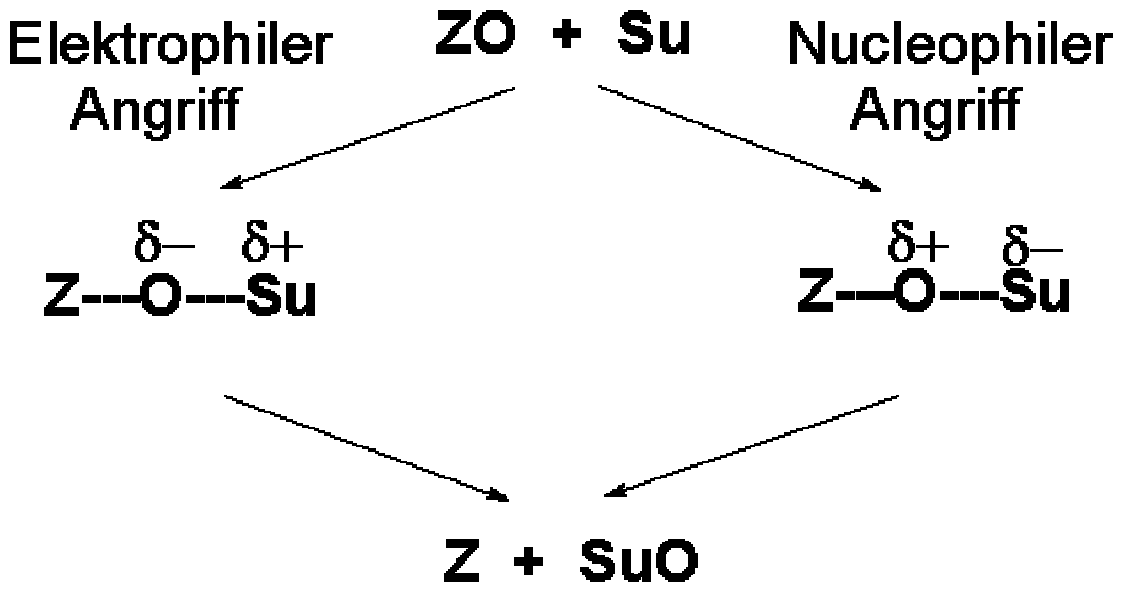
Projekt 4: Elektronischer Charakter von Sauerstofftransferreaktionen

Zusammenfassung

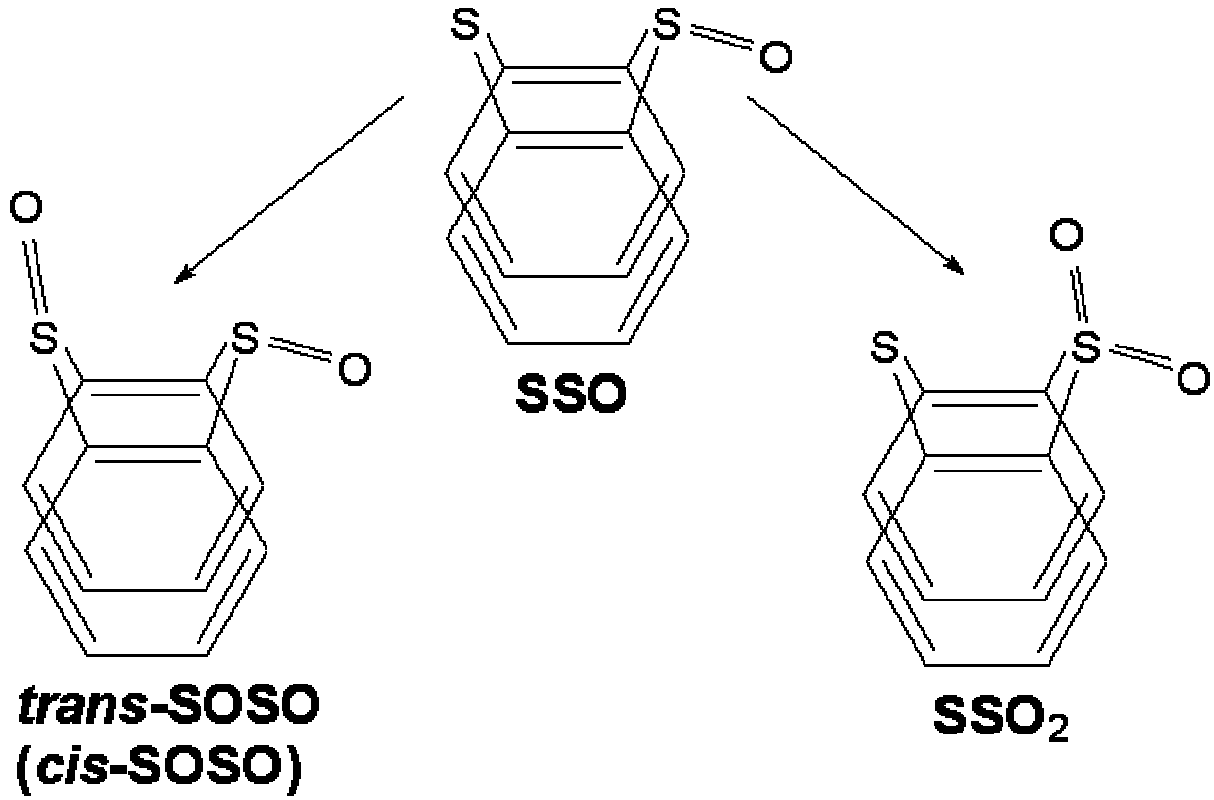
Der elektronische Charakter von Oxidantien, d. h. ob sie elektrophil oder nucleophil das Substrat angreifen, wurde mithilfe der Charge-Decomposition-Analysis (CDA) von Übergangszuständen für die Ethylenepoxidierung aufgeklärt. Die elektronische Struktur der eingeschnürten Übergangszustände für Dioxirane, organische Persäuren und Metallperoxide als Oxidantien kann gut durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen den Fragmenten Ethylen und Oxidans in der Geometrie des Übergangszustands beschrieben werden. Bei allen hier untersuchten Epoxidierungen ist die Elektronendonierung *d* von besetzten Orbitalen des Ethylen in unbesetzte Orbitale des Oxidans wichtiger als die Rückdonierung *b* von besetzten Orbitalen des Oxidans in leere Ethylenorbitale, d. h. das Olefin wird elektrophil angegriffen. Die Donierung erfolgt hauptsächlich vom Ethylen-HOMO in das σ*-Orbital der O-O-Bindung des Oxidans, während die Rückdonierung eine Wechselwirkung zwischen freien Elektronenpaaren des übertragenen Sauerstoffs und dem Ethylen-LUMO ist. Das Verhältnis *d/b* ist eine quantenchemische Sonde für den elektronischen Charakter von Sauerstofftransferreaktionen. Die Ergebnisse der CDA wurden mit experimentellen Sonden verglichen, wie beispielsweise der chemoselektiven Oxidation von Thianthren-5-oxid.

