

nicht gut auf einfach verbrückte Fe-O-Fe-Spezies anwenden läßt.^[20] Wenn man einen Parameter θ für die Wechselwirkung zwischen den zweikernigen Einheiten in den $T - \theta$ -Term der Suszeptibilitätsgleichung einführt, erhält man keine wesentliche Änderung der Anpassung der vorliegenden magnetischen Daten, was damit übereinstimmt, daß es im Kristall keine Möglichkeiten zum intermolekularen Austausch über H-Brücken gibt.

Experimentelles

1: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.15 g, 0.38 mmol) und [18]Krone-6 (0.10 g, 0.38 mmol) wurden in H_2O (5 mL) gelöst. Das Wasser ließ man bei Raumtemperatur verdunsten und erhielt so große, orangefarbene Kristalle von **1**. C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{68}\text{O}_{35}\text{N}_4\text{Fe}_2$: C 26.6, H 6.3, N 5.2; gef.: C 26.8, H 6.9, N 6.1; IR (KBr-Preßling): $\bar{\nu} = 3391$ (vsbr.), 2899 (m), 1638 (s), 1384 (vs), 1285 (w), 1248 (w), 1111 (s), 1032 (w), 964 (s), 861 (w), 840 (s), 432 (m), 261 cm^{-1} (m); ausgewählte Raman-Banden (für den Kristall): $\bar{\nu} = 2958$ (m), 2919 (m), 1462 (w), 1274 (w), 1074 (w), 1035 (vs), 867 (m), 282 cm^{-1} (m).

Eingegangen am 23. Dezember 1998 [Z12823]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2224–2226

Stichwörter: Aquakomplexe · Eisen · Kronenverbindungen · Magnetische Eigenschaften · Supramolekulare Chemie

- [1] R. N. Sylva, *Rev. Pure Appl. Chem.* **1972**, *22*, 115–131.
- [2] D. M. Kurtz, Jr., *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 585–606.
- [3] M. Magini, A. Saltetti, R. Caminiti, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3564–3565.
- [4] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1987**, S. 717.
- [5] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, **1984**, S. 1265.
- [6] G. Johansson, *Acta. Chem. Scand.* **1962**, *16*, 403–420.
- [7] L. Spiccia, H. Stoeckli-Evans, W. Marty, R. Giovanoli, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 474–482.
- [8] F. Matsumoto, Y. Ohki, Y. Suzuki, A. Ouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2081.
- [9] R. Cervini, G. D. Fallon, L. Spiccia, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 831–836.
- [10] S. J. Crimp, G. D. Fallon, L. Spiccia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 197–198.
- [11] A. Drljaca, D. C. R. Hockless, B. Moubaraki, K. S. Murray, L. Spiccia, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1988–1989.
- [12] a) Kristallstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{24}\text{H}_{68}\text{O}_{35}\text{N}_4\text{Fe}_2$, $M_r = 1084.51$, Kristallabmessungen $0.24 \times 0.32 \times 0.24$ mm; monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 22.863(3)$, $b = 10.993(1)$, $c = 20.758(4)$ Å, $\beta = 111.021^\circ$, $V = 4870(1)$ Å³; $\rho_{\text{ber.}} = 1.424$ g cm⁻³, $Z = 4$; $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$; $2\theta/\theta$ -Scans, Mo_{Ka} -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 0.7$ mm⁻¹; 4268 unabhängige Reflexe, 1839 beobachtete Reflexe ($I > 3\sigma(I)$) wurden in großen Blöcken nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert; $T = 295$ K; $F(000) = 2160$; endgültige R -Werte: $R = 0.056$, $R_w = 0.062$ für 294 Variable und 1839 beobachtete, unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen plaziert und nicht verfeinert. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden nicht lokalisiert. Die üblichen Werte für R und R_w sind auf der Basis von $|F|$ berechnet; Gewichtungsschema: $\sigma^2(I) = \sigma^2(I_{\text{diff}}) + 0.0004\sigma^4(I_{\text{diff}})$. Es wurden die Streufaktoren für die neutralen Atome des Komplexes verwendet, die Berechnung wurde mit dem Programmssystem XTAL 3.4^[12b] ausgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-116680“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). b) S. R. Hall, G. S. D. King, J. M. Stewart,

Xtal 3.4 User's Manual, University of Western Australia, Lamb, Perth, **1995**.

