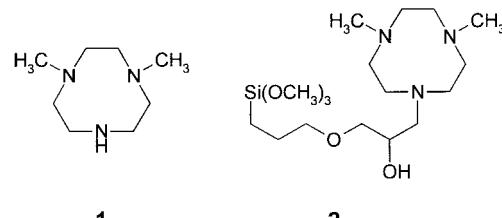


- [7] a) C. W. Wharton in *Comprehensive Biological Catalysis, Vol. 1* (Hrsg.: M. Sinnott), Academic Press, London, **1998**, S. 345–379; b) D. M. Quinn, S. R. Feaster in *Comprehensive Biological Catalysis, Vol. 1* (Hrsg.: M. Sinnott), Academic Press, London, **1998**, S. 455–479.
- [8] M. Picard, J. Gross, E. Lübbert, S. Tölzer, S. Krauss, K.-H. van Pee, A. Berkessel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1245–1248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1196–1199.
- [9] O. Kirk, T. Damhus, M. W. Christensen, *J. Chromatogr.* **1992**, *606*, 49–53.
- [10] O. Kirk, M. W. Christensen, T. Damhus, S. E. Godtfredsen, *Bio-catalysis* **1994**, *11*, 65–77.
- [11] C. Fuglsang, K. Oxenboll, T. Halkier, R. M. Berka, J. Cherry (Novo Nordisk A/S), WO-A 98/04102, **1995** [*Chem. Abstr.* **1997**, *126*, 196836].
- [12] W. E. Parker, C. Ricciuti, C. L. Ogg, D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4037–4041.
- [13] F. Björkling, H. Frykman, S. E. Godtfredsen, O. Kirk, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 4587–4592.

Mangankomplexe vermittelten Umsetzungen.^[5–8] So lässt sich z. B. das instabile Diepoxybutan aus H_2O_2 und Butadienmonoxid mit einem Mn-tmtacn-Oxalat-Katalysator in 80 % Ausbeute herstellen (>90 % Selektivität, 530 Mn-Zyklen).^[7]

Wir beschreiben hier das erste auf zufriedenstellende Weise heterogenisierte Äquivalent dieser neuen Art von Sauerstoff-Transfer-Katalysatoren. Ein wichtiges Element bei der Herstellung dieses Katalysators ist der Einsatz des asymmetrisch substituierten Liganden 1,4-Dimethyl-1,4,7-triazacyclonanon (dmtacn) **1**. Dieses Molekül hat außer den auch in tmtacn vorhandenen CH_3 -Substituenten auch eine sekundäre Aminogruppe, an der eine kovalente Bindung geknüpft werden



Selektive Alkenoxidation mit H_2O_2 und einem heterogenisierten Mn-Katalysator: Epoxidierung und ein neuer Zugang zu vicinalen cis-Diolen**

Dirk E. De Vos, Stefaan de Wildeman, Bert F. Sels,
Piet J. Grobet und Pierre A. Jacobs*

Die selektive Oxidation von Olefinen liefert wertvolle Synthesewischenstufen wie Epoxide und *cis*-Diole.^[1] Großtechnische Epoxidierungen werden häufig mit stöchiometrischen Mengen an Reagentien durchgeführt (Persäuren, Payne-Verfahren).^[2] Die *cis*-Dihydroxylierung wird wegen des Preises und der Toxizität der hierfür üblichen Os-Katalysatoren derzeit nicht in großem Maßstab angewendet.^[3] Die Forschungsziele für die katalytische Oxidation lauten: 1) Einsatz von H_2O_2 statt organischer Sauerstoffdonoren, 2) Vermeidung von Verunreinigungen mit Halogeniden oder toxischen Metallen, z. B. durch Verwendung heterogenisierter Reagentien, und 3) Erzeugung stabiler Produkte bei z. B. annähernd neutralem pH-Wert, um die Epoxide zu schützen. Trotz der beeindruckenden Fortschritte auf diesem Gebiet erfüllen, wenn überhaupt, nur wenige katalytische Systeme alle diese Bedingungen.^[4] Die Katalyse mit Komplexen aus Mangan und cyclischen Triaminen wie 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon (tmtacn) ist seit kurzem eine echte Alternative zu den bekannten, durch homogene