Zielsetzung

Sauerstofftransferreaktionen erfreuen sich wegen ihrer Bedeutung in biologischen Systemen und industriellen Prozessen eines großen Forschungsinteresses.[1] Besonders wichtig für eine rationale Entwicklung neuer Oxidantien ist die Kenntnis des elektronischen Charakters der Sauerstoffüberträger: Zur Beantwortung der Frage, ob Substrate Su durch Oxidantien ZO nucleophil oder elektrophil angegriffen werden (Schema 4-1), wurden zahlreiche Indikatoren entworfen.[2,3] Adam[3] hat mit der chemoselektiven Oxidation von Thianthren-5-oxid (SSO) eine leistungsstarke Sonde etabliert. Elektrophile Sauerstoffüberträger greifen SSO vor allem an der Sulfidgruppe an und oxidieren es zu den 5,10-Dioxiden (SOSO), wogegen nucleophile Oxidantien die Sulfoxidgruppe in das Sulfon SSO_2 umwandeln (Schema 4-2). Aus den Konzentrationen im Produktgemisch läßt sich der Anteil X_{so} des nucleophilen Angriffs auf die Sulfoxidgruppe berechnen, der die Einstufung einer breiten Palette von Oxidantien von auf einer Skala von 0 (stark elektrophil) bis 1 (stark nucleophil) ermöglicht.[3a] Einblicke in den elektronischen Charakter der Übergangszustände von Epoxidierungen liefern insbesondere Effekte von Alkyl-[4] und Arylsubstituenten.[5,6] Einen systematischen quantenchemischen Ansatz zur Klassifizierung der Sauerstofftransferreaktionen gibt es bislang nicht. Dies ist erstaunlich, da die Stärken der Theorie in der Bestimmung der Geometrien von Übergangszuständen und in der Analyse der elektronischen Struktur liegen. Außerdem kann in einigen Experimenten eine konkurrierende Oxidation durch mehrere aktive Reagentien im Reaktionsgemisch die Bestimmung der Nucleophilieparameter verfälschen.[3d] Ein solches Problem kennt die Theoretische Chemie nicht. Ziel dieses Projekts war es deshalb, eine quantenchemischen Sonde für den elektronischen Charakter von Sauerstofftransferreaktionen zu finden.



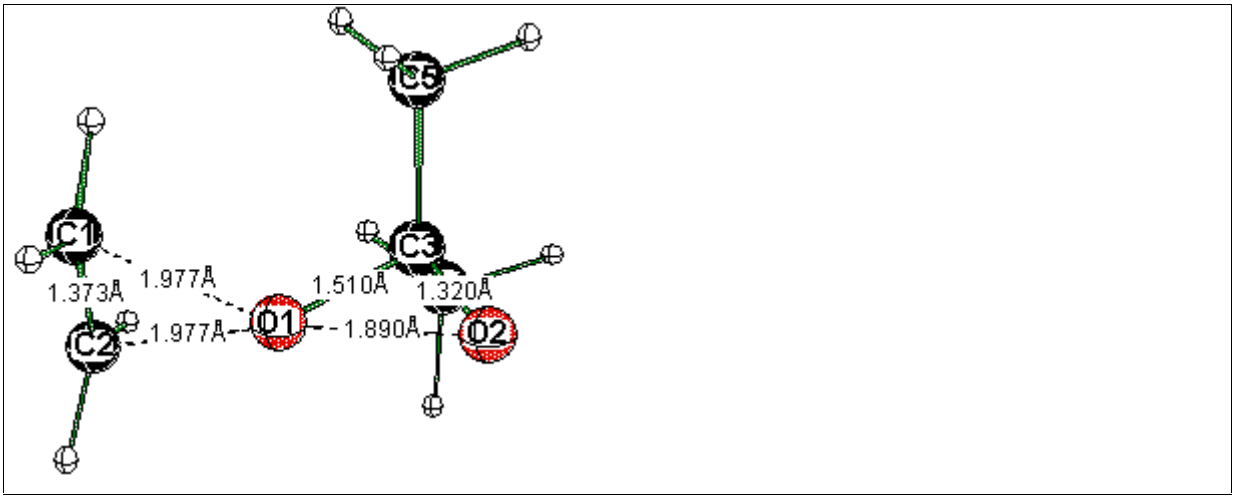
Schema 4-1. Elektronischer Charakter von Sauerstofftransferreaktionen.



Schema 4-2. Thianthren-5-oxid (SSO) als Sonde für den elektronischen Charakter von Sauerstofftransferreaktionen.

Diskussion der Ergebnisse

Kürzlich wurde in theoretischen und experimentellen Studien, insbesondere durch Bach und Houk, gezeigt, daß Epoxidierungen mit organischen Persäuren[7,8] und Dioxiranen[9,10] über eingeschnürte Übergangszustände[11] mit *spiro*-Sauerstoffatom verlaufen. Neue Arbeiten von Rösch[12] und unsere Untersuchungen in Projekt 2 stützen einen analogen Mechanismus für die Epoxidierung mit Methyloxodiperoxorhenium(VII) $[ReO(O_2)_2(CH_3)]$[12,13] und Mimounkomplexe des Typs $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]$,[14,15] wie er von Sharpless[14b] postuliert wurde. Die Strukturen der Übergangszustände der Epoxidierungen von Ethylen durch die in Tabelle 4-1 aufgeführten Oxidantien haben wir mit unseren standardisierten Dichtefunktionalmethoden optimiert. Abbildung 4-1 zeigt die berechneten Strukturen der Übergangszustände für die Oxidantien Dimethyldioxiran (DMDO), *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) und $[ReO(O_2)_2(CH_3)]$ (PMTO). Die C(Ethylen)O- und CC-Abstände in den Übergangszuständen sind in Tabelle 4-1 zusammengestellt.



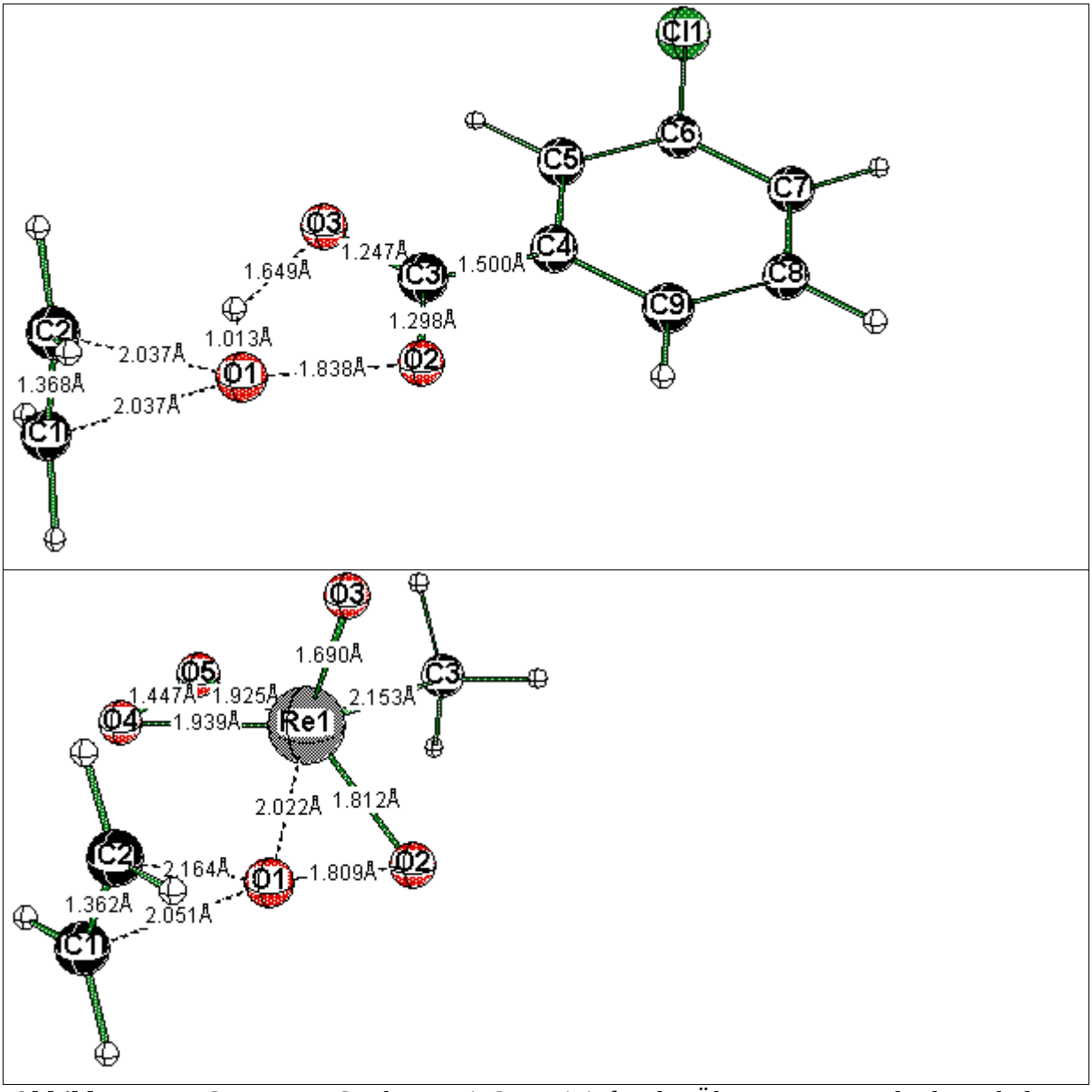


Abbildung 4-1. Optimierte Strukturen (B3LYP/II) für die Übergangszustände der Ethylenepoxidierung mit Dimethyldioxiran, *m*-Chlorperbenzoesäure und Methyloxodiperoxorhenium(VII).

Tabelle 4-1. Analyse der Übergangszustände der Epoxidierung von Ethylen. C-O- und C-C-Abstände *a* [Å], Summe *q* [e] der NPA-Ladungen der CH_2-Gruppen im Ethylenfragment, Verhältnis *d/b* [1] von Donierung *d* und Rückdonierung *b* in der CDA, Energien ε [au] der in der CDA dominierenden Grenzorbitale der freien Oxidantien, Aktivierungsenergien E_a (B3LYP/III+//B3LYP/II) [kcal/mol] und Reaktionsenergien E_r (B3LYP/III+//B3LYP/II) [kcal/mol], ZPE-korrigierte Werte (B3LYP/II) [kcal/mol] in Klammern, experimentelle X_{so}-Werte [1] nach Adam und experimentelle Hammett-Parameter ρ [1].

	a			*q*		
Oxidans	C1-O	C2-O	C1-C2[a]	$C1H_2$	$C2H_2$	*d/b*

Dimethyldioxiran (DMDO)	1.977	1.977	1.373	0.199	0.199	1.32	HC
Dioxiran (DO)	2.011	2.011	1.370	0.190	0.190	1.50	HC
HCO_3H	2.029	2.029	1.369	0.190	0.190	1.55	HC
m-Chlorperbenzoesäure (MCPBA)	2.037	2.037	1.368	0.185	0.185	1.56	HC
$[MoO(O_2)_2(OP(CH_3)_3)]$	2.078	2.186	1.360	0.160	0.129	1.76	HC
$[ReO(O_2)_2(CH_3)]$	2.051	2.164	1.363	0.191	0.164	2.07	HC

