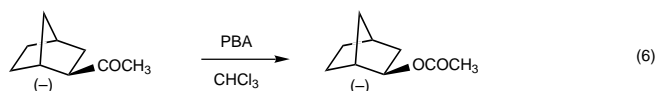


Giorgio Strukul wurde 1946 in Padua, Italien geboren. Er promovierte 1970 an der Universität von Padua und war nach Ableistung seines Wehrdienstes ab 1972 als Assistent an der Universität von Venedig angestellt. Dort verbrachte er seine weitere akademische Laufbahn, unterbrochen von zwei Aufenthalten an der University of British Columbia, Vancouver, als Postdoktorand bei Brian R. James (1976 bis 1977) und als Gastprofessor (1981). Seit 1983 ist er Associate Professor an der Universität von Venedig. Seine Forschungsinteressen umfassen die Homogenkatalyse mit späten Übergangsmetallen, die Anwendung der Katalyse zur Lösung von Umweltproblemen und die katalytische Oxidation mit Wasserstoffperoxid zu der er 1992 eine Monographie veröffentlichte.



Schema 1. Mechanismus der Baeyer-Villiger-Oxidation von Ketonen. R^M bezeichnet die wandernde Gruppe.

vorschlugen [Gl. (6); PBA = Perbenzoesäure]^[7] und was der Grund dafür ist, daß die Reaktion stereoselektiv ist. Die



Wanderung ist auch in den meisten Fällen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, daß elektronenziehende Substituenten an der Persäure die Reaktion beschleunigen, da sie die Stabilität der konjugierten Base erhöhen und sie so zu einer besseren Abgangsgruppe machen. So sind Trifluorperessigsäure (TFPAA) und *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) bessere Oxidationsmittel als Peressigsäure (PAA) bzw. Perbenzoesäure (PBA). Elektronenliefernde Substituenten in der wandernden Gruppe erleichtern die Umlagerung, was ebenfalls im Einklang damit ist, daß Schritt b der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Diese Beobachtungen stimmen auch mit den bekannten Abstufungen der Wanderungstendenz (*t*-Alkyl > Cyclohexyl > *s*-Alkyl > Benzyl > Phenyl > *n*-Alkyl > Cyclopentyl > Methyl) und der Reaktivität der Oxidationsmittel (TFPAA > Monopermaleinsäure > Mono-*o*-perphthal-säure > 3,5-Dinitroperbenzoesäure > *p*-Nitroperbenzoesäure > MCPBA ≈ Perameisensäure > PBA > PAA > > H_2O_2 > *t*BuOOH) überein. Die Reaktivitätsabstufung der Oxidationsmittel entspricht auch ihrer Säurestärke.

3. Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel

Einige der Persäuren aus Abschnitt 2.2. sind im Handel erhältlich. Im allgemeinen werden sie aus den entsprechenden Säuren und konzentriertem Wasserstoffperoxid unter Säurekatalyse hergestellt. In der Vergangenheit wurde dazu häufig 90proz. H_2O_2 eingesetzt, das jedoch wegen seiner hohen Explosionsgefahr aus dem Handel genommen wurde. Heute wird daher hauptsächlich 70proz. H_2O_2 verwendet, womit allerdings Persäuren in geringerer Konzentration erhalten werden.

Die stärksten Oxidationsmittel unter den Persäuren sind gleichzeitig starke Säuren und erfordern daher in der Baeyer-Villiger-Oxidation die Verwendung eines Puffers, um Umesterungen zu vermeiden.

Am Ende der Baeyer-Villiger-Oxidation wird die erhaltene Carbonsäure abgetrennt und verworfen. Diese Arbeitsweise ist für den gewöhnlichen Labormaßstab – insbesondere mit im Handel erhältlichen Persäuren – praktikabel, für großtechnische Verfahren ist sie jedoch kaum geeignet. Als Alternative könnte die Persäure aus der Carbonsäure regeneriert werden, dieser zusätzliche Arbeitsgang würde aber weitere Kosten verursachen. Auch bei Verwendung von Persäuren wird letztlich H_2O_2 als Oxidationsmittel verbraucht. Der direkte Einsatz von H_2O_2 dürfte daher eine Reihe von Vorteilen haben:

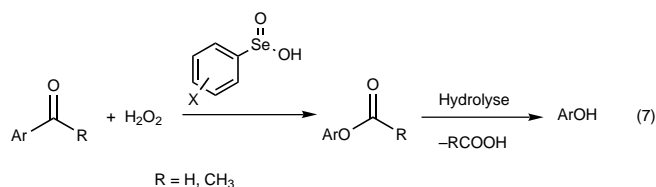
- Die Aufarbeitung wird erheblich erleichtert, da einfachere Reaktionsbedingungen möglich sind und eine Abtrennung der Carbonsäure vermieden wird.
- H_2O_2 hat bezogen auf das Molekulargewicht einen höheren Gehalt an aktivem Sauerstoff (H_2O_2 : 47 %; PAA: 21 %; TFPAA: 9,2 %), was wirtschaftlich von Vorteil ist, da Chemikalien nach Gewicht verkauft werden.
- Eine Konsequenz daraus ist auch die geringere Menge an Nebenprodukten (Wasser), wodurch H_2O_2 unter den Peroxid-Oxidationsmitteln das umweltverträglichste ist.

Alle diese Punkte haben wichtige wirtschaftliche Konsequenzen, die H_2O_2 für die industrielle Anwendung sehr interessant machen. Tatsächlich wird die chemische Industrie mit steigenden Kosten für die Reinigung ihrer Abfallströme konfrontiert, und man kann leicht voraussehen, daß einige Produktionen umgestellt werden müssen, um die Erfordernisse des Umweltschutzes zu erfüllen. H_2O_2 hat jedoch gegenüber organischen Persäuren auch Nachteile:

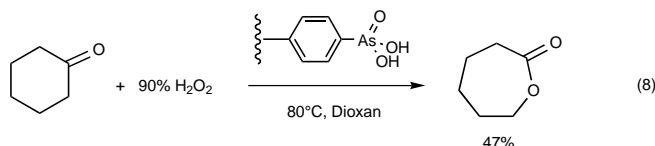
- Es ist gegenüber dem Zerfall in Radikale weniger stabil.
- Es ist kinetisch inerte und erfordert den Einsatz eines geeigneten Katalysators.
- Wasser ist immer als Reaktionsprodukt und manchmal als Cosolvens zugegen, wodurch die erhaltenen Ester hydrolysiert werden können. Außerdem können unterschiedliche Löslichkeiten die Wechselwirkung zwischen dem Edukt und dem Oxidationsmittel einschränken.