- [13] G. Haselhorst, K. Wieghardt, S. Keller, B. Schrader, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 520–525.
- [14] C. A. Brown, G. J. Remar, R. L. Musselman, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 688–717.
- [15] H. J. Schugar, G. R. Rossman, C. G. Barracough, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2683–2690.
- [16] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1–S83.
- [17] G. Musie, C.-H. Lai, J. H. Reibenspies, L. H. Sumner, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4086–4093.
- [18] K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *12*, 1–35.
- [19] H. Weihe, H. Güdel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6539–6543.
- [20] S. M. Gorun, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1625–1630.

Ein Nicht-Häm-Eisenkomplex als Katalysator für die *cis*-Dihydroxylierung von Olefinen: ein funktionelles Modell für Rieske-Dioxygenasen**

Kui Chen und Lawrence Que, Jr.*

In memoriam Sir Derek H. R. Barton

Der erste Schritt beim biologischen Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe und verwandter Umweltschadstoffe wird von den Rieske-Dioxygenasen katalysiert, einer Enzymfamilie bakteriellen Ursprungs.^[1] Diese Enzyme katalysieren die NADH-vermittelte, enantiospezifische *cis*-Dihydroxylierung an Doppelbindungen von Arenen und Alkenen; beide O-Atome im gebildeten *cis*-Diol stammen dabei aus molekularem Sauerstoff.^[1–4] Die Kristallstrukturanalyse der Naphthalin-1,2-Dioxygenase ergab im aktiven Zentrum ein einkerniges Nicht-Häm-Fe^{II}-Zentrum in unmittelbarer Nähe zu einer Rieske-Fe₂S₂-Einheit.^[5] An dieses einkernige Fe^{II}-Zentrum sind zwei Histidinreste und eine zweizähnige Aspartatgruppe koordiniert, zwei *cis*-Positionen sind frei für exogene Liganden (**A**, Abbildung 1). Analog zum Cytochrom-P450-Mechanismus^[6] hat man vorgeschlagen, daß hier O₂ an das Fe^{II}-Zentrum bindet, das vom Rieske-Cluster ein Elektron aufnimmt, und so eine für die Substratoxidation verantwortliche Fe^{III}-Peroxoverbindung entsteht.^[2, 7, 8] Bisher ließen sich allein mit OsO₄ und verwandten höherwertigen Verbindungen mit *cis*-Dioxogruppen *cis*-Dihydroxylierungen an Olefinen durchführen.^[9] Darum suchten wir unter den biomimetischen Eisenkomplexen nach einem Modell für den vorgeschlagenen Enzymmechanismus. Bis jetzt gelang aber mit keinem der Eisenkomplexe in Kombination mit O₂ oder

[*] Prof. L. Que, Jr., K. Chen

Department of Chemistry and Center for Metals in Biocatalysis
University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455 (USA)
Fax: (+1)612-624-7029
E-mail: que@chem.umn.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM-33162) gefördert. Sie soll an Sir Derek H. R. Barton erinnern, dem es mit großem Erfolg gelang, neue chemische Reaktionen zu entdecken.

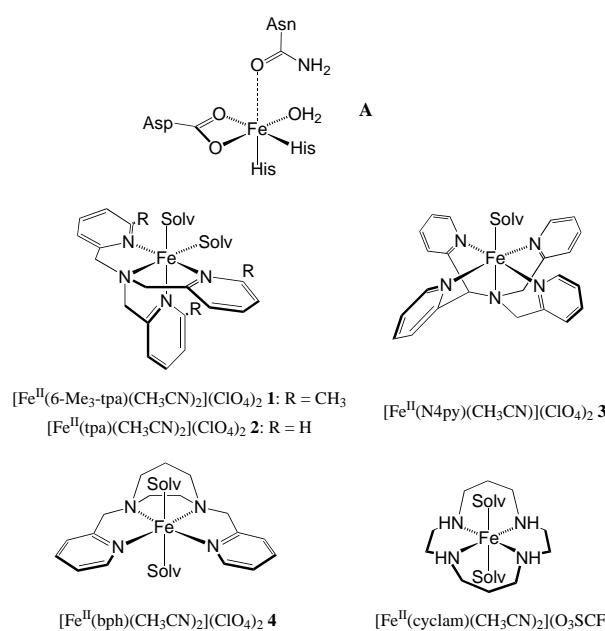


Abbildung 1. Strukturen des einkernigen Fe^{II}-Zentrums der Naphthalin-1,2-Dioxygenase (**A**) und einiger synthetischer Nicht-Häm-Eisenkomplexe.^[5, 10, 12, 15] Solv = Solvens.

H₂O₂ eine *cis*-Dihydroxylierung von Olefinen.^[10-14] Wir beschreiben hier nun zum ersten Mal einen Nicht-Häm-Eisenkomplex als ein funktionelles Modell für die Rieske-Dioxygenasen, der die *cis*-Dihydroxylierung von Olefinen katalysiert.

Im einkernigen Nicht-Häm-Eisenkomplex [Fe^{II}(6-Me₃-tpa)(CH₃CN)₂](ClO₄)₂ (**1**, Abbildung 1) sind ein vierzähliger Ligand und zwei Solvensmoleküle in *cis*-Stellung an das Fe^{II}-Zentrum koordiniert.^[15] Wenn man Cycloocten mit 0.7 mmol **1** und 10 Äquiv. H₂O₂ behandelt, bildet sich *cis*-Cyclooctan-1,2-diol mit einer Wechselzahl (WZ) von 4.9 (Tabelle 1, Nr. 1). Dieses Ergebnis ist unabhängig von der Gegenwart von O₂. Das *cis*-Diol wurde anhand seiner Retentionszeit im GC und seines ¹H-NMR-Spektrums identifiziert, in beidem unterscheidet es sich deutlich vom *trans*-Isomer.^[16] Der Eisen-

Tabelle 1. Katalyse der Olefinoxidation mit einkernigen Eisenkomplexen in Verbindung mit H₂O₂.^[a]

Nr.	Ligand ^[b]	„labil“ Stellen	Substrat	Äquiv. H ₂ O ₂	<i>cis</i> -Diol ^[c]	Epoxid ^[c]
1	6-Me ₃ -tpa	2 <i>cis</i>	Cycloocten	10	4.9(6)	0.7(2)
2	6-Me ₃ -tpa	2 <i>cis</i>		20	10(2)	0.8(1)
3	6-Me ₃ -tpa	2 <i>cis</i>		40	22(1)	1.6(1)
4	6-Me ₃ -tpa	2 <i>cis</i>	<i>cis</i> -2-Hexen ^[d]	10	5.2(6)	0.3(1)
5	6-Me ₃ -tpa	2 <i>cis</i>	<i>trans</i> -2-He- xen ^[d]	10	4.0(7)	0.3(1)
6	tpa	2 <i>cis</i>	Cycloocten	10	2.6(3)	2.3(2)
7	N4py	1	Cycloocten	10	0	0.6(2)
8	bph	2 <i>trans</i>	Cycloocten	10	0	2.5(2)
9	Cyclam ^[10]	2 <i>trans</i>	Cyclohexen	50	0	20
10	tmp ^{[e][11]}	2 <i>trans</i>	Cycloocten	200	0	4
11	F ₂₀ tpp ^{[e][11]}	zwei <i>trans</i>	Cycloocten	200	0	172

[a] Bei den Versuchen 1–8 wurden bei einem Verhältnis von Eisenkatalysator zu Substrat von 1:1000 0.7 mmol des Eisenkomplexes eingesetzt.

[b] Siehe Abbildung 1. [c] Die hier angegebenen Wechselzahlen (WZ: Produkt in Mol pro Mol Katalysator) sind das Mittel aus mindestens drei Versuchen. [d] Für die Bildung des *trans*-Diols wurden weniger als 0.1 WZ gemessen. [e] F₂₀tpp = *meso*-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphinato-Dianion, tmp = Tetramesitylporphinato-Dianion.

katalysator ist relativ stabil, da man eine 50proz. Umwandlung in das *cis*-Diol auch mit zusätzlichen Aliquoten H₂O₂ erhalten kann (Nr. 2 und 3). Der Komplex **1** katalysiert auch die Oxidation von *cis*- und *trans*-2-Hexen zu den entsprechenden *cis*-Diolen, dabei bilden sich nur Spuren der *trans*-Isomere (Nr. 4 und 5). Da weder aus Cyclooctenoxid noch aus *cis*-2-Hexenoxid unter diesen Reaktionsbedingungen Diole entstehen, liegt es nahe, daß das Epoxid keine Vorstufe des *cis*-Diols ist. Die Reaktion mit **1** als Katalysator ist darum so bemerkenswert, weil mit Fe^{II}/H₂O₂ oft HO[·] entsteht, was zu einer Substratoxidation ohne Stereospezifität führt.^[17] Es gibt nur wenige Nicht-Häm-Eisenkomplexe, die zusammen mit O₂ oder H₂O₂ eine stereospezifische Epoxidierung von Alkenen katalysieren können;^[10, 13, 14] **1** ist folglich der erste derartige Katalysator für eine *cis*-Dihydroxylierung von Alkenen.

Auch Markierungsexperimente mit ¹⁸O bei der *cis*-Dihydroxylierung von Olefinen mit **1**/H₂O₂ ergaben eine Ähnlichkeit zwischen der vom Modell und der vom Enzym katalysierten Reaktion: Führt man die Oxidation von Cycloocten in Gegenwart von Luft mit 10 Äquiv. H₂¹⁸O₂ und 1000 Äquiv. H₂¹⁶O aus, dann sind 95(1) % des *cis*-Diols doppelt und 4(1) % einfach markiert. Das Komplementärexperiment mit 10 Äquiv. H₂¹⁶O₂ und 1000 Äquiv. H₂¹⁸O ergab nur einen Einbau von 1(1) % mit einer ¹⁸O-Markierung im *cis*-Diol und kein doppelt markiertes Produkt. Folglich stammen die O-Atome im *cis*-Diol ausschließlich aus H₂O₂ und weder aus H₂O noch aus O₂. Bei einer Mischung aus 3.8 Äquiv. H₂¹⁸O₂ mit 6.2 Äquiv. H₂¹⁶O₂ erhält man 40(1) % doppelt markiertes und 1(1) % einfach markiertes *cis*-Diol, was außerdem ausschließt, daß die beiden O-Atome im *cis*-Diol aus verschiedenen H₂O₂-Molekülen stammen. Wie bei den Reaktionen der Rieske-Dioxygenasen^[2, 4] werden also bei der von **1** katalysierten *cis*-Dihydroxylierung von Olefinen beide O-Atome aus einem Molekül des Oxidationsmittels in das Produkt eingebaut.

Für die *cis*-Dihydroxylierung von Alkenen mit **1**/H₂O₂ schlagen wir einen Mechanismus mit einer Fe^{III}(OOH)-Verbindung als Intermediat vor.^[12, 14, 18] Bei der Reaktion von **1** mit H₂O₂ ließ sich zwar kein solches Zwischenprodukt beobachten, doch konnte man Fe^{III}(η^1 -OOH)-Intermediate für ähnliche Eisenkomplexe wie [Fe^{II}(tpa)(CH₃CN)₂](ClO₄)₂ **2** und [Fe^{II}(N4py)(CH₃CN)₂](ClO₄)₂ **3**, Abbildung 1) nachweisen.^[12, 14, 15, 18] Interessanterweise unterscheiden sich **2** und **3** in ihren Reaktivitäten gegenüber Cycloocten trotz ähnlicher spektroskopischer Eigenschaften ihrer Fe^{III}(OOH)-Intermediates.^[12, 14, 18] Mit 10 Äquiv. H₂O₂ erhält man aus **2** das *cis*-Diol mit 2.6 WZ und das Epoxid mit 2.3 WZ, **3** ergibt überhaupt kein *cis*-Diol und das Epoxid nur mit 0.6 WZ (Tabelle 1, Nr. 6 bzw. 7).^[19] Daß es mit **3** in Gegenwart von H₂O₂ nicht zu einer *cis*-Dihydroxylierung von Alkenen kommt, legt nahe, daß eine Bildung von Fe^{III}(η^1 -OOH) als Intermediat allein nicht zur *cis*-Dihydroxylierung ausreicht.^[18] Da in **1** und **2** zwei *cis*-Positionen von Solvensmolekülen besetzt sind, was in **3** mit dem fünfzähligen Liganden nicht der Fall ist,^[12, 15] spielen diese beiden *cis*-ständigen, labil gebundenen Liganden möglicherweise eine wichtige Rolle bei der *cis*-Dihydroxylierung von Alkenen mit **1** und **2**. Diese Hypothese wird durch die Reaktivität eines ähnlichen Eisenkomplexes, [Fe^{II}(bph)(CH₃CN)₂](ClO₄)₂ **4**, gestützt, der nur eine Alkenepoxidie-

zung katalysieren kann (Tabelle 1, Nr. 8). Der Komplex **4** hat zwei zueinander *trans*-ständige „labile“ Positionen, da der vierzählige Ligand bph vier äquatoriale Positionen am Metallzentrum besetzt. Ähnlich konfigurierte Katalysatoren wie $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{cyclam})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ (Abbildung 1) und Eisenporphyrine zeigen das gleiche Reaktivitätsmuster (Nr. 9–11).^[10, 11] Folglich muß ein Eisenkatalysator, wenn er zusammen mit H_2O_2 *cis*-Dihydroxylierungen ermöglichen soll, zwei zueinander *cis*-ständige Positionen für leicht austauschbare Liganden am Eisenzentrum aufweisen.^[20]

Warum sind aber zwei solche zueinander *cis*-ständigen Stellen zur *cis*-Dihydroxylierung von Alkenen nötig? Eine reizvolle Hypothese hierfür ist die Beteiligung eines η^2 -Peroxo-Intermediats, das sich nur unter derartigen Koordinationsverhältnissen bilden kann (Schema 1). Die wenigen

diesen beiden Positionen aktiviert wird. Die Ähnlichkeiten zwischen dem synthetischen Katalysator und den Enzymen stützen die Hypothese, daß eine Fe^{III} -Peroxoverbindung an den von den Rieske-Dioxygenasen katalysierten *cis*-Dihydroxylierungen beteiligt ist.^[2, 7, 8]

Experimentelles

Alle Reagenzien wurden bei Aldrich gekauft und, wenn nicht anders erwähnt, ohne weitere Reinigung eingesetzt. H_2^{18}O (96.5% ^{18}O -angereichert) und $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ (90% ^{18}O -angereichert, 2proz. Lösung in H_2^{16}O) stammen von ICON. CH_3CN wurde zuvor über CaH_2 unter Rückfluß erhitzt. Alle Substrate wurden durch Destillation gereinigt. In einer typischen Reaktion wurden 0.3 mL 70 mM H_2O_2 -Lösung in CH_3CN (21 μmol , durch Verdünnung einer wäßrigen 35proz. H_2O_2 -Lösung erhalten) an Luft innerhalb von 30 min bei 25 °C über eine Spritzenpumpe in eine heftig gerührte Lösung von 0.7 mM **1** (2.1 μmol) und 0.7 M Cycloocten (2.1 mmol) in CH_3CN (2.7 mL) gegeben. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 0.1 mL 1-Methylimidazol und 1 mL Essigsäureanhydrid gestoppt. Dabei wird das Diol verestert^[24] und so für die GC- (AT-1701, FID) oder GC/CI-MS-Analyse (HP 5898 mit DB-5, Finnigan-MAT-95-Massendetektor, NH_3 als Ionisierungsgas) derivatisiert.

Achtung: Komplexe mit organischen Liganden und Perchlorat als Gegenion können explodieren.

bph: Zu einer wäßrigen Lösung von Picolylchlorid-Hydrochlorid (0.823 g, 4.92 mmol, 8 mL) wurde bei 0 °C eine wäßrige NaOH -Lösung (0.400 g, 10.0 mmol, 5 mL) tropfenweise gegeben. Zu dieser Mischung wurde innerhalb von 15 min eine wäßrige Lösung von Homopiperazin (hpz, 0.251 g, 2.46 mmol, 5 mL) gegeben und diese Mischung dann drei Tage gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung mit CHCl_3 extrahiert (4 × 20 mL) und die organische Phase gewaschen (gesättigte NaHCO_3 -Lösung, 2 × 20 mL) und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhielt man ein gelbes Öl (83% Ausbeute). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 8.53 (2H, α -py), 7.65, 7.14 (4H, β -py), 7.48 (2H, γ -py), 3.82 (4H, CH_2 -py), 2.81 (4H, 5-, 7- CH_2 von hpz), 2.77 (4H, 2-, 3- CH_2 von hpz), 1.84 (2H, 6- CH_2 von hpz).

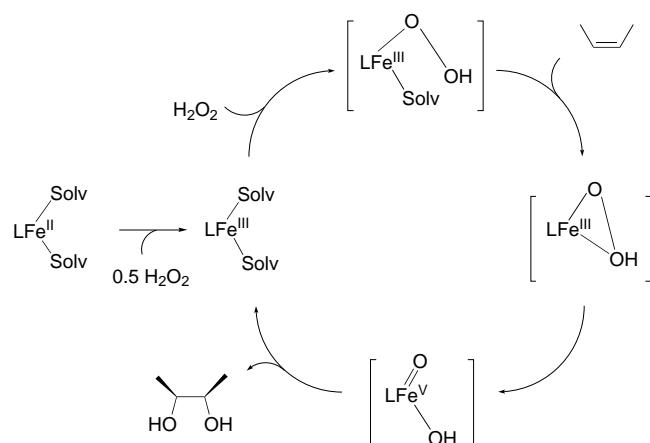
3: Äquimolare Mengen von bph und $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden unter Argon in CH_3CN gemischt. Der entstandene Komplex wurde ausgefällt, indem man gasförmigen Diethylether in die klare, rote Lösung eindiffundieren ließ. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN , 25 °C): δ = 244.5 (2H, T_1 = 2.9 ms, α -py), 168.6, 114.1 (4H, T_1 = 2.8, 1.7 ms; 2-, 3- CH_2 von hpz), 102.2 (4H, T_1 = 1.2 ms; 5-, 7- CH_2 von hpz), 89.5, 17.2 (4H, T_1 = 0.7, 0.8 ms; CH_2 -py), 54.7, 43.3 (4H, T_1 = 14.5, 17.0 ms; β -py), 0.2 (2H, T_1 = 34.4 ms, γ -py), -27.4, -34.2 (2H, T_1 = 5.1, 4.5 ms; 6- CH_2 von hpz).

Eingegangen am 27. Januar,

veränderte Fassung am 15. März 1999 [Z 12968]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2227–2229

Stichwörter: Dihydroxylierungen • Dioxygenasen • Eisen • Enzymmimetika • Oxidationen



Schema 1. Möglicher Mechanismus für die *cis*-Dihydroxylierung von Alkenen durch **1**/ H_2O_2 .

bekannten $\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^2\text{-O}_2^{2-})$ -Verbindungen reagieren nicht als Elektrophile^[21, 22] und sollten durch Protonierung aktiviert werden können.^[21, 23] Darum gehen wir bei der Reaktion von **1** mit H_2O_2 von der Bildung eines $\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^2\text{-OOH})$ -Intermediats aus, das das Alken entweder direkt oder über eine sich in der Folge bildende, kurzlebige, höherwertige Eisen-Sauerstoff-Verbindung angreift, die Ähnlichkeit mit der *cis*-Dioxometalleinheit in OsO_4 , MnO_4^- und RuO_4 hat und zur *cis*-Dihydroxylierung der Alkene führt.^[9] Die beiden C-O-Bindungen im *cis*-Diol könnten dann in einer konzertierten Reaktion gebildet werden, so daß schließlich beide O-Atome aus H_2O_2 in das Produkt eingebaut werden. Um diese Hypothese zu überprüfen, sind weitere Untersuchungen im Gange.

Wir haben hiermit die erste *cis*-Dihydroxylierung von Olefinen entdeckt, die mit dem Eisenkatalysator **1** in Verbindung mit H_2O_2 abläuft. Beide O-Atome des Oxidationsmittels werden in das *cis*-Diol eingebaut, **1** ist also ein ausgezeichnetes funktionelles Modell für die Rieske-Dioxygenasen. Wir konnten zeigen, daß für diese Reaktion zwei zueinander *cis*-ständige, labile Positionen erforderlich sind, was in Einklang steht mit der Geometrie des aktiven Zentrums der Naphthalin-1,2-Dioxygenase (Abbildung 1).^[5] Wir nehmen an, daß H_2O_2 nach der Bildung eines $\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^2\text{-OOH})$ -Intermediats an

- [1] D. T. Gibson, V. Subramanian in *Microbial Degradation of Aromatic Hydrocarbons* (Hrsg.: D. T. Gibson), Marcel Dekker, New York, **1984**, S. 181–251.
- [2] P. Wende, F.-H. Bernhardt, K. Pfleger, *Eur. J. Biochem.* **1989**, 181, 189–197.
- [3] K. Lee, D. T. Gibson, *J. Bacteriol.* **1996**, 178, 3353–3356.
- [4] a) S. Beil, B. Happe, K. N. Timmis, D. H. Pieper, *Eur. J. Biochem.* **1997**, 247, 190–199; b) C. C. Lange, L. P. Wackett, *J. Bacteriol.* **1997**, 179, 3858–3865.
- [5] B. Kauppi, K. Lee, E. Carredano, R. E. Parales, D. T. Gibson, H. Eklund, S. Ramaswamy, *Structure* **1998**, 6, 571–586.
- [6] P. R. Ortiz de Montellano, *Cytochrome P-450 Structure, Mechanism and Biochemistry*, Plenum, New York, **1995**.
- [7] D. Ballou, C. Batie, *Oxidases and Related Redox Systems*, Alan R. Liss, New York, **1988**, S. 211–226.
- [8] L. Que, Jr., R. Y. N. Ho, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2607–2624.

- [9] a) M. Schröder, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 187–213; b) K. B. Wiberg, *Oxidation in Organic Chemistry*, Vol. 5-A, Academic Press, New York, **1965**, S. 1–68; c) T. K. M. Shing, E. K. W. Tam, V. W.-F. Tai, I. H. F. Chung, Q. Jiang, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 50–57.
- [10] W. Nam, R. Y. N. Ho, J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7052–7054.
- [11] T. G. Traylor, S. Tsuchiya, Y.-S. Byun, C. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2775–2781.
- [12] M. Lubben, A. Meetsma, E. C. Wilkinson, B. Feringa, L. Que, Jr., *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1610–1612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1512–1514.
- [13] a) A. Suga, T. Sugiyama, M. Otsuka, M. Ohno, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1191–1204; b) R. J. Guajardo, S. E. Hudson, S. J. Brown, P. K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7971–7977; c) E. H. Ha, R. Y. N. Ho, J. F. Kisiel, J. S. Valentine, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2265–2266.
- [14] C. Kim, K. Chen, J. Kim, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5964–5965.
- [15] Y. Zang, J. Kim, Y. Dong, E. C. Wilkinson, E. H. Appelman, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4197–4205.
- [16] Die chemische Verschiebung für CHOH im ¹H-NMR-Spektrum beträgt für *cis*-Cyclooctan-1,2-diol $\delta = 3.88$, für das *trans*-Isomer hingegen $\delta = 3.57$.
- [17] C. Walling, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 125–131.
- [18] R. Y. N. Ho, G. Roelfes, B. L. Feringa, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 264–265.
- [19] Die Bildung des *cis*-Diols wurde bei den früheren Untersuchungen zur Olefinoxidation mit $2\text{H}_2\text{O}_2$ übersehen, da es am Kieselgel adsorbiert wurde, das bei der ursprünglichen Aufarbeitungsmethode zur Abtrennung des Eisenkatalysators vom Produkt verwendet wurde.^[14]
- [20] Im Unterschied dazu ist für eine Epoxidierung von Alkenen kein Eisenkatalysator mit zwei zueinander *cis*-ständigen, „labilen“ Positionen nötig (Tabelle 1). Ausführliche Untersuchungen zum Mechanismus der Epoxidierung von Alkenen sind im Gange.
- [21] F. Neese, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12829–12848.
- [22] M. Selke, M. F. Sisemore, J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2008–2012.
- [23] D. L. Harris, G. H. Loew, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8941–8948.
- [24] L. E. Elvebak II, T. Schmitt, G. R. Gray, *Carbohydr. Res.* **1993**, *246*, 1–11.

Ein neuer Typ von Umlagerung bei Oxicarbinkomplexen: Synthese und Struktur neuartiger Diboran(4)ylkomplexe**

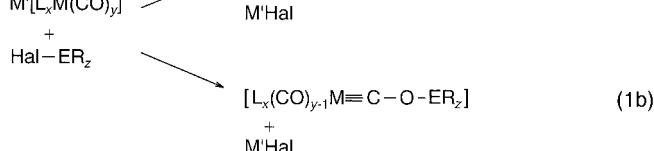
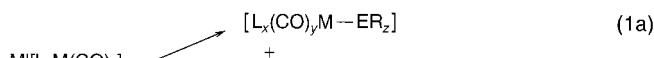
Holger Braunschweig,* Margot Koster und Karl W. Klinkhammer

Salzeliminierungen zwischen einkernigen anionischen Carbonylkomplexen $\text{M}'[\text{L}_x\text{M}(\text{CO})_y]$ und Hauptgruppen-element-halogeniden $\text{Hal}-\text{ER}_z$ bilden eine grundlegende Reaktion in der Übergangsmetallchemie und haben bei der Erforschung

[*] Dr. H. Braunschweig, M. Koster
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
D-52056 Aachen
Fax: (+49) 241-8888288
E-mail: holger.braunschweig@ac.rwth-aachen.de
Dr. K. W. Klinkhammer
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

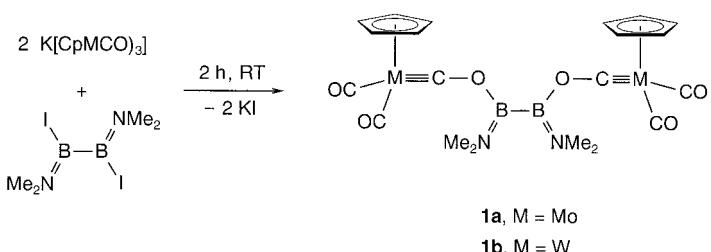
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

von Komplexen des Typs $[\text{L}_x(\text{CO})_y\text{M}-\text{ER}_z]$ mit Übergangsmetall-Element-Bindungen eine Schlüsselrolle [Gl. (1a)].^[1a,b] Die im allgemeinen beobachtete Bildung von M-E-Bindungen spricht dafür, daß das Übergangsmetall als nucleophiles Zentrum in diesen Reaktionen auftritt.^[1b] Es gibt jedoch sowohl spektroskopische als auch experimentelle Befunde dafür, daß das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe in anionischen Komplexen $\text{M}'[\text{L}_x\text{M}(\text{CO})_y]$ ebenfalls einen gewissen nucleophilen Charakter aufweist, besonders gegenüber harten und sterisch anspruchsvollen Lewis-Säuren.^[2a–d] Im Falle einer Addition des Carbonylsauerstoffatoms an ein Element E unter Salzeliminierung [Gl. (1b)] sollte es zur Bildung von Übergangsmetall-Oxicarbinkomplexen des Typs $[\text{L}_x(\text{CO})_{y-1}\text{M}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{ER}_z]$ kommen; diese Alternative zur üblichen Bildung von $[\text{L}_x(\text{CO})_y\text{M}-\text{ER}_z]$ [Gl. (1a)], wurde jedoch erst in einem Fall beobachtet.^[3]



Im Laufe der letzten sechs Jahre sind Salzeliminierungen auch sehr erfolgreich zur Synthese von Übergangsmetallkomplexen des Bors, und hier speziell für Boryl- und Borylenkomplexe, angewendet worden.^[4a,b] Vor kurzer Zeit haben wir die Synthese und die Charakterisierung der ersten Diboran(4)ylkomplexe vom Typ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_n\text{M}-\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Hal}\}]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$, $n = 2$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$, $n = 3$; $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) beschrieben, die auf diese Weise über die Reaktion entsprechender anionischer Übergangsmetallkomplexe mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Hal}_2$ erhalten wurden.^[5a,b]

Im Unterschied zu dieser bekannten Reaktivität von $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) gegenüber 1,2-Dibrom- und 1,2-Dichlordiboranen(4) kommt es bei entsprechenden Umsetzungen mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{I}_2$ zur Bildung der zweikernigen Oxicarbinkomplexe **1a, b** (Schema 1). Diese Produkte wer-



Schema 1. Synthese von **1a, b**.

den unter nucleophilem Angriff eines Carbonylsauerstoffatoms auf jedes Boratom und Eliminierung von zwei Äquivalenten KI gebildet. Beide Verbindungen konnten in Form gelber Kristalle in ungefähr 32 % Ausbeute isoliert werden und erwiesen sich als extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Struktur der Moleküle in Lösung ergibt sich aus den NMR-Untersuchungen. In den ¹¹B-NMR-Spektren zeigen die beiden äquivalenten Boratome nur ein Signal;