Oxidans	E_a	E_r	X_{so} [d]	ρ [h]
Dimethyldioxiran (DMDO)	17.1 (17.9)	-55.4 (-54.2)	0.13[e]	-0.90[i]
Dioxiran (DO)	12.0 (12.8)	-53.5 (-53.1)		
HCO_3H	14.6 (15.2)	-47.9 (-46.0)		
m-Chlorperbenzoesäure (MCPBA)	15.4 (16.0)	-47.5 (-45.3)	0.13[f]	-1.40[j]
$[MoO(O_2)_2(OP(CH_3)_3)]$	16.6 (17.5)	-38.0 (-36.0)	0.10[g]	
$[ReO(O_2)_2(CH_3)]$	13.7 (14.5)	-51.3 (-49.3)		-0.93[k]

[a] Freies Ethylen: 1.331 Å. [b] Dominierende Orbitale des freien Ethylen: -0.267 (HOMO), -0.019 (LUMO). [c] Ein Vergleich der Energieeigenwerte ist hier problematisch, da ein Pseudopotential verwendet wurde. [d] In CH_2Cl_2, bei 25 °C. [e] Adam, W.; Golsch, D.; Görth, F. C. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 255; at 0 °C. [f] Adam, W.; Golsch, D. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 115. [g] Adam, W.; Golsch, D.; Sundermeyer, J.; Wahl, G. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1177. [h] Korrelation gegen σ^+-Werte. [i] Baumstark, A. L.; Vasquez, P. C. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3437; in Aceton, bei 23 °C. [j] Henzlik, R. P.; Shearer, G. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 51; Perbenzoesäure, in Benzen, bei 20 °C. [k] Al-Aljouni, A. M.; Espenson, J. H. *J. Am. Chem. Soc*. **1995**, *117*, 9243; in saurem CH_3CN/H_2O, bei 25 °C.

NBO-Partialladungen[16] an den CH_2-Gruppen des Ethylen sind ebenfalls in Tabelle 4-1 aufgeführt. Die Partialladungen zeigen, daß bei allen hier untersuchten Oxidantien das Ethylen im Übergangszustand positiv geladen ist, sie geben jedoch keinen Aufschluß über die Ursache der Ladungsübertragung und die Aufteilung in Orbitalbeiträge. Hierfür ist die Charge-Decomposition-Analysis (CDA)[17] prädestiniert. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß die CDA auch zur Beschreibung des elektronischen Charakters der in Tabelle 4-1 aufgeführten Epoxidierungen mit eingeschnürten Übergangszuständen[11] wirkungsvoll eingesetzt werden kann. Wie bereits in Projekt 2 gezeigt, ist für den elektronischen Charakter der Sauerstoffüberträger das Verhältnis *d/b* der Donierung zur Rückdonierung im Übergangszustand entscheidend: Oxidantien mit hohen *d/b*-Werten sind elektrophil; solche mit niedrigen *d/b*-Werten nucleophil. Tabelle 4-2 enthält die detaillierten CDA-Ergebnisse. In Tabelle 4-1 sind auch die Energien der in der CDA dominierenden Orbitale zusammengestellt. Daraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

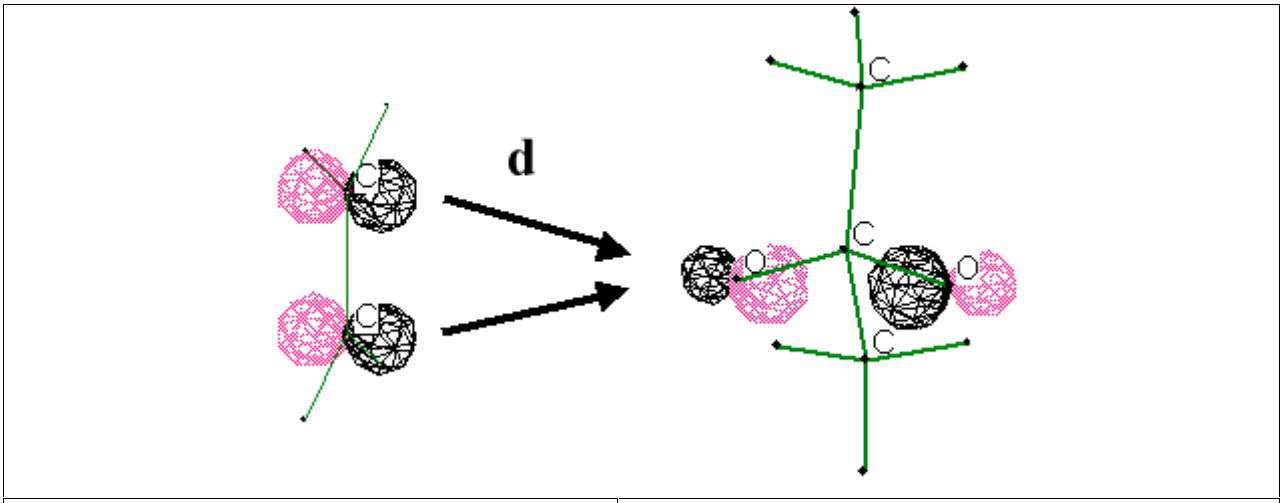
Tabelle 4-2. CDA-Ergebnisse für die Übergangszustände. Donierung *d* (C_2H_4→Oxidans), Rückdonierung *b* (C_2H_4←Oxidans), repulsive Polarisation *r* (C_2H_4↔Oxidans) und Restterm *Δ*. Hauptbeiträge in Klammern.

Oxidans	*d* C_2H_4→Ox.	*b* C_2H_4←Ox.	*d/b*	*r* C_2H_4↔Ox
Dimethyldioxiran (DMDO)	0.231 (0.248)[a]	0.175 (0.130)[d]	1.32	-0.393
Dioxiran (DO)	0.223 (0.255)[a]	0.149 (0.105)[d]	1.50	-0.353
HCO_3H	0.229 (0.257)[b]	0.148 (0.106)[d]	1.55	-0.326
m-Chlorperbenzoesäure (MCPBA)	0.227 (0.230)[c]	0.146 (0.096)[e]	1.56	-0.319
$[MoO(O_2)_2(OP(CH_3)_3)]$	0.237 (0.182)[c]	0.135 (0.063)[d]	1.76	-0.312
$[ReO(O_2)_2(CH_3)]$	0.230 (0.190)[b]	0.111 (0.067)[d]	2.07	-0.276

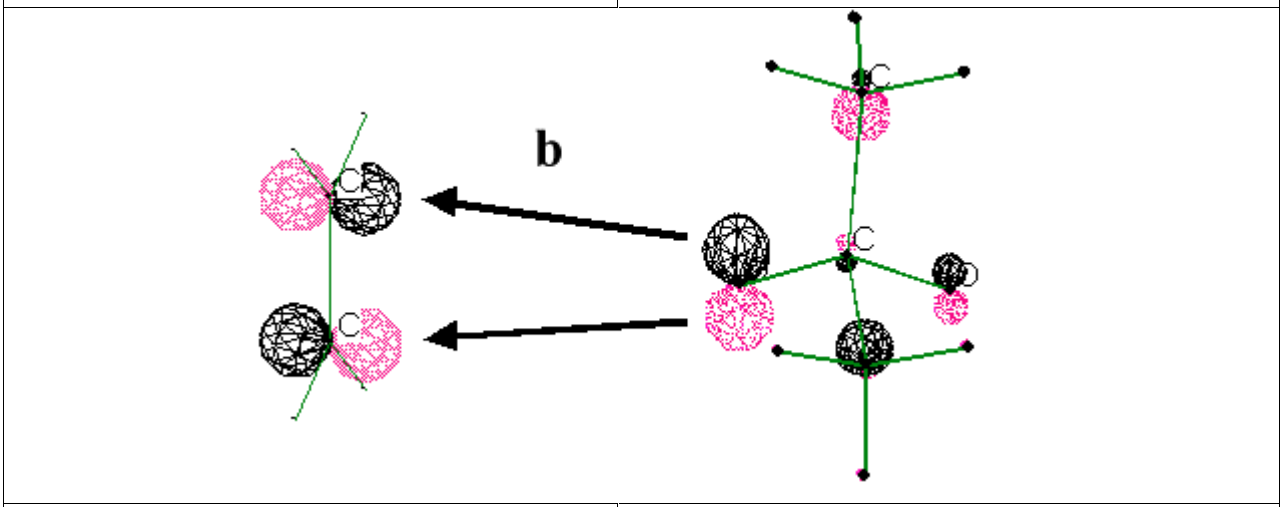
[a] HOMO→LUMO. [b] HOMO→LUMO+1. [c] HOMO→LUMO+2. [d] LUMO←HOMO. [e] LUMO←HOMO-2.

(i) Die geringen Restterme ($\Delta \approx 0$) belegen, daß die Übergangszustände der untersuchten Epoxidierungen gut durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen der definierten Fragmente Ethylen und Oxidans beschrieben werden. Dies war aufgrund des Hammond-Postulats[18] zu erwarten, da die stark exothermen Reaktionen (Tabelle 4-1) über frühe Übergangszustände verlaufen.

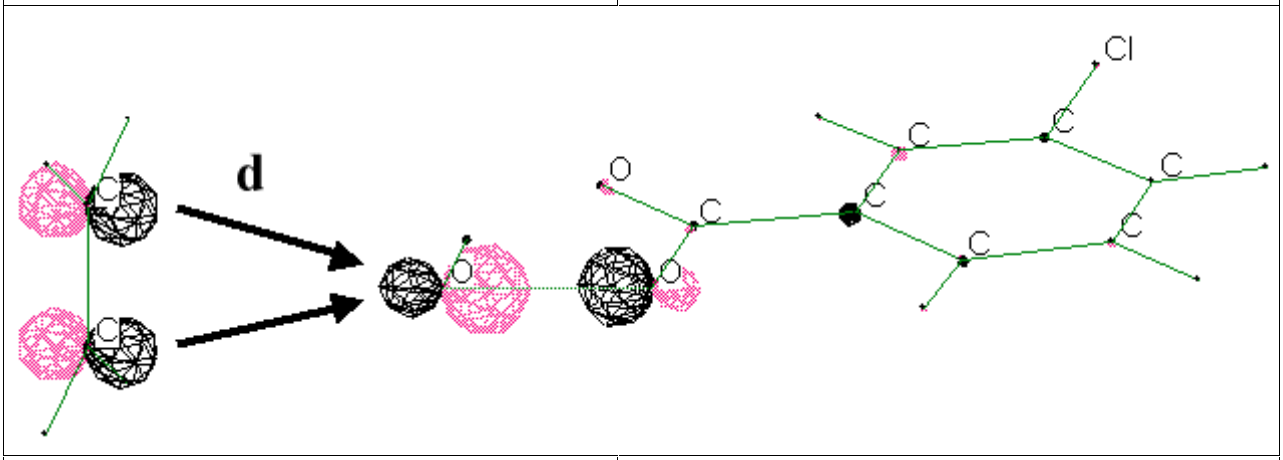
(ii) Die Donierung *d* ist in allen Fällen eine Wechselwirkung zwischen dem Ethylen-HOMO und dem σ*-Orbital der O-O-Bindung des Oxidans. Bei der Rückdonierung *b* dominiert die Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren am übertragenen Sauerstoff und dem Ethylen-LUMO. Die Hauptbeiträge der Fragmentorbital-Wechselwirkungen zu *d* und *b* sind in Abbildung 4-2 für DMDO, MCPBA und PMTO veranschaulicht. Das σ*-Orbital der O-O-Bindung entspricht nur bei den Dioxiranen dem LUMO des freien Oxidans. Beispielsweise wird bei PMTO vom Ethylen-HOMO in das Orbital doniert, das dem LUMO+2 des freien PMTO entspricht (Tabelle 4-1). Erst im Übergangszustand sinkt die Energie dieses Orbitals durch eine Aufweitung der O-O-Bindung um etwa 0.4 Å stark ab. Eine Diskussion, die sich auf die Energien von HOMO und LUMO der *freien* Oxidantien stützt, statt die dominierenden Orbitale zu berücksichtigen, kann zu Fehlinterpretationen führen.



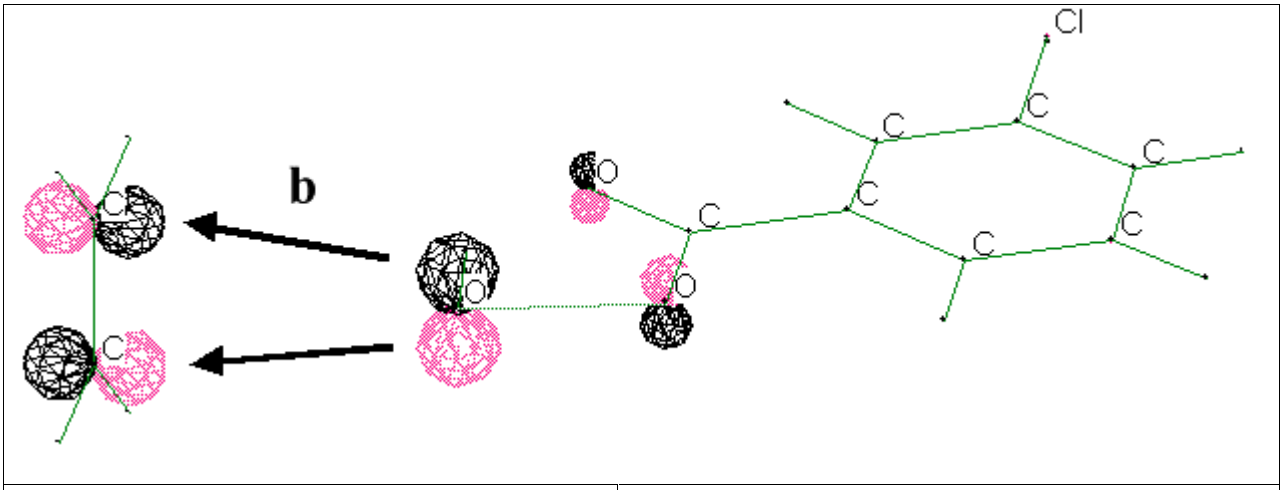
HOMO	LUMO



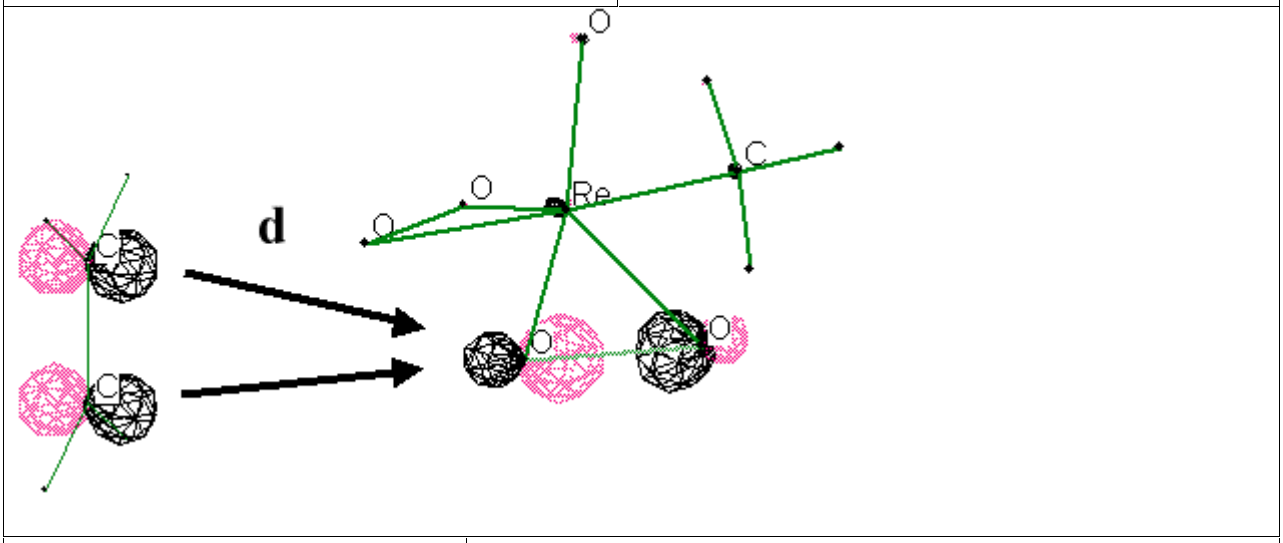
LUMO	HOMO



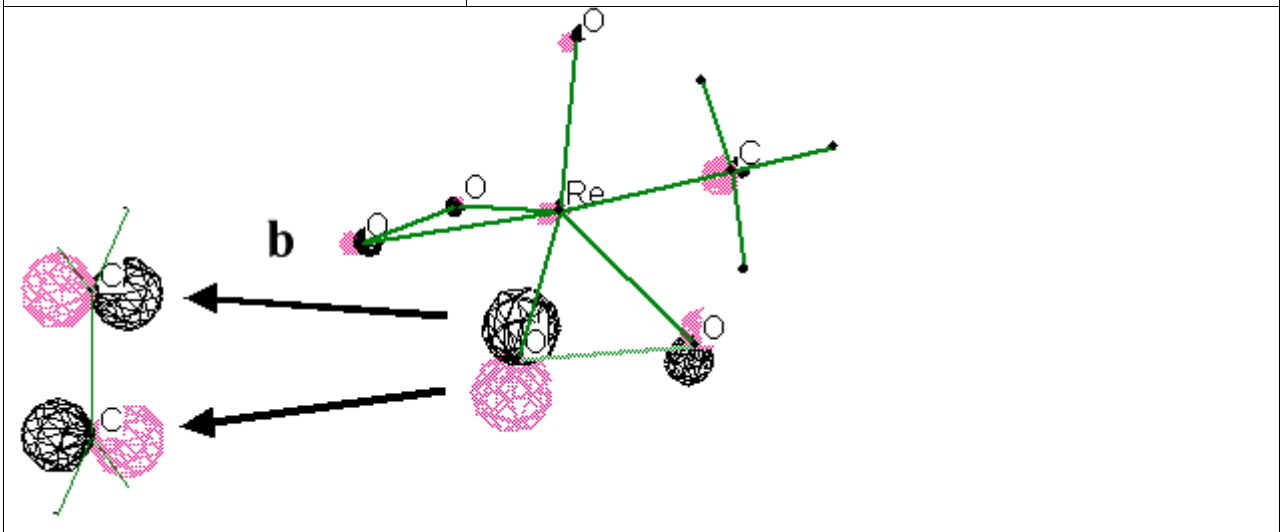
HOMO	LUMO+2



LUMO	HOMO-2



HOMO	LUMO+2



LUMO	HOMO

Abbildung 4-2. Dominierende Orbitalwechselwirkungen bei Donierung *d* und Rückdonierung *b* in der CDA der Übergangszustände für die Ethylenepoxidierung mit Dimethyldioxiran, *m*-Chlorperbenzoesäure und Methyloxodiperoxorhenium(VII).

(iii) Bei allen hier untersuchten Epoxidierungen ist die Donierung *d* vom Ethylen zum Oxidans größer als die Rückdonierung *b*, da die Donierung früher auf der Reaktionskoordinate erfolgt: Das O-O-σ*-Orbital des Oxidans hat am übertragenen Sauerstoffatom einen großen Koeffizienten des p-Orbitals, das in Richtung des Ethylen zeigt. Dies führt bei langen C(Ethylen)-O-Abständen von etwa 2.0 Å im Übergangszustand zu einem größeren Überlappungsintegral als bei der Rückdonierung. Während die Donierung für alle untersuchten Epoxidierungen etwa gleich ist, variieren die *b*-Werte signifikant mit den C-O-Abständen (Tabellen 1 und 2).

(iv) Da $d/b > 1$ ist, sollte eine Erhöhung der Energie des Olefin-HOMO durch Alkylsubstituenten an der Doppelbindung die Epoxidierung beschleunigen, wenn sterische Effekte vernachlässigbar sind. Dies wird experimentell[4] und theoretisch[7c,7h,10] bestätigt. Negative ρ-Werte aus Hammett-Studien belegen den Abbau von Elektronendichte der C-C-Bindung im Übergangszustand.[6]

(v) Das Verhältnis *d/b* ist eine quantenchemische Sonde für den elektronischen Charakter der Sauerstofftransferreaktionen. Je größer dieser Wert ist, desto elektrophiler das Reagens. Das nucleophilste der untersuchten Oxidantien ist Dimethyldioxiran ($d/b = 1.32$), dessen Grenzorbitale eine höhere Energie besitzen als die von Dioxiran ($d/b = 1.50$). Im Mittelfeld unserer Elektrophilieskala liegen die Persäuren HCO_3H und MCPBA (1.55 bzw. 1.56), die sich auch in ihren sonstigen elektronischen Eigenschaften und den TS-Geometrien kaum unterscheiden. Die elektrophilsten Sauerstoffüberträger sind die beiden Metallperoxide. Die Rückdonierung ist hier schwach und sehr diffus, das heißt mehrere besetzte Orbitale des Metallperoxids wechselwirken mit dem Ethylen-LUMO. Noch elektrophiler als der Mimoun-Komplex $[Mo(O)(O_2)_2(OP(CH_3)_3)]$ (1.76) ist die Rheniumverbindung $[ReO(O_2)_2(CH_3)]$ (2.07), deren Monohydrat als Oxidans auch eine Rolle spielt,[12] wogegen die Koordination eines weiteren starken Donorliganden an die Molybdänverbindung den Sauerstofftransfer inhibiert (Projekt 3).

(vi) Der Versuch einer quantitativen Korrelation unserer Elektrophilie-Skala mit den experimentellen Parametern ist wegen der starken Abhängigkeit von X_{so} und ρ von den Reaktionsbedingungen,[3,6] wegen der unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Substrate

Ethylen, Styren und SSO sowie mangels verfügbarer experimenteller Daten nicht sinnvoll. Die in Tabelle 4-1 aufgeführten X_{so}-Parameter zeigen jedoch denselben qualitativen Trend wie unsere *d/b*-Werte.

(vii) Die CDA macht Aussagen über die Elektrophilie, nicht über die Reaktivität von Oxidantien unterschiedlichen Typs: Ein Zusammenhang zwischen Elektrophilie und Reaktivität besteht nur für Oxidantien desselben Typs, beispielsweise für die beiden Metallperoxide: Die Rheniumverbindung oxidiert das Olefin schneller als die Mo-Verbindung, deren *d/b*-Wert etwas niedriger liegt.

(viii) Die wichtigste Voraussetzung für die Anwendung der CDA auf eine Sauerstofftransferreaktion ist die Kenntnis der Geometrie des Übergangszustands für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Ergänzendes Material

Tabelle 4-3 enthält die berechneten absoluten Energien für alle optimierten Strukturen.

Tabelle 4-3. Berechnete Gesamtenergien E_{tot} (II) (B3LYP/II) und E_{tot}(III+) (B3LYP/III+//B3LYP/II) [au], Nullpunktsenergien ZPE (B3LYP/II) [kcal/mol] und Zahl *i* der imaginären Frequenzen der optimierten Strukturen.

Oxidans (Edukt/ TS/ Produkt)	Sym.	E_{tot}(II)	E_{tot}(III+)	ZPE	*i*
DMDO (Edukt)	C_{2v}	-268.26411	-268.27595	55.6	0
DO (Edukt)	C_{2v}	-189.61203	-189.62301	20.5	0
HCO_3H (Edukt)	C_s	-264.87479	-264.89058	23.4	0
MCPBA (Edukt)	C_s	-955.52847	-955.55133	68.5	0
$[MoO(O_2)_2(OP(CH_3)_3)]$ (Edukt)	C_1	-979.95041	-980.00142	85.1	0
$[ReO(O_2)_2(CH_3)]$ (Edukt)	C_s	-495.00363	-495.06182	33.2	0
DMDO (TS)	C_s	-346.82126	-346.84040	88.5	1
DO (TS)	C_s	-268.17708	-268.19561	53.4	1
HCO_3H (TS)	C_s	-343.43818	-343.45889	56.1	1
MCPBA (TS)	C_s	-1034.09101	-1034.11841	101.2	1
$[MoO(O_2)_2(OP(CH_3)_3)]$ (TS)	C_1	-1058.51032	-1058.56656	118.0	1
$[ReO(O_2)_2(CH_3)]$ (TS)	C_1	-573.56796	-573.63166	66.2	1
DMDO (Produkt)	C_{2v}	-193.15212	-193.16302	52.7	0
DO (Produkt)	C_{2v}	-114.49821	-114.50703	16.8	0
HCO_3H (Produkt)	C_s	-189.75189	-189.76568	21.2	0
MCPBA (Produkt)	C_s	-880.40536	-880.42582	66.6	0
$[MoO(O_2)_2(OP(CH_3)_3)]$ (Produkt)	C_s	-904.81064	-904.86087	83.0	0
$[ReO(O_2)_2(CH_3)]$ (Produkt)	C_s	-419.88585	-419.94243	31.3	0
C_2H_4	D_{2h}	-78.58582	-78.59165	32.1	0
C_2H_4O	C_{2v}	-153.78333	-153.79281	36.2	0

Literatur

1 Übersichten: (a) Jørgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431. (b) Mimoun, H. *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 734. (c) Drago, R. S. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 186. (d) Strukul, G. *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Kluwer: Dordrecht, 1992. (e) Simándi, L. I. *Catalytic activation of dioxygen by metal complexes*, Kluwer: Dordrecht, 1992, Kap. 3. (f) Weissermel, K.; Arpe, H.-J. *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH: New York, 1997. (g) Sundermeyer, J. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1195; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1144.

2 (a) Oae, S. Takata, T. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3213. (b) Oae, S.; Takata, T.; Kim, Y. H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 2712. (c) Matsui, M.; Miyamoto, Y.; Shibata, K.; Tokase, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2526. (d) Cremer, D.; Schmidt, T.; Sander, W.; Bischof, P. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2515. (e) Lempers, H. E. B.; Ripollès i Garcia, A.; Sheldon, R. A. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1408.

3 (a) Adam, W.; Haas, W.; Sieker, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5020. (b) Adam, W.; Dürr, H.; Haas, W.; Lohray B. B. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 101. (c) Adam, W.; Lohray B. B. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 188. (d) Adam, W.; Haas, W.; Lohray, B. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6203. (e) Ballistreri, F. P.; Tomaselli, G. A.; Toscano, R. M.; Conte, V.; Di Furia, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6209. (f) Adam, W.; Golsch, D.; Görth, F. C. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 255. (g) Adam, W.; Golsch, D.; Sundermeyer, J.; Wahl, G. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1177. (h) Adam, W.; Golsch, D. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 115.

4 (a) Mimoun, H.; Seree de Roch, I.; Sajus, L. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 37. (b) Arakawa, H.; Moro-Oka, Y.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1974**, *47*, 2958. (c) Al-Aljouni, A. M.; Espenson, J. H. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3969.

5 (a) Hammett, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96. (b) Hoffmann, R. W. *Aufklärung von Reaktionsmechanismen*, Stuttgart: Thieme, 1976.

6 (a) Lynch, B. M.; Pausacker, H. *J. Chem. Soc.* **1955**, 1525. (b) Epoxidierung von Phenylacetylen: Ogata, Y.; Sawaki, Y.; Inoue, H. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1044. (c) Henzlik, R. P.; Shearer, G. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 51. (d) Oxidation von Arylsulfiden: Muray, R. W.; Jeyaraman, R.; Pillay, M. K. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 746. (e) Baumstark, A. L.; Vasquez, P. C. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3437. (f) Al-Aljouni, A. M.; Espenson, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9243.

7 (a) Plesnicar, B.; Tasevski, M.; Azman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 743. (b) Bach, R. D.; Owensby, A. L.; Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2338. (c) Yamabe, S.; Kondou, C.; Minato, T. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 616. (d) Singleton, D. A.; Mereigan, S. R.; Liu, J.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3385; (e) Bach, R. D.; Estévez, C. M.; Winter, J. E.; Glukhovtsev, M. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 680. (f) Bach, R. D.; Glukhovtsev, M. N.; Canepa, C. *J. Am. Chem.*

Soc. **1998**, *120*, 775. (g) Bach, R. D.; Glukhovtsev, M. N.; Gonzalez, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9902.

8 (a) Swern, D. *Organic Peroxides;* Swern, D. Ed.; Wiley: New York, 1970, Kap. 6, S. 113. (b) Boillon, G.; Lick, C.; Shank, K. *The Chemistry of Peroxides*; Patai, S. Ed.; Wiley: New York, 1983, Kap. 10, S. 287.

9 (a) Bach, R. D.; Owensby, A. L.; Andres, J. L.; Schlegel, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7031 (b) Bach, R. D.; Andres, J. L.; Owensby, A. L.; Schlegel, H. B.; McDouall, J. J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7207. (c) Houk, K. N.; Liu, J.; De-Mello, N. C.; Condroski, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10147. (d) Jenson, C.; Liu, J.; Houk, K. N.; Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12982. (e) Liu, J.; Houk, K. N. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8565.

10 Adam, W.; Curci, R.; D'Accolti, L.; Dinoi, A.; Fusco, C.; Gasparrini, F.; Kluge, R.; Paredes, R.; Schulz, M.; Smerz, A. K.; Veloza, L. A.; Weinkötz, S.; Winde, R. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 105 und darin zit. Lit.

11 (a) Herges, R. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 261. (b) Herges, R. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1994**, *34*, 91.

12 Gisdakis, P.; Antonczak, S.; Köstlmeier, S.; Herrmann, W. A.; Rösch, N. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2211.

13 (a) Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Herrmann, W. A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3197 und darin zit. Lit. (b) Gansäuer, A. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 5291. (c) Adam, W.; Mitchell, C. M.; Saha-Möller, C. R. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3699 und darin zit. Lit.

14 (a) Ref. 1b und darin zit. Lit.. (b) Sharpless, K. B.; Townsend, J. M.; Williams, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 295. (c) Schulz, M.; Teles, J. H.; Sundermeyer, J.; Wahl, G. (BASF AG) *DE 195.33.331.4*, **1995**. (d) Schulz, M.; Teles, J. H.; Sundermeyer, J.; Wahl, G. (BASF AG) *WO 10054*, **1995**. (e) Wahl, G.; Kleinhenz, D.; Schorm, A.; Sundermeyer, J.; Stowasser, R.; Rummey, C.; Bringmann, G.; Fickert, C.; Kiefer, W. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3237.

15 Die Epoxidierung von Olefinen durch *t*-BuOOH mit Mimounkomplexen des Typs $[MoO(O_2)_2(L\text{-}L')]$ (L-L' = 3-Pyrazolyl-pyridin-Chelatliganden) als Katalysatoren verläuft wahrscheinlich nach einem komplizierteren Mechanismus: (a) Thiel, W. R.; Priermeyer, T. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *16*, 1737. (b) Thiel, W. R.; Eppinger, J. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 696 und darin zit. Lit.

16 Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.

17 Dapprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352.

18 Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334.