3.1. Frühe Arbeiten zur Katalyse

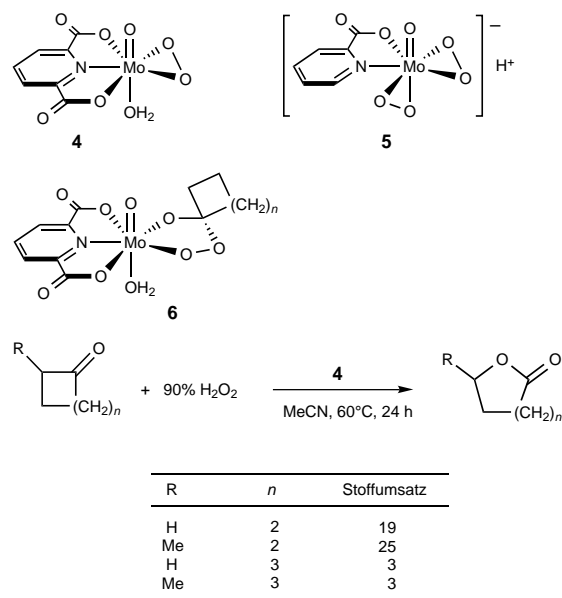
Die saure oder basische Katalyse in der Baeyer-Villiger-Oxidation mit H_2O_2 als Oxidationsmittel ist seit langem bekannt.^[1a] Der Einsatz dieser Methode ist jedoch auf gespannte cyclische Ketone wie Cyclobutanone oder Bicyclo[2.2.1]hepten-2-one beschränkt,^[8] so daß ihr Erfolg mehr auf der Reaktivität der Ausgangsverbindung als auf der des Oxidationsmittels beruht. In anderen frühen Arbeiten mit dem Ziel, katalytische Systeme für die Baeyer-Villiger-Oxidation zu erhalten, wurde versucht, Persäuren in situ zu erzeugen. Substituierte Benzolselensäuren lassen sich leicht mit 30–90proz. H_2O_2 oxidieren, was zur Herstellung entsprechender Persäuren ausgenutzt wurde. Diese wurden dann erfolgreich eingesetzt, um aromatische Aldehyde und Ketone in Phenole umzuwandeln, indem die durch Oxidation erhaltenen Formiate bzw. Acetate hydrolysiert wurden [Gl. (7)].^[9] Der wesentliche Nachteil dieses Systems ist, daß 30proz. H_2O_2 nur für die leicht oxidierbaren Aldehyde verwendet werden kann, während Ketone das nicht mehr im Handel erhältliche



90proz. H_2O_2 erfordern. Auf ähnliche Weise katalysieren Polystyrolharze, die Arsonsäuregruppen enthalten, zwei- und dreiphasige Baeyer-Villiger-Oxidationen von Ketonen mit 30- oder 90proz. H_2O_2 bei 80°C in Methanol, Dioxan oder Chloroform.^[10] Wurden mit Wasser mischbare Lösungsmittel eingesetzt, konnte eine umfangreiche Hydrolyse der Ester nicht verhindert werden, insbesondere mit 30proz. H_2O_2 als Oxidationsmittel. Durch Einsatz von 90proz. H_2O_2 oder in einem dreiphasigen System mit Chloroform als einem Lösungsmittel wurde das Problem teilweise umgangen, und mit Wasser nichtmischbare, cyclische Ketone lieferten mit guter Selektivität die entsprechenden Lactone [Gl. (8)].



Mares und Mitarbeiter berichteten 1978 als erste über eine Übergangsmetallkatalyse bei der Baeyer-Villiger-Oxidation cyclischer Ketone. Sie verwendeten die Picolinato- und Dipicolinato- Mo^{VI} -Peroxo-Komplexe **4** bzw. **5** als Katalysatoren und 90proz. H_2O_2 als Oxidationsmittel (Schema 2).^[11] Die



Schema 2. Durch Mo^{VI} -Komplexe katalysierte Oxidation cyclischer Ketone.

Komplexe können leicht aus den entsprechenden Oxoverbindungen durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxid hergestellt werden.^[12] Mit diesen Verbindungen als Katalysatoren sind allerdings nur geringe bis mäßige molare Stoffumsätze

möglich. Dies zeigt, daß es schwierig ist, zwei Elektrophile wie das Carbonylkohlenstoffatom und das Peroxid im Metallacyclus **6**, der als entscheidende Zwischenstufe angenommen wird, zusammenzubringen. Campestrini und Di Furia untersuchten dieses System 1993^[13] und fanden, daß Cyclopentanone durch stöchiometrische Mengen des Peroxomolybdänkomplexes **4** nicht oxidiert wird, was man erwartet hätte, wenn **4** das eigentliche Oxidationsmittel wäre. Die katalytische Reaktion in Gegenwart von H_2O_2 erklären die Autoren mit einer möglichen Säurekatalyse durch die stark sauren Peroxomolybdän(vi)-Komplexe wie **4**.^[14] Interessanterweise zeigt eine äquivalente Menge Schwefelsäure anstelle von **4** die gleiche katalytische Aktivität.^[13]

3.2. Das Platinsystem

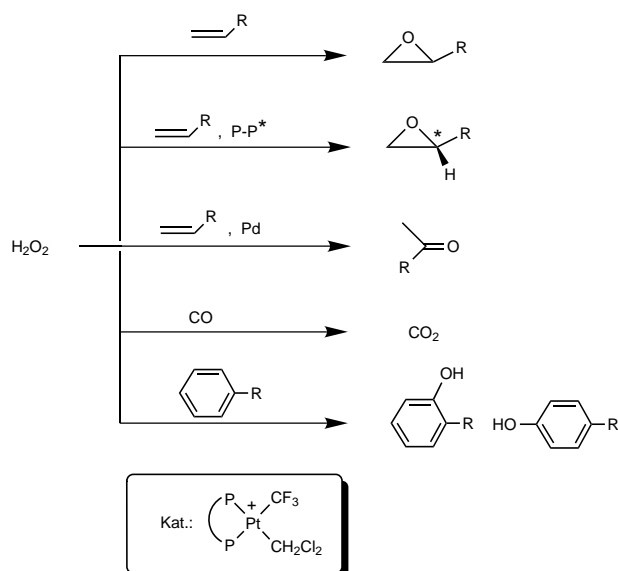
Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Ergebnisse mit dem Molybdänsystem lassen vermuten, daß die Suche nach einem effizienten Katalysator für die Baeyer-Villiger-Oxidation auf Komplexe gerichtet sein muß, die die Nucleophilie von Wasserstoffperoxid erhöhen, da der Angriffspunkt für den Sauerstofftransfer (das Carbonylkohlenstoffatom) elektrophil ist. Tatsächlich ist seit langem bekannt, daß der Disauerstoffplatin-Komplex $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{O}_2)]$ mit Ketonen zu stabilen Metallacyclus-Insertionsprodukten mit einer Peroxo-einheit im Ring reagiert,^[15] wobei die Triebkraft der Reaktion der nucleophile Angriff der Peroxo-einheit am elektrophilen Carbonylkohlenstoff ist (Schema 3). Leider ist der Insertionskomplex sehr stabil, und es bilden sich keine Oxidationsprodukte.



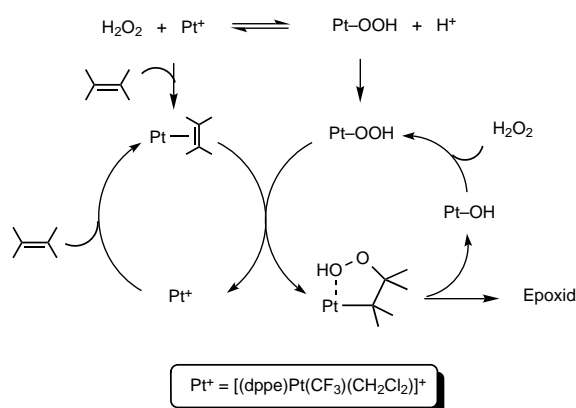
Schema 3. Sauerstofftransfer auf Ketone bei einem Pt^{II} -Peroxo-Komplex. N = Nucleophil; E = Elektrophil.

Seit 1979 untersuchen wir die Reaktionen einer Vielzahl quadratisch-planarer *cis*-Komplexe des Typs $[(\text{P-P})\text{Pt}(\text{CF}_3)\text{X}]$ (P-P = verschiedene Diphosphane; $\text{X} = \text{CH}_2\text{Cl}_2$, OH) mit H_2O_2 und *t*BuOOH zu stabilen Peroxoverbindungen. Unser Ziel ist, die Nucleophilie des Peroxids durch Koordination zu erhöhen.^[16] Belege für das Ausmaß der Polarisierung der Pt-O-Bindung^[16c, 17] und damit für den nucleophilen Charakter des koordinierten Peroxids liefern die NMR-Spektroskopie durch Analyse der $^1J(\text{P},\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten zwischen dem Pt-Zentralatom und dem P-Donor in *trans*-Stellung zum Peroxosauerstoffatom und allgemein die Reaktivität dieser Komplexe.

Diese Verbindungen sind äußerst nützliche Katalysatoren in zahlreichen Oxidationsreaktionen mit Wasserstoffperoxid (Schema 4). So ermöglichen sie die Epoxidierung terminaler Olefine^[18] einschließlich enantioselektiver Varianten,^[19] die Überführung terminaler Olefine in Ketone mit einem Pd-Cokatalysator,^[20] die Oxidation von Kohlenmonoxid^[21] und

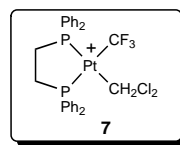
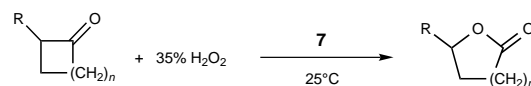
Schema 4. Pt^{II}-katalysierte Oxidationen mit Wasserstoffperoxid.

die direkte Hydroxylierung von Aromaten.^[22] Schema 5 zeigt Vorstellungen zum Mechanismus der Reaktionen mit diesen

Schema 5. Mechanismus der Pt^{II}-katalysierten Epoxidierung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid. dppe = Ethan-1,2-diyl-bis(diphenylphosphan).

Katalysatoren anhand der Epoxidierung von Olefinen.^[23] Beide Katalysezyklen laufen gleichzeitig ab und belegen die Doppelrolle des Pt, das einerseits den elektrophilen Charakter des Edukts (Olefin) und andererseits den nucleophilen Charakter von H₂O₂ erhöht.

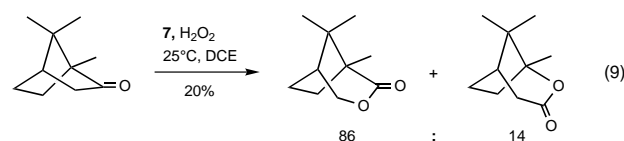
[(dppe)Pt(CF₃)(CH₂Cl₂)]BF₄ (**7**BF₄) wurde in der Baeyer-Villiger-Oxidation vieler einfacher cyclischer Ketone bei Raumtemperatur mit 35proz. H₂O₂ erfolgreich eingesetzt.^[24] Dieses System ist das erste eindeutige Beispiel einer Übergangsmetallkatalysierten Baeyer-Villiger-Oxidation. Es ist effizienter als das auf Mo basierende System und ermöglicht Umsetzungen unter wesentlich milderen Bedingungen (Schema 6). Der Katalysator **7** ist bei der Oxidation acyclischer Ketone – selbst bei höhersubstituierten wie *tert*-Butylmethylketon – nicht wirksam, während er die Oxidation substituierter, cyclischer Ketone wie Menthon oder Campher ähnlich



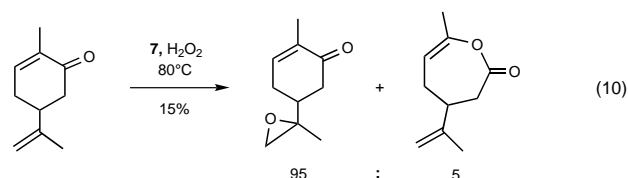
R	n	Stoffumsatz	Zeit [min]
H	1	333	8
H	2	68	108
Me	2	17	51
H	3	43	35
Me	3	60	49

Schema 6. Katalytische Aktivität des Komplexes **7** bei der Oxidation cyclischer Ketone.

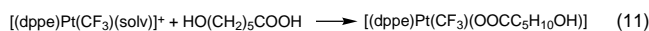
wie Persäuren ermöglicht [Gl. (9); DCE = 1,2-Dichlor-ethan].^[25] Im Gegensatz zu den Persäuren bewirkt **7** bei



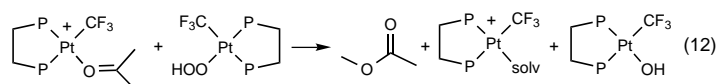
ungesättigten Ketonen zunächst die Epoxidierung der Doppelbindung und dann die Baeyer-Villiger-Oxidation [Gl. (10)]. Dabei können hohe Chemoselektivitäten erreicht



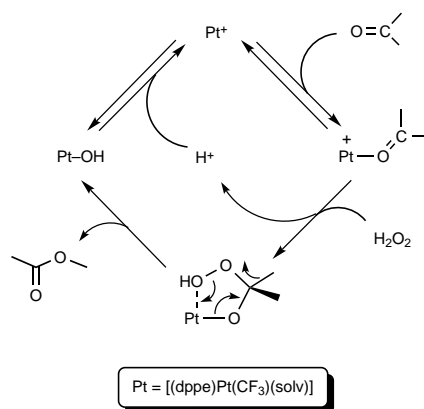
werden, so daß derartige Katalysatoren erfolgreich bei (sogar asymmetrischen) Epoxidierungen von α,β -ungesättigten Ketonen eingesetzt wurden.^[26] Im Verlauf der Baeyer-Villiger-Oxidation neigt der Katalysator **7** dazu, inaktiv zu werden, was den erreichbaren Stoffumsatz beschränkt. Diese Inaktivierung wird durch kleine Mengen der Hydroxycarbonsäure verursacht, die durch Hydrolyse des Lactons entsteht, und die mit **7** ein katalytisch nicht mehr aktives Carboxylatderivat bildet [Gl. (11)].^[25] Schema 7 zeigt den Mechanismus der



Baeyer-Villiger-Oxidation mit **7**,^[25] der sich von der Epoxidierungsreaktion (siehe Schema 5) in der Natur des Oxidationsmittels unterscheidet. Die erfolgreich mit [(dppe)Pt(CF₃)(OOH)] durchgeführte stöchiometrische Reaktion [Gl. (12)] läßt vermuten, daß diese Verbindung prinzipiell das Oxidationsmittel sein könnte. Es wurde jedoch erkannt, daß freies

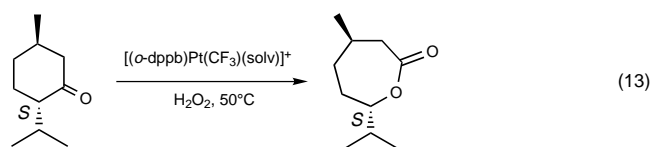


H₂O₂ das eigentliche Oxidationsmittel in der katalytischen Reaktion ist. Der Katalysator verhält sich im wesentlichen wie eine Lewis-Säure, die den elektrophilen Charakter des

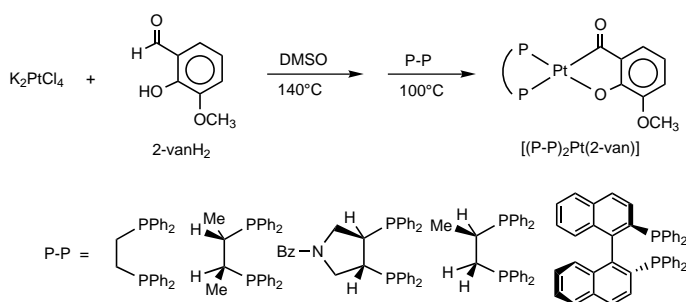


Schema 7. Mechanismus der durch **7** katalysierten Oxidation von Ketonen. dppe = Ethan-1,2-diyl-bis(diphenylphosphan).

Carbonylkohlenstoffatoms erhöht. Die Metallacyclus-Zwischenstufe ähnelt stark der Criegee-Zwischenstufe, mit Pt⁺ anstelle von H⁺. Allerdings liegt die besondere Rolle des Pt-Atoms wohl eher darin, die Abspaltung der schlechten HO⁻-Abgangsgruppe zu erleichtern, indem durch die Koordinierung ein einfacher Reaktionsweg dafür ermöglicht wird. Dadurch erhält das System die notwendige Triebkraft, um die Metallacyclus-Zwischenstufe aufzuspalten und die Produkte zu bilden. Dieser Schritt bestimmt auch die Reaktivität, was eine weitere bemerkenswerte Analogie zum Schritt b der Baeyer-Villiger-Oxidation mit Persäuren (siehe Schema 1) ist. Außerdem wurde mit Menthon als Edukt festgestellt, daß die Reaktion unter Retention der Konfiguration am wandernden Kohlenstoffatom abläuft [Gl. (13); *o*-dppb = *o*-Bis(diphenylphosphanyl)benzol].

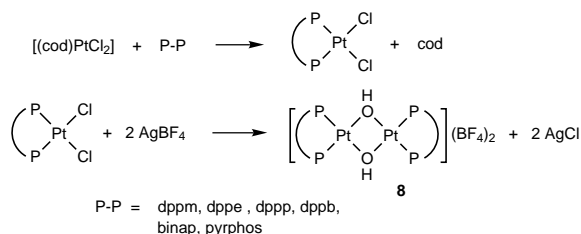


Weitere Pt-Verbindungen mit elektronenarmen Liganden, die ähnliche Eigenschaften wie CF₃ haben, wurden untersucht. So wurden Komplexe des Typs [(P-P)Pt(2-van)] (P-P = verschiedene Diphosphane; 2-van = 2-Vanillindianion) gemäß der allgemeinen Methode von Pregosin und Mitarbeitern hergestellt (Schema 8).^[27] Diese normalerweise katalytisch



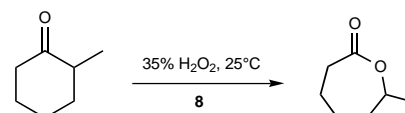
Schema 8. Synthese der Komplexe [(P-P)Pt(2-van)]. Bz = Benzyl.

inaktiven Komplexe können durch die Zugabe von einem Äquivalent einer starken, nichtkoordinierenden Säure aktiviert werden und so die Oxidation einer Reihe einfacher cyclischer Ketone katalysieren.^[28] Bei Untersuchungen zum Verhalten dieser Platin(II)-Verbindungen unter sauren Bedingungen wurde eine Klasse bekannter Hydroxo-verbrückter Komplexe identifiziert, die sich als interessante Katalysatoren für die Baeyer-Villiger-Oxidation von Ketonen erwiesen.^[29] Bushnell et al. beschrieben 1972 erstmals die Synthese dieser Komplexe (Schema 9),^[30] die jedoch aufgrund ihrer



Schema 9. Synthese der Komplexe[(P-P)Pt(μ-OH)]₂⁺. dppm = Methandiyl-bis(diphenylphosphan); dppe = Ethan-1,2-diyl-bis(diphenylphosphan); dppp = Propan-1,3-diyl-bis(diphenylphosphan); dppb = Butan-1,4-diyl-bis(diphenylphosphan); binap = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl; pyrphos = 3,4-Bis(diphenylphosphanyl)pyrrolidin.

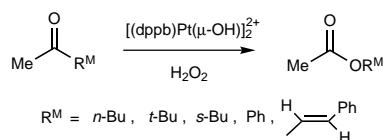
geringen Reaktivität fast 25 Jahre lang kaum untersucht wurden. Der in Schema 9 angegebene und ursprünglich nur für PPh₃-Derivate beschriebene Syntheseweg wurde zur Herstellung homologer Verbindungen mit zahlreichen Diphosphanen angewendet. Interessanterweise hängt die Fähigkeit von **8**, die Baeyer-Villiger-Oxidation mit Wasserstoffperoxid zu katalysieren, von der Größe des Diphosphanplatin-Rings ab,^[31] was anhand einer Serie homologer Komplexe mit Methylcyclohexanon als Edukt gezeigt wurde (Schema 10). Der leistungsfähigste Komplex [(dppb)Pt(μ-OH)]₂⁺ katalysiert auch die Oxidation einer Reihe acyclischer Ketone.^[31]



P-P	Stoffumsatz
dppm	8
dppe	56
dppp	53
dppb	110

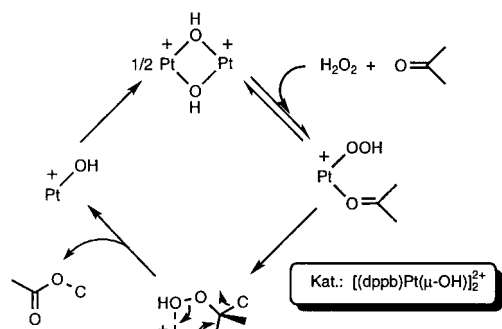
Schema 10. Wirkung des Diphosphans P-P bei der durch **7** katalysierten Oxidation von Methylcyclohexanon. dppm = Methandiyl-bis(diphenylphosphan); dppe = Ethan-1,2-diyl-bis(diphenylphosphan); dppp = Propan-1,3-diyl-bis(diphenylphosphan); dppb = Butan-1,4-diyl-bis(diphenylphosphan).

Dies ist das erste Beispiel einer Übergangsmetallkatalyse der Baeyer-Villiger-Oxidation von acyclischen Ketonen (Schema 11). Die beobachtete Wanderungstendenz entspricht dabei der in der Reaktion mit Persäuren (siehe Abschnitt 2.2.): *t*-Alkyl < Vinyl < *s*-Alkyl < Phenyl < *n*-Alkyl. Untersuchungen zur Kinetik der Oxidation von Methylcyclohexanon



Schema 11. Katalytische Oxidation acyclischer Ketone. dppb = Butan-1,4-diyl-bis(diphenylphosphan).

lieferten Hinweise auf den in Schema 12 gezeigten Reaktionsmechanismus.^[31] Zuerst wird der ursprünglich dimere Pt-Komplex durch H_2O_2 und das Keton geöffnet, woraufhin der

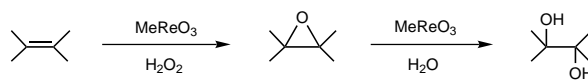


Schema 12. Mechanismus der $[(\text{dppb})\text{Pt}(\mu\text{-OH})]_2^{2+}$ -katalysierten Oxidation von Ketonen. dppb = Butan-1,4-diyl-bis(diphenylphosphan).

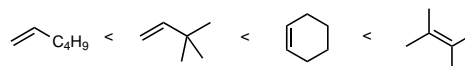
Hydrogenperoxo-Ligand intramolekular als Nucleophil am koordinierten Keton angreift. Dies scheint auch der Schlüsselschritt zu sein. Die höhere Aktivität von $[(\text{dppb})\text{Pt}(\mu\text{-OH})]_2(\text{BF}_4)_2$ gegenüber den Komplexen mit den homologen Diphosphanen könnte daran liegen, daß ersterer aufgrund eines größeren Bißwinkels P-Pt-P das Dissoziationsgleichgewicht im ersten Schritt auf die Seite des Monomers verschiebt.

3.3. Der Katalysator Methyltrioxorhenium

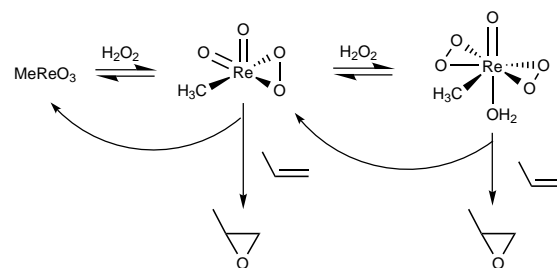
Methyltrioxorhenium (MTO) ist ein einfaches und leicht zugängliches Organometalloxid, dessen Synthese Herrmann und Mitarbeiter beschrieben.^[32] Dieser nützliche Katalysator für Oxidationen mit Wasserstoffperoxid ist auch für die Baeyer-Villiger-Oxidation geeignet, wobei erneut die Entdeckung, daß cyclische Ketone leicht in Lactone umgewandelt werden können, aus früheren Arbeiten über die Epoxidierung von Olefinen stammt.^[33] So wurde beobachtet, daß eine Vielzahl einfacher innerer und cyclischer Olefine bei -10 bis 70°C in Anwesenheit von MTO mit H_2O_2 epoxidiert werden, wenngleich in einigen Fällen Dirole als Hauptoxidationsprodukte erhalten werden (Schema 13). Die eigentlichen Oxidationsmittel, die das Sauerstoffatom auf die Olefine übertragen, sind dabei Mono- und Bisperoxide von MTO (Schema 14).^[34] Die beobachtete Reaktivität^[35] und eine sorgfältige Untersuchung der Reaktionskinetik^[36] zeigen, daß der Sauerstofftransfer über einen nucleophilen Angriff des Olefins an einem elektrophilen Peroxosauerstoffatom erfolgt, wobei ein



Reaktivität:



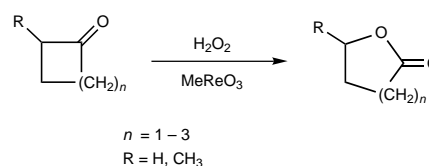
Schema 13. MeReO_3 -katalysierte Epoxidierung von Olefinen.



Schema 14. Mechanismus der MeReO_3 -katalysierten Epoxidierung von Olefinen.

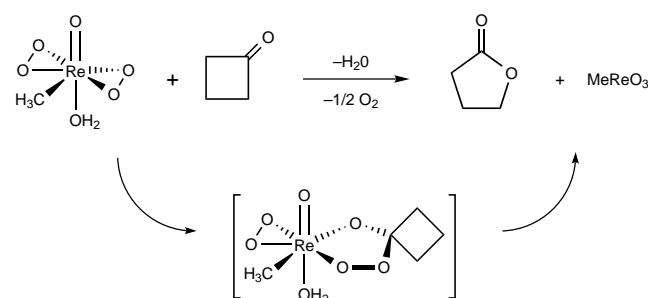
schmetterlingsartiger Übergangszustand durchlaufen wird, was in d^0 -Übergangsmetallsystemen häufig beobachtet wird.^[37]

Es überraschte nicht, daß MTO auch die Baeyer-Villiger-Oxidation von cyclischen Ketonen mit Wasserstoffperoxid über die gleichen reaktiven Peroxozwischenstufen katalysiert (Schema 15).^[38] Es wird vermutet, daß die Reaktion über die



Schema 15. MeReO_3 -katalysierte Oxidation cyclischer Ketone.

in Schema 16 gezeigte Metallacyclus-Zwischenstufe verläuft. Die beobachtete Reaktivität wurde mit einem nucleophilen



Schema 16. Mechanismus der MeReO_3 -katalysierten Oxidation von Cyclobutanon.

Charakter der Peroxidsauerstoffatome erklärt, was auf folgenden Beobachtungen basierte:^[38]

- Die ^{17}O -NMR-Spektren weisen auf nichtäquivalente Sauerstoffatome innerhalb der Peroxidgruppen hin, was gemäß der relativen Lage der Sauerstoffatome bezüglich des äquatorialen Methyligenen auch zu erwarten war.

Die ungewöhnlich intensive IR-Streckschwingung bei 877 cm^{-1} deutet darauf hin, daß die O-O-Bindung stark polarisiert ist.

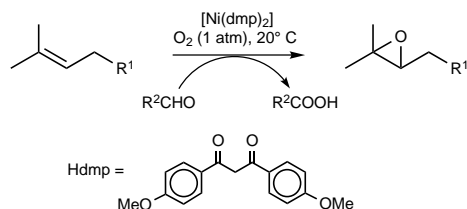
- Es wurde eine Abhängigkeit des nucleophilen Charakters vom Lösungsmittel bei der Reaktion mit Thianthren-5-oxid beobachtet.

3.4. Titansilicalit (TS-1)

Einen wesentlichen Durchbruch bei Oxidationen mit H_2O_2 in der industriellen organischen Chemie stellte im letzten Jahrzehnt der Einsatz von Titansilicaliten dar.^[39] Insbesondere das sogenannte TS-1 wird gegenwärtig bei der großtechnischen Herstellung von Diphenolen, Cyclohexanonoxim und Propylenoxid verwendet. Weitere Reaktionen, die im Labormaßstab durchgeführt werden, sind selektive Epoxidierungen von Olefinen und Diolefinen, selektive Oxidationen primärer und sekundärer Alkohole zu Aldehyden und Ketonen sowie Hydroxylierungen aromatischer und aliphatischer Verbindungen.^[40] Es wurde allerdings erst vor kurzem über das erste Beispiel einer Baeyer-Villiger-Oxidation berichtet.^[41] So verlaufen die Oxidationen von Cyclohexanon und Acetophenon bei 80°C mit mäßigen Umsätzen, die sich nach Zugabe einer freien Säure leicht steigern. Die Ester entstehen im allgemeinen mit einer Selektivität unter 50 %, und Hydroxycarbonsäuren (oder Phenol und Essigsäure) sind die hauptsächlichen Nebenprodukte. Andere Produkte sind Hydroxyketone, Diketone und, sofern ein aromatischer Ring vorhanden ist, weitere Hydroxylierungsprodukte dieses Rings.^[41] Die beobachtete mäßige Aktivität ist im Einklang mit der Natur des eigentlichen Oxidationsmittels, von dem angenommen wird, daß es eine (elektrophile) Ti^{IV} -Peroxooberflächenspezies ist.^[40] Diesbezüglich ähnelt es somit dem alten Mo^{VI} -Katalysator.^[11]

4. Disauerstoff als Oxidationsmittel: das Mukaiyama-System

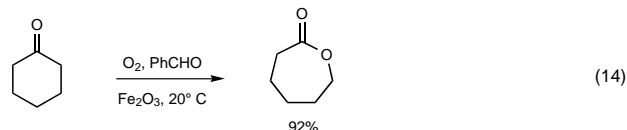
Mukaiyama und Mitarbeiter beschrieben 1991 die aerobe Epoxidierung von Olefinen in Gegenwart von Aldehyden mit Ni-Komplexen als Katalysatoren (Schema 17).^[42] In dieser



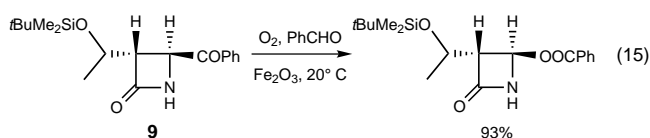
Schema 17. Grundlage des Mukaiyama-Systems.

Arbeit, die auf einige Patentschriften^[43] folgte, wurde die leichte Autooxidation von Aldehyden zur In-situ-Bildung von Persäuren genutzt. Das System wird erfolgreich zur aeroben Oxidation einer Vielzahl von Verbindungen, z.B. von Olefinen,^[44] Aldehyden,^[45] Silylenolethern,^[46] Lactamen^[47] und

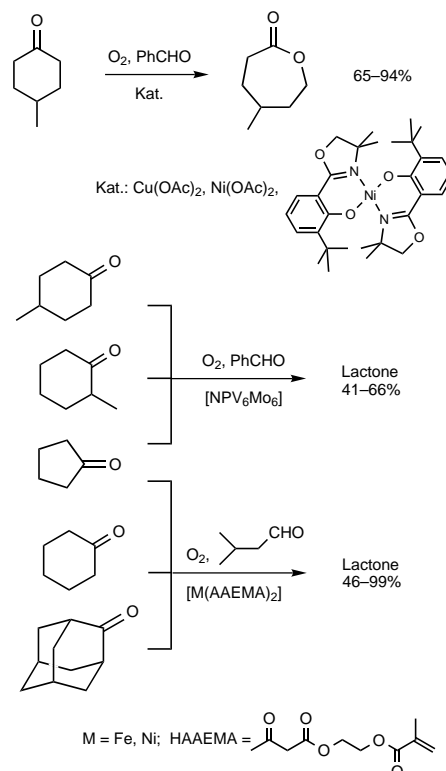
Alkanen,^[48] eingesetzt, und es hat sich auch bei der Baeyer-Villiger-Oxidation von Ketonen als nützlich erwiesen. Ein weiterer Katalysator, Fe_2O_3 , ermöglicht nicht nur die aerobe Oxidation von Cyclohexanon und anderen cyclischen Ketonen zu den entsprechenden Lactonen in hohen Ausbeuten [Gl. (14)], sondern auch die Umwandlung des Benzoyl- β -lactams **9** zum entsprechenden Benzoessäureester unter voll-



ständiger Retention der Konfiguration [Gl. (15)].^[49] Ähnliche Ergebnisse werden mit substituierten Cyclohexanonen und

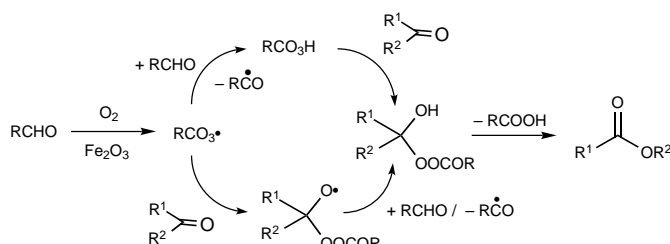


Cyclopentanon unter Verwendung von β -Diketonato-Komplexen,^[50] einem Ni^{II} -Derivat einer Schiff-Base^[50] oder Polyoxometallaten^[51] erzielt (Schema 18). Polymerisierbare Nickel-, Eisen- und Cobaltkomplexe mit β -Diketonatoliganden katalysieren die Oxidation von Adamantanon, Cyclohexanon und Cyclopentanon (Schema 18).^[52] Versuche, offenkettige Ketone wie Benzophenon oder *tert*-Butylmethylketon zu oxidieren, waren dagegen nicht erfolgreich.^[52]



Schema 18. Beispiele für die Oxidation von cyclischen Ketonen mit dem Mukaiyama-System.

Murahashi und Mitarbeiter nahmen bei ihrer Interpretation des Mechanismus der Fe_2O_3 -katalysierten Oxidation an,^[49] daß der Katalysator nur die leichte In-situ-Autooxidation von Benzaldehyd zu Perbenzoesäure unterstützt, und zwar auf eine Art, die der bekannten industriellen Synthese von Essigsäure entspricht (Schema 19).^[53] Ist die Perbenzoe-



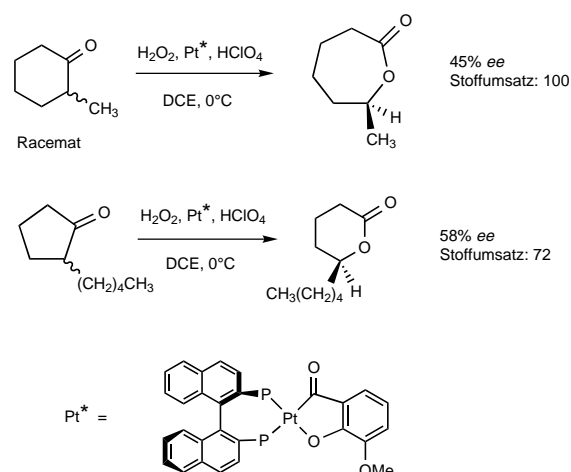
Schema 19. Mechanismus der Oxidation von Ketonen mit dem Mukaiyama-System.

säure oder ihr Radikal einmal gebildet, läuft die Baeyer-Villiger-Oxidation ohne Teilnahme des Katalysators ab. Diese naheliegende Interpretation scheint mit den Beobachtungen, daß auch offenkettige Ketone mit Fe_2O_3 als Katalysator oxidiert werden [Gl. (15)]^[49] und daß mit Benzaldehyd die Reaktion sogar bei Abwesenheit des Katalysators abläuft, übereinzustimmen.^[54] Von allen anderen vorstehend beschriebenen Systemen mit komplexeren Katalysatoren wird jedoch berichtet, daß nur cyclische Ketone oxidiert werden. Dies widerspricht der bekannten Reaktivität einer in situ gebildeten Persäure und deutet, zusammen mit der Tatsache, daß das System erfolgreich für enantioselektive Baeyer-Villiger-Oxidationen modifiziert wurde (siehe Abschnitt 5), darauf hin, daß das Metall auch aktiv am Sauerstofftransfer beteiligt ist, wenngleich die Art und Weise dafür noch unklar ist.

5. Asymmetrische Oxidation

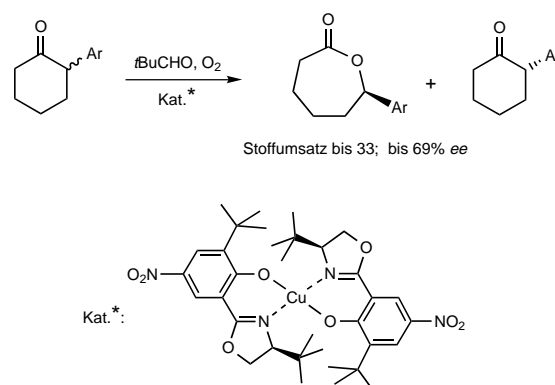
Der Einsatz von Mikroorganismen in der asymmetrischen Baeyer-Villiger-Oxidation von Ketonen ist seit vielen Jahren bekannt und war Gegenstand eines Übersichtsartikels.^[55] Zellkulturen^[56] und gereinigte Enzyme,^[57] die aus der Bakteriengattung *Acinetobacter* extrahiert wurden, ermöglichen die Herstellung chiraler Lactone mit einer optischen Reinheit von über 98 %.

Gusso et al.^[28] und Bolm et al.^[58] beschrieben fast zeitgleich und unabhängig voneinander die ersten Beispiele einer asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse der Baeyer-Villiger-Oxidation. In beiden Fällen wurden kinetische Racematspaltungen racemischer Ketone durch enantiospezifische Umwandlung in chirale Lactone erreicht. Gusso et al. verwendeten mit chiralen Diphosphanen modifizierte Pt-Komplexe und H_2O_2 als Oxidationsmittel. Eine Optimierung der Katalysatorstruktur^[28, 29] ermöglichte es, eine Reihe racemischer Cyclohexanone und Cyclopentanone mit einem Enantiomerenüberschuß von bis zu 58 % in chirale Lactone umzuwandeln, die eine zu Pheromonen und Aromastoffen verwandte Struktur haben (Schema 20). Die Arbeiten von



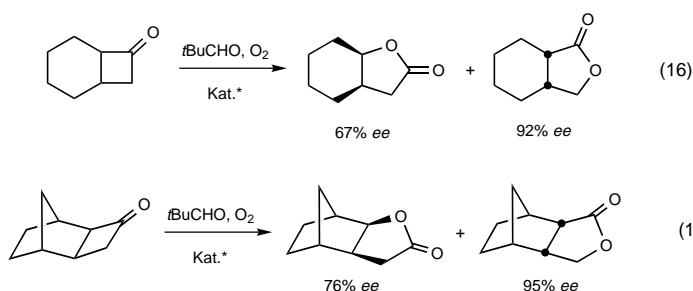
Schema 20. Durch chirale Platinkomplexe katalysierte enantiospezifische Oxidation von Ketonen. DCE = 1,2-Dichlorethan.

Bolm et al. basieren auf einem modifizierten Mukaiyama-System aus einem chiralen Kupferkomplex, Pivalaldehyd und molekularem Sauerstoff als primärem Oxidationsmittel (Schema 21). Racemische arylsubstituierte Cyclohexanone

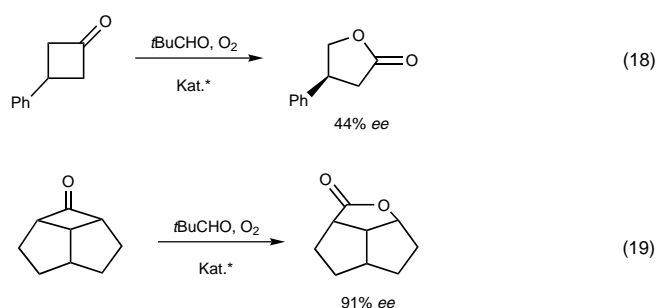


Schema 21. Durch chirale Kupferkomplexe katalysierte enantiospezifische Oxidation von Ketonen.

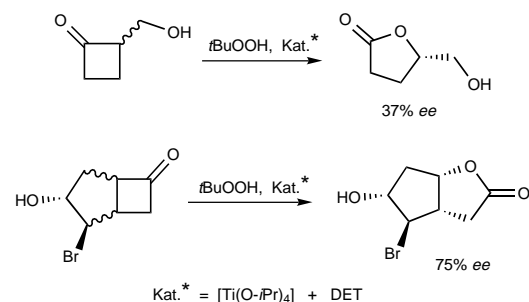
wurden damit zu den entsprechenden Lactonen mit einem Enantiomerenüberschuß von bis zu 69 % oxidiert. Andere Aldehyde statt Pivalaldehyd ergaben geringere Enantiomerenüberschüsse, und mit homologen Ni-Komplexen wurde keine enantiospezifische Reaktion beobachtet. Die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden beeinflussen ebenfalls die Aktivität und Enantiospezifität der Katalysatoren. So wurden mit *p*-Nitroaryl-substituierten Komplexen bessere Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse als mit den entsprechenden arylsubstituierten Verbindungen erzielt, und Substituenten am Benzolring des Liganden, die nicht so sperrig wie *t*Bu sind, führten zu erheblich geringeren Ausbeuten (< 10 %).^[58] Der in Schema 21 gezeigte Katalysator wurde auch zur Oxidation einer Vielzahl substituierter racemischer Cyclobutanone eingesetzt. Dabei wurden in einer kinetischen Racematspaltung ebenfalls chirale Lactone erhalten, jedoch in besseren Enantiomerenüberschüssen [Gl. (16) und (17)].^[59]



In einem kürzlich von Bolm et al. vorgestellten, ersten Beispiel einer enantioselektiven Baeyer-Villiger-Oxidation wird derselbe Katalysator für die Oxidation prochiraler Ketone verwendet.^[60] Substituierte Cyclobutanone lieferten dabei die entsprechenden Butyrolactone [Gl. (18) und (19)] mit einem Enantiomerenüberschuß von bis zu 91 %. Leider scheint es mit diesem System nicht möglich zu sein, andere Ketone als Cyclobutanone zu oxidieren.^[60]



Lopp et al. setzten den Sharpless-Katalysator ([Ti(O*i*Pr)₄] + Diethyltartrat) und *t*BuOOH als Oxidationsmittel ein (Schema 22).^[61] Sie erhielten mittelmäßige Ausbeuten, und die

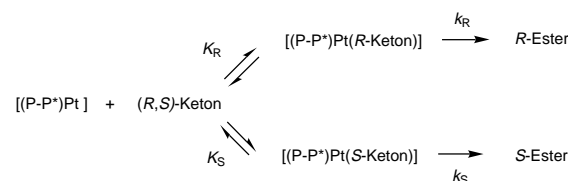


Schema 22. Durch das Sharpless-Reagens katalysierte enantiospezifische Oxidation von Cyclobutanonen. DET = Diethyltartrat.

Reaktion kann im eigentlichen Sinne nicht als katalytisch angesehen werden, da mehr Katalysator als Edukt im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Auch hier können nur substituierte Cyclobutanone oxidiert werden, was andeutet, daß Ti^{IV}-Verbindungen (mit einem d⁰-Übergangsmetallzentrum) wohl nicht dafür geeignet sind, die Reaktion in Gang zu setzen.

Die mechanistische Interpretation der asymmetrischen Induktion ist für das Pt-System, für das der Reaktionsmechanismus untersucht wurde (siehe Schema 7 und 12), relativ einfach. So ist offensichtlich, daß die asymmetrische Trans-

formation über ein diastereomeres Intermediat aus dem chiralen Pt-Komplex und dem racemischen Keton verläuft, worauf ein stereoselektiver Sauerstofftransfer folgt. In Schema 23 ist der entsprechende Prozeß der kinetischen Racematspaltung skizziert. Die asymmetrische Induktion durch



Schema 23. Prinzip der kinetischen Racematspaltung mit chiralen Platin-komplexen.

das Ti-System kann analog erklärt werden, wenn man für die Baeyer-Villiger-Oxidation einen Mechanismus annimmt, der dem bekannten Mechanismus der Epoxidierung von Allylkohlen^[62] ähnelt. Für die interessantesten, von Bolm beschriebenen Reaktionen [siehe Gl. (18) und (19)],^[60] die einzigen Fälle mit einer wirklichen asymmetrischen Induktion, kann leider kein Mechanismus vorgeschlagen werden, da die mechanistische Interpretation der Gesamtreaktion durch Murahashi (siehe Schema 19) dafür nicht geeignet ist.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Übergangsmetallkatalyse der Baeyer-Villiger-Oxidation von Ketonen ist noch immer eine Herausforderung, da die Reaktion bis zu einem gewissen Grad schwer faßbar ist und die Anzahl der wirksamen Katalysatorsysteme sehr begrenzt ist. In dieser Hinsicht ist es bezeichnend, daß vielseitige Systeme wie die Metalloporphyrine, die in den letzten beiden Jahrzehnten intensiv untersucht wurden und eine Vielzahl von Oxidationen katalysieren, bislang nicht erfolgreich in der Baeyer-Villiger-Oxidation angewendet werden konnten. Wie dieser Übersichtsartikel zeigt, muß ein erfolgreicher Katalysator in der Lage sein, gleichzeitig den nucleophilen Charakter des Peroxosauerstoffatoms im Oxidationsmittel zu erhöhen und die Abspaltung der Abgangsgruppe aus der „reaktiven Zwischenstufe“ der Katalyse oder aus der Criegee-Zwischenstufe zu erleichtern.

Aus präparativer Sicht scheint die Verwendung chiraler Übergangsmetallkatalysatoren für die enantioselektive Synthese von Estern in mittlerer bis hoher optischer Reinheit die einzige aussichtsreiche Alternative zur Katalyse durch Mikroorganismen zu sein. Um mit der organischen Synthese konkurrieren zu können, muß der Anwendungsbereich der übergangsmetallkatalysierten Baeyer-Villiger-Oxidation jedoch erweitert werden. Die Entdeckung wirklich effektiver Katalysatoren für die Oxidation acyclischer Ketone zu den entsprechenden Estern, wäre in dieser Hinsicht ein wesentlicher Durchbruch.

Ich danke dem Nationalen Forschungsrat und dem Ministerium für Erziehung und Forschung von Italien für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Meinen in den Literatur-

zitaten genannten Kollegen und Mitarbeitern danke ich für die intellektuellen und experimentellen Beiträge.

Eingegangen am 11. April 1997 [A224]
Übersetzt von Dr. Klaus Linn, München

- [1] a) C. H. Hassall, *Org. React.* **1957**, 9, 73; b) J. E. Leffler, *Chem. Rev.* **1949**, 49, 385; c) J. B. Lee, B. C. Uff, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1967**, 21, 429; d) H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, Benjamin, New York, **1972**, S. 327; d) B. Plesnicar in *Oxidation in Organic Chemistry, part C* (Hrsg.: W. S. Trahanovsky), Academic Press, New York, **1978**, S. 254; e) M. Hudlicky, *Oxidations in Organic Chemistry*, American Chemical Society, Washington, **1990**, S. 186; f) G. C. Krow, *Org. React.* **1993**, 43, 251.
- [2] A. Baeyer, V. Villiger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, 32, 3625.
- [3] H. Caro, *Zeitschr. Angew. Chem.* **1898**, 845.
- [4] R. A. LeMahieu, A. Boris, M. Carson, R. W. Guthrie, R. W. Kierstead, *J. Med. Chem.* **1973**, 16, 647.
- [5] M. Shiozaki, N. Ishida, H. Maruyama, T. Hiraoka, *Tetrahedron* **1983**, 39, 2399.
- [6] R. Criegee, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1948**, 560, 127.
- [7] J. A. Berson, S. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4088.
- [8] a) B. M. Trost, M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5321; b) M. Trost, J. M. Balkovec, M. K.-T. Mao, *ibid.* **1986**, 108, 4974; c) P. A. Grieco, T. N. Vedananda, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3497; d) P. A. Grieco, G. F. Majetich, Y. Ohfuné, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4226.
- [9] a) P. A. Grieco, Y. Yokoyama, S. Gilman, Y. Ohfuné, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 870; b) L. Syper, *Synthesis* **1989**, 167; c) L. Syper, J. Mlochowski, *Tetrahedron* **1987**, 43, 207; d) L. Syper, *ibid.* **1987**, 43, 2853.
- [10] S. E. Jacobson, F. Mares, P. M. Zambri, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6938.
- [11] S. E. Jacobson, R. Tang, F. Mares, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 888.
- [12] S. E. Jacobson, R. Tang, F. Mares, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3055.
- [13] S. Campestrini, F. Di Furia, *J. Mol. Catal.* **1993**, 79, 13.
- [14] F. Di Furia, G. Modena, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1853.
- [15] a) R. Ugo, F. Conti, S. Cenini, R. Mason, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1948; b) P. J. Hayward, D. M. Blake, G. Wilkinson, C. J. Nyman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5873; c) R. Ugo, G. M. Zanderighi, A. Fusi, D. Carreri, *ibid.* **1980**, 102, 3745.
- [16] a) R. A. Michelin, R. Ros, G. Strukul, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 37, L491; b) G. Strukul, R. Ros, R. A. Michelin, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 495; c) G. Strukul, R. A. Michelin, J. D. Orbell, L. Randaccio, *ibid.* **1983**, 22, 3706; d) A. Zanardo, R. A. Michelin, F. Pinna, G. Strukul, *ibid.* **1989**, 28, 1648.
- [17] T. G. Appleton, M. A. Bennett, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 738.
- [18] a) G. Strukul, R. A. Michelin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1358; b) G. Strukul, R. A. Michelin, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7563.
- [19] R. Sinigaglia, R. A. Michelin, F. Pinna, G. Strukul, *Organometallics* **1987**, 6, 728.
- [20] G. Strukul, A. Zanardo, F. Pinna, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, 55, 81.
- [21] I. Torresan, R. A. Michelin, A. Marsella, A. Zanardo, F. Pinna, G. Strukul, *Organometallics* **1991**, 10, 623.
- [22] A. Marsella, S. Agapakis, F. Pinna, G. Strukul *Organometallics* **1992**, 11, 3578.
- [23] A. Zanardo, F. Pinna, R. A. Michelin, G. Strukul, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1966.
- [24] M. Del Todesco Frisone, F. Pinna, G. Strukul, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 66, 405.
- [25] M. Del Todesco Frisone, F. Pinna, G. Strukul, *Organometallics* **1993**, 12, 148.
- [26] C. Baccin, A. Gusso, F. Pinna, G. Strukul, *Organometallics* **1995**, 14, 1161.
- [27] P. S. Pregosin, C. Anklin, F. Bachechi, P. Mura, L. Zambonelli, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 222, 175.
- [28] A. Gusso, C. Baccin, F. Pinna, G. Strukul, *Organometallics* **1994**, 13, 3442.
- [29] G. Strukul, A. Varagnolo, F. Pinna, *J. Mol. Catal.* **1997**, 117, 413.
- [30] G. W. Bushnell, K. R. Dixon, R. G. Hunter, J. J. McFarland, *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 3694.
- [31] R. Gavagnin, M. Cataldo, F. Pinna, G. Strukul, *Organometallics*, eingereicht.
- [32] a) W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, 351; b) W. A. Herrmann, F. E. Kühn, R. W. Fischer, W. R. Thiel, C. C. Romao, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4431.
- [33] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1638.
- [34] a) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1157; b) S. Yamazaki, J. H. Espenson, P. Huston, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4683.
- [35] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, M. U. Rauch, W. Scherer, *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 243.
- [36] A. M. Al-Ajlouni, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9243.
- [37] a) K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 431; b) G. Strukul in *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant* (Hrsg.: G. Strukul), Kluwer, Dordrecht, **1992**, Kap. 6, S. 167.
- [38] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, J. D. G. Correia, *J. Mol. Catal.* **1994**, 94, 213.
- [39] a) B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, 37, 413; b) B. Notari, *ibid.* **1991**, 60, 343.
- [40] B. Notari, *Adv. Catal.* **1996**, 41, 253.
- [41] A. Bhaumik, P. Kumar, R. Kumar, *Catal. Lett.* **1996**, 40, 47.
- [42] T. Yamada, O. Rhoads, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1991**, 1.
- [43] a) H. R. Guest, B. W. Kiff (Union Carbide), US-A 3025306, **1962** [*Chem. Abstr.* **1962**, 56, 15368c]; b) A. G. Knapsack, NL-A 6516355 [*Chem. Abstr.* **1966**, 65, 15237e]; c) T. Maki, K. Mineta (Mitsubishi Kasei), JP-A 77 100 402, **1978** [*Chem. Abstr.* **1978**, 88, 89122].
- [44] T. Mukaiyama in *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation* (Hrsg.: D. H. R. Barton, A. E. Martell, D. T. Sawyer), Plenum, New York, **1993**, S. 133.
- [45] T. Yamada, O. Rhoads, T. Takai, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1991**, 5.
- [46] T. Takai, T. Yamada, O. Rhoads, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1991**, 281.
- [47] S.-I. Murahashi, T. Saito, T. Naota, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5991.
- [48] S.-I. Murahashi, Y. Oda, T. Naota, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7913.
- [49] a) S.-I. Murahashi, Y. Oda, T. Naota, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7557; b) S.-I. Murahashi, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2443.
- [50] C. Bolm, G. Schlingloff, K. Weickardt, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3408.
- [51] M. Hamamoto, K. Nakayama, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6421.
- [52] R. Giannandrea, P. Mastorilli, C. F. Nobile, G. P. Suranna, *J. Mol. Catal.* **1994**, 94, 27.
- [53] G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1992**, S. 252.
- [54] K. Kaneda, S. Ueno, T. Imanaka, E. Shimotsuma, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2915.
- [55] V. Alphand, R. Furstoss in *Enzyme Catalysis in Organic Synthesis* (Hrsg.: K. Drauz, H. Waldmann), VCH, New York, **1995**, S. 745, zit. Lit.
- [56] Siehe z.B.: V. Alphand, R. Furstoss, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1306.
- [57] Siehe z.B.: M. J. Taschner, D. J. Black, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6892.
- [58] C. Bolm, G. Schlingloff, K. Weickhardt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1848.
- [59] C. Bolm, G. Schlingloff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1247.
- [60] C. Bolm, G. Schlingloff, F. Bienewald, *J. Mol. Catal.* **1997**, 117, 347.
- [61] M. Lopp, A. Paju, T. Kanger, T. Pehk, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7583.
- [62] M. G. Finn, K. B. Sharpless in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, **1986**, S. 247.