kann. Der neue heterogenisierte Mn-Katalysator hat auch für α -Olefine eine hohe Aktivität und Epoxid-Selektivität (bis zu 90 %, siehe Tabelle 1). Bei disubstituierten Olefinen liefert die Reaktion (neben dem Epoxid) eine beträchtliche Menge des *cis*-Diols (10–60 Mol *cis*-Diol pro Mol Mn). Damit liegt die erste Mn-katalysierte *cis*-Dihydroxylierung vor.

Der Cyclus **1** wurde durch selektive Detosylierung von tritosyliertem 1,4,7-Triazacyclonanon (tacn), Methylierung des monotosylierten tacn und Detosylierung in H_2SO_4 hergestellt.^[9] Das freie Amin wurde als leicht gelbes Öl erhalten, das dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach rein war. Zum Vergleich von dimethyliertem dmtacn mit trimethyliertem tmtacn wurden Experimente zur homogenen Katalyse durchgeführt mit Komplexen, die *in situ* aus $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und dmtacn hergestellt wurden. Als Testreaktion diente die Oxidation von Styrol und 1-Hexen in Aceton und Acetonitril (Tabelle 1, Nr. 1). Während die Epoxidierung von Styrol mit Mn-dmtacn in Aceton und die Reaktion mit Mn-tmtacn ähnlich waren,^[6a] war das homogene Mn-dmtacn in Acetonitril bei der Epoxidierung von 1-Hexen nahezu inaktiv. In diesem Fall war das Epoxidierungsausmaß verschwindend gering, verglichen mit der Peroxidzersetzung, die über zweikernige Spezies verläuft.^[10]

Zur Verknüpfung von dmtacn mit einem festen Träger wurden verschiedene Ansätze verfolgt: 1) Reaktion von dmtacn mit kommerziell erhältlichem 3-chlorpropyliertem Kieselgel und Et_3N (\rightarrow Sil-p-dmtacn); 2) Glycidylierung eines mesoporösen Siliciumdioxids (MCM-41)^[11] oder eines amorph ausgefällten Siliciumdioxids mit (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxsilan und anschließende Addition von dmtacn (\rightarrow MCM-41-gp-dmtacn, Sil-gp-dmtacn); und 3) eine „umgekehrte“ Synthese, in der dmtacn zuerst mit (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxsilan behandelt und das entstehende Silylierungsagens **2** dann an einer amorphen SiO_2 -Oberfläche immobilisiert wird (\rightarrow dmtacn-gp-Sil). Die Oberflächenbeladungen mit dem Liganden liegen bei diesen Verfahren zwischen 0.2 und 0.8 mmol g⁻¹. Die Oberflächengruppen wurden durch Festkörper- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie auf das Vorliegen von dmtacn-gp-Sil untersucht. Für ein glycidyliertes Material und für ein

[*] Prof. Dr. P. A. Jacobs, Prof. Dr. D. E. De Vos, S. De Wildeman, Dr. B. F. Sels, Prof. Dr. P. J. Grobet
Center for Surface Chemistry
Katholieke Universiteit Leuven
Kardinaal Mercierlaan 92, B-3001 Heverlee (Belgien)
Fax: (+32) 16-321-998
E-mail: pierre.jacobs@agr.kuleuven.ac.be

[**] Diese Arbeit wurde von der belgischen Regierung im Rahmen eines IUAP-Projekts zur supramolekularen Katalyse unterstützt. Wir danken der FWO (D.E.D.V., P.J.G.) und IWT (B.F.S.) für Forschungsstipendien.

Tabelle 1. Epoxidierung von α -Olefinen mit H_2O_2 und Mn-dmtacn-Komplexen (dmtacn wurde in Lösung verwendet^[a] oder in verschiedener Weise auf Trägermaterialien heterogenisiert).^[b]

Nr.	Katalysator	Beladung [mmol g ⁻¹]	Lösungsmittel: Aceton	Epoxidausbeute [%] (Olefinumsatz [%]; Zeit [h]) ^[c]		
				Olefin: Styrol CH ₃ CN	Styrol CH ₃ CN	1-Hexen CH ₃ CN
1	Mn-dmtacn, homogen ^[a]	–		59 (63; 2)	9 (11; 2)	0.1 (0.1; 2)
2	Sil-p-dmtacn	0.21		11 (12; 12)	4.5 (5.5; 12)	3 (4; 12)
3	Sil-gp-dmtacn	0.45		55 (69; 3)	50 (60; 1)	64 (75; 3)
4	MCM-41-gp-dmtacn	0.77		57 (67; 3)	23 (25; 3)	20 (29; 3)
5	dmtacn-gp-Sil „umgekehrt“	0.57		82 (93; 3)	77 (85; 1) ^[d]	70 (92; 3)

[a] Bedingungen: H_2O_2 :Olefin:dmtacn:Mn = 1000:500:1:5; 1 mmol Substrat in 1 mL Lösungsmittel, 273 K. [b] Bedingungen: 10 mg heterogenisierter Katalysator, 1.72 mmol Olefin, 3.44 mmol H_2O_2 , 1 mL Lösungsmittel, 273 K. [c] Andere Produkte: 1,2-Hexandiol aus 1-Hexen sowie Phenylethan-1,2-diol und Phenylacetaldehyd aus Styrol. [d] Erster Durchlauf: 255 Zyklen, zweiter Durchlauf: 150 Zyklen. Bei einem Olefin:Peroxid-Verhältnis von 1:1 beträgt der Umsatz 52 %.

Tabelle 2. Epoxidierung und vicinale Dihydroxylierung von disubstituierten Olefinen mit dem heterogenisierten Mn-dmtacn-Katalysator und H_2O_2 ^[a] und homogene Epoxidierung mit Mn-tmtacn, H_2O_2 und einem Oxalat-Cokatalysator.^[b]

Nr.	Substrat	<i>t</i> [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]			
				Epoxid	(c:t)	Diol	(c:t)
dmtacn-gp-Sil + Mn (heterogenisiert)							
1	cis-2-Hexen	2	70	58	(91:9)	37	(94:6)
2	cis-2-Hexen ^[d]	2	79	67	(86:14)	24	(88:12)
3	trans-2-Hexen ^[e]	1	24	57	(11:89)	30	(6:94)
4	4-CH ₃ -cis-2-Penten	2	74	60	(86:14)	32	(87:13)
5	Cyclohexen ^[f]	0.3	43	78		12	(99:1)
6	Cyclohexen ^[f]	2	76	76		13	(97:3)
7	Inden	3.5	43	57		35	(75:25)
8	Norbornen	5	85	64		33	(99:1)
Mn-tmtacn + Na-Oxalat/Oxalsäure (homogen)							
9	cis-2-Hexen	1	72	99	(98:2)	<1	<1
10	trans-2-Hexen	1	35	99	(2:98)	<1	<1
11	Cyclohexen ^[g]	1	90	92		<1	<1

[a] Bedingungen: 10 mg metallierter Katalysator (dmtacn-gp-Sil; schätzungsweise 5 μ mol dmtacn), 1 mmol Olefin, 2 mmol H_2O_2 , 1 mL CH₃CN, 273 K.

[b] Bedingungen: 1 μ mol MnSO₄ · H₂O, 1.5 μ mol tmtacn, 0.67 mmol Olefin, 1.33 mmol H_2O_2 , 1 mL CH₃CN; 3 μ mol Cokatalysator (1.5 μ mol Oxalsäure und 1.5 μ mol Natriumoxalat in 0.1 mL H₂O). [c] Weiteroxidation der Diole (hauptsächlich zu Dionen). [d] Lösungsmittel: Aceton. [e, f, g] Anteil der allylischen Oxidationsprodukte an der Gesamtsumme der Produkte: 2 % (e), 8 % (f), 8 % (g).

Material mit verankertem dmtacn wurden Magic-angle-spinning(MAS)-Spektren im Kreuzpolarisations-Modus aufgenommen. Zusätzlich zu den Signalen der (ringgeöffneten) Glycidyloxypropyl-Kette (δ = 9, 22, 65, 71, 73) treten andere intensive Signale bei δ = 52 und 43 auf, die der CH₂- und der CH₃-Gruppe von dmtacn zugeordnet werden. Die Metallbindungs-Eigenschaften dieser Oberfläche wurden nach Zugabe von Cu²⁺-Ionen untersucht: Die EPR-Daten zeigen, daß jedes Metallion nur mit einem einzigen heterogenisierten Liganden wechselwirkt.^[12] Dies ist ein starker Hinweis darauf, daß die Bildung von zweikernigen Metallkomplexen in dmtacn-gp-Sil unwahrscheinlich ist.

Der heterogenisierte Ligand wurde durch Rühren in einer Lösung von MnSO₄ · H₂O in Methanol metalliert und das überschüssige Mangansulfat gründlich entfernt. Zur Epoxidierung wurden nacheinander α -Olefin, Lösungsmittel und H_2O_2 zugegeben. Tabelle 1 zeigt, daß der beste Katalysator (dmtacn-gp-Sil) durch die „umgekehrte“ Synthese hergestellt wurde. Während die Ausbeuten, bezogen auf das Peroxid, bei 50 % lagen, wurde für Styrol in Aceton eine Ausbeute von 82 % erhalten, bezogen auf das Substrat (93 % Umsatz, 280 Mn-Zyklen; Nr. 5). Diese Aktivitäten liegen weit höher als die von analogen Systemen, in denen der Ligand z.B. 2-Hydroxyalkyl-Seitenarme anstelle der beiden Methylsubstituenten hat.^[6c] Weiterhin war der homogene Mn-dmtacn-

Katalysator bei der Epoxidierung von 1-Hexen inaktiv, wohingegen der heterogenisierte Katalysator befriedigende Ausbeuten an 1,2-Epoxyhexan lieferte. Somit konkurriert auch dieses schwach aktivierte Olefin erfolgreich mit der Peroxiddisproportionierung. Dies stützt die Überlegung, daß durch die Anwesenheit des Katalysators Reaktionswege über zweikernige Spezies wie bei der H_2O_2 -Zersetzung nicht auftreten.

Besondere Aufmerksamkeit wurde der Heterogenität des Katalysators gewidmet, indem der Katalysator aus der Hälfte des Reaktionsgemisches entfernt (durch Zentrifugieren oder Filtration) und der Reaktionsverlauf in der Suspension und in der klaren Lösung verfolgt wurde. Diese Untersuchungen waren besonders für den Katalysator zufriedenstellend, der durch die „umgekehrte“ Synthese hergestellt wurde (dmtacn-gp-Sil). Nach der Teilung des Reaktionsgemisches bei einem Styroloxidegehalt von 30 % war die Aktivität in der Lösung vernachlässigbar (80 % gegenüber 32 % Ausbeute).

Die Umsätze bei den Reaktionen mit disubstituierten Olefinen waren zwar zufriedenstellend (Tabelle 2), die Epoxidselektivitäten schwankten jedoch stärker als bei Reaktionen mit α -Olefinen (siehe Tabelle 1). Bei Cyclohexen und trans-2-Hexen wurde in geringem Maße allylische Oxidation beobachtet (weniger als 8 % der Produkte); der Rest der Produkte waren Diole. Versuche zur Unterdrückung der

Diolbildung durch Zugabe einer Base blieben ohne Erfolg. Wurde das Substrat der Reaktion durch 1,2-Epoxyhexan oder Epoxycyclohexan ersetzt, fand kaum Diolbildung statt (<2 Mol % nach 24 h bei 298 K). Dies beweist, daß die beobachteten Diole nicht aus der Solvolyse der Epoxide stammen.^[13] Eine sorgfältige Analyse der Produkte ergab, daß fast ausschließlich *cis*-Diole entstanden. Somit wurde in den in Tabelle 2 aufgeführten Reaktionen (Nr. 1–8) systematisch dasselbe Diol gebildet, