

nicht gut auf einfach verbrückte Fe-O-Fe-Spezies anwenden läßt.<sup>[20]</sup> Wenn man einen Parameter  $\theta$  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:** Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (0.15 g, 0.38 mmol) und [18]Krone-6 (0.10 g, 0.38 mmol) wurden in H<sub>2</sub>O (5 mL) gelöst. Das Wasser ließ man bei Raumtemperatur verdunsten und erhielt so große, orangefarbene Kristalle von **1**. C, H, N-Analyse: ber. für C<sub>24</sub>H<sub>68</sub>O<sub>35</sub>N<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>: C 26.6, H 6.3, N 5.2; gef.: C 26.8, H 6.9, N 6.1; IR (KBr-Preßling):  $\tilde{\nu}$  = 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<sup>-1</sup> (m); ausgewählte Raman-Banden (für den Kristall):  $\tilde{\nu}$  = 2958 (m), 2919 (m), 1462 (w), 1274 (w), 1074 (w), 1035 (vs), 867 (m), 282 cm<sup>-1</sup> (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**: C<sub>24</sub>H<sub>68</sub>O<sub>35</sub>N<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>,  $M_r$  = 1084.51, Kristallabmessungen 0.24 × 0.32 × 0.24 mm; monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15),  $a$  = 22.863(3),  $b$  = 10.993(1),  $c$  = 20.758(4) Å,  $\beta$  = 111.02(1)°,  $V$  = 4870(1) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.424 g cm<sup>-3</sup>,  $Z$  = 4;  $2\theta_{\text{max}}$  = 50°;  $2\theta/\theta$ -Scans, MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 0.71073 Å),  $\mu$ (MoK $\alpha$ ) = 0.7 mm<sup>-1</sup>; 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 plziert 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 Programmsystem XTAL 3.4<sup>[12b]</sup> ausgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) 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. Barraclough, 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.<sup>[1]</sup> 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.<sup>[1–4]</sup> Die Kristallstrukturanalyse der Naphthalin-1,2-Dioxygenase ergab im aktiven Zentrum ein einkerniges Nicht-Häm-Fe<sup>II</sup>-Zentrum in unmittelbarer Nähe zu einer Rieske-Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Einheit.<sup>[5]</sup> An dieses einkernige Fe<sup>II</sup>-Zentrum sind zwei Histidinreste und eine zweizählige Aspartatgruppe koordiniert, zwei *cis*-Positionen sind frei für exogene Liganden (**A**, Abbildung 1). Analog zum Cytochrom-P450-Mechanismus<sup>[6]</sup> hat man vorgeschlagen, daß hier O<sub>2</sub> an das Fe<sup>II</sup>-Zentrum bindet, das vom Rieske-Cluster ein Elektron aufnimmt, und so eine für die Substratoxidation verantwortliche Fe<sup>III</sup>-Peroxyverbindung entsteht.<sup>[2, 7, 8]</sup> Bisher ließen sich allein mit OsO<sub>4</sub> und verwandten höherwertigen Verbindungen mit *cis*-Dioxygruppen *cis*-Dihydroxylierungen an Olefinen durchführen.<sup>[9]</sup> 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 O<sub>2</sub> 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.

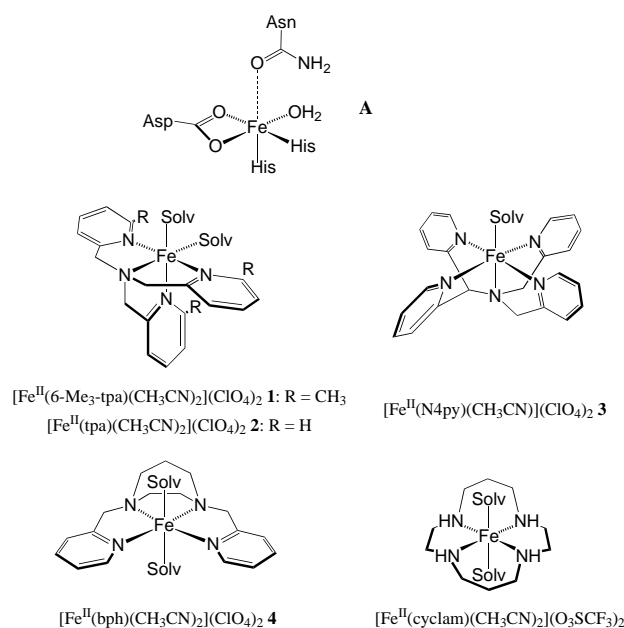


Abbildung 1. Strukturen des einkernigen  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zentrums der Naphthalin-1,2-Dioxygenase (**A**) und einiger synthetischer Nicht-Häm-Eisenkomplexe.<sup>[5, 10, 12, 15]</sup> Solv = Solvens.

$\text{H}_2\text{O}_2$  eine *cis*-Dihydroxylierung von Olefinen.<sup>[10–14]</sup> 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  $[\text{Fe}^{\text{II}}(6\text{-Me}_3\text{-tpa})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**1**, Abbildung 1) sind ein vierzähliger Ligand und zwei Solvensmoleküle in *cis*-Stellung an das  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zentrum koordiniert.<sup>[15]</sup> Wenn man Cycloocten mit 0.7 mmol **1** und 10 Äquiv.  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{O}_2$ . Das *cis*-Diol wurde anhand seiner Retentionszeit im GC und seines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums identifiziert, in beidem unterscheidet es sich deutlich vom *trans*-Isomer.<sup>[16]</sup> Der Eisen-

Tabelle 1. Katalyse der Olefinoxidation mit einkernigen Eisenkomplexen in Verbindung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>[a]</sup>

Nr.	Ligand <sup>[b]</sup>	„labile“ Stellen	Substrat	Äquiv. $\text{H}_2\text{O}_2$	<i>cis</i> -Diol <sup>[c]</sup>	Epoxid <sup>[d]</sup>
1	6-Me <sub>3</sub> -tpa	2 <i>cis</i>	Cycloocten	10	4.9(6)	0.7(2)
2	6-Me <sub>3</sub> -tpa	2 <i>cis</i>	Cycloocten	20	10(2)	0.8(1)
3	6-Me <sub>3</sub> -tpa	2 <i>cis</i>	Cycloocten	40	22(1)	1.6(1)
4	6-Me <sub>3</sub> -tpa	2 <i>cis</i>	<i>cis</i> -2-Hexen <sup>[d]</sup>	10	5.2(6)	0.3(1)
5	6-Me <sub>3</sub> -tpa	2 <i>cis</i>	<i>trans</i> -2-Hexen <sup>[d]</sup>	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 <sup>[10]</sup>	2 <i>trans</i>	Cyclohexen	50	0	20
10	tpp <sup>[e]</sup> <sup>[11]</sup>	2 <i>trans</i>	Cycloocten	200	0	4
11	F <sub>20</sub> tpp <sup>[e]</sup> <sup>[11]</sup>	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] F<sub>20</sub>tpp = *meso*-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphinato-Dianion, tpp = Tetramesitylporphinato-Dianion.

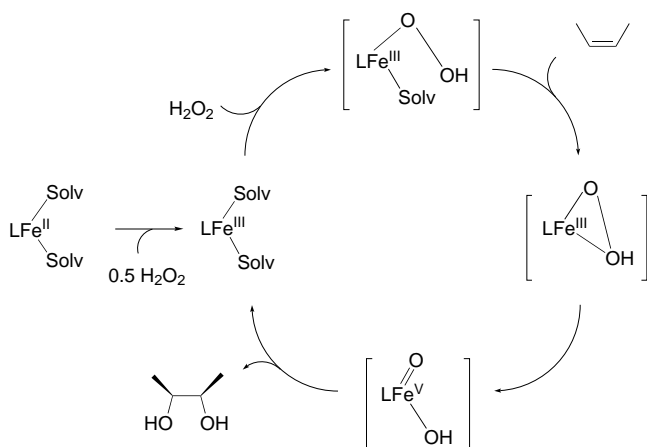
katalysator ist relativ stabil, da man eine 50proz. Umwandlung in das *cis*-Diol auch mit zusätzlichen Aliquoten  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhalten kann (Nr. 2 und 3). Der Komplex **1** katalysiert auch die Oxidation von *cis*- und *trans*-2-Hexen zu den entsprechenden *cis*-Diolen, dabei bilden sich 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  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$  oft  $\text{HO}^\bullet$  entsteht, was zu einer Substratoxidation ohne Stereospezifität führt.<sup>[17]</sup> Es gibt nur wenige Nicht-Häm-Eisenkomplexe, die zusammen mit  $\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  eine stereospezifische Epoxidierung von Alkenen katalysieren können.<sup>[10, 13, 14]</sup> **1** ist folglich der erste derartige Katalysator für eine *cis*-Dihydroxylierung von Alkenen.

Auch Markierungsexperimente mit  $^{18}\text{O}$  bei der *cis*-Dihydroxylierung von Olefinen mit **1**/ $\text{H}_2\text{O}_2$  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.  $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$  und 1000 Äquiv.  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  aus, dann sind 95(1) % des *cis*-Diols doppelt und 4(1) % einfach markiert. Das Komplementärexperiment mit 10 Äquiv.  $\text{H}_2^{16}\text{O}_2$  und 1000 Äquiv.  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ergab nur einen Einbau von 1(1) % mit einer  $^{18}\text{O}$ -Markierung im *cis*-Diol und kein doppelt markiertes Produkt. Folglich stammen die O-Atome im *cis*-Diol ausschließlich aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  und weder aus  $\text{H}_2\text{O}$  noch aus  $\text{O}_2$ . Bei einer Mischung aus 3.8 Äquiv.  $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$  mit 6.2 Äquiv.  $\text{H}_2^{16}\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekülen stammen. Wie bei den Reaktionen der Rieske-Dioxygenasen<sup>[2, 4]</sup> 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**/ $\text{H}_2\text{O}_2$  schlagen wir einen Mechanismus mit einer  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})$ -Verbindung als Intermediat vor.<sup>[12, 14, 18]</sup> Bei der Reaktion von **1** mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  ließ sich zwar kein solches Zwischenprodukt beobachten, doch konnte man  $\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^1\text{-OOH})$ -Intermediate für ähnliche Eisenkomplexe wie  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$  **2** und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$  **3**, Abbildung 1) nachweisen.<sup>[12, 14, 18]</sup> Interessanterweise unterscheiden sich **2** und **3** in ihren Reaktivitäten gegenüber Cycloocten trotz ähnlicher spektroskopischer Eigenschaften ihrer  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})$ -Intermediate.<sup>[12, 14, 18]</sup> Mit 10 Äquiv.  $\text{H}_2\text{O}_2$  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).<sup>[19]</sup> Daß es mit **3** in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht zu einer *cis*-Dihydroxylierung von Alkenen kommt, legt nahe, daß eine Bildung von  $\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^1\text{-OOH})$  als Intermediat allein nicht zur *cis*-Dihydroxylierung ausreicht.<sup>[18]</sup> Da in **1** und **2** zwei *cis*-Positionen von Solvensmolekülen besetzt sind, was in **3** mit dem fünfzähligen Liganden nicht der Fall ist,<sup>[12, 15]</sup> 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,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bph})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$  **4**, gestützt, der nur eine Alkenepoxidie-

rung 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).<sup>[10, 11]</sup> Folglich muß ein Eisenkatalysator, wenn er zusammen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  *cis*-Dihydroxylierungen ermöglichen soll, zwei zueinander *cis*-ständige Positionen für leicht austauschbare Liganden am Eisenzentrum aufweisen.<sup>[20]</sup>

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



Schema 1. Möglicher Mechanismus für die *cis*-Dihydroxylierung von Alkenen durch **1**/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .

bekannten  $\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^2\text{-O}_2^{2-})$ -Verbindungen reagieren nicht als Elektrophile<sup>[21, 22]</sup> und sollten durch Protonierung aktiviert werden können.<sup>[21, 23]</sup> Darum gehen wir bei der Reaktion von **1** mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{MnO}_4^-$  und  $\text{RuO}_4$  hat und zur *cis*-Dihydroxylierung der Alkene führt.<sup>[9]</sup> Die beiden C-O-Bindungen im *cis*-Diol könnten dann in einer konzertierten Reaktion gebildet werden, so daß schließlich beide O-Atome aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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).<sup>[5]</sup> Wir nehmen an, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach der Bildung eines  $\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^2\text{-OOH})$ -Intermediats an

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

### Experimentelles

Alle Reagentien wurden bei Aldrich gekauft und, wenn nicht anders erwähnt, ohne weitere Reinigung eingesetzt.  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (96.5%  $^{18}\text{O}$ -angereichert) und  $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$  (90%  $^{18}\text{O}$ -angereichert, 2proz. Lösung in  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) stammen von ICON.  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde zuvor über  $\text{CaH}_2$  unter Rückfluß erhitzt. Alle Substrate wurden durch Destillation gereinigt. In einer typischen Reaktion wurden 0.3 mL 70 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (21  $\mu\text{mol}$ , durch Verdünnung einer wäßrigen 35proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -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  $\mu\text{mol}$ ) und 0.7 M Cycloocten (2.1 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (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<sup>[24]</sup> und so für die GC- (AT-1701, FID) oder GC/CI-MS-Analyse (HP 5898 mit DB-5, Finnigan-MAT-95-Massendetektor,  $\text{NH}_3$  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  $\text{CHCl}_3$  extrahiert ( $4 \times 20 \text{ mL}$ ) und die organische Phase gewaschen (gesättigte  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung,  $2 \times 20 \text{ mL}$ ) und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhielt man ein gelbes Öl (83% Ausbeute).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.53 (2H,  $\alpha$ -py), 7.65, 7.14 (4H,  $\beta$ -py), 7.48 (2H,  $\gamma$ -py), 3.82 (4H,  $\text{CH}_2$ -py), 2.81 (4H, 5-, 7- $\text{CH}_2$  von hpz), 2.77 (4H, 2-, 3- $\text{CH}_2$  von hpz), 1.84 (2H, 6- $\text{CH}_2$  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  $\text{CH}_3\text{CN}$  gemischt. Der entstandene Komplex wurde ausgefällt, indem man gasförmigen Diethylether in die klare, rote Lösung eindiffundieren ließ.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25 °C):  $\delta$  = 244.5 (2H,  $T_1$  = 2.9 ms,  $\alpha$ -py), 168.6, 114.1 (4H,  $T_1$  = 2.8, 1.7 ms; 2-, 3- $\text{CH}_2$  von hpz), 102.2 (4H,  $T_1$  = 1.2 ms; 5-, 7- $\text{CH}_2$  von hpz), 89.5, 17.2 (4H,  $T_1$  = 0.7, 0.8 ms;  $\text{CH}_2$ -py), 54.7, 43.3 (4H,  $T_1$  = 14.5, 17.0 ms;  $\beta$ -py), 0.2 (2H,  $T_1$  = 34.4 ms,  $\gamma$ -py), -27.4, -34.2 (2H,  $T_1$  = 5.1, 4.5 ms; 6- $\text{CH}_2$  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

- [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. Pflieger, *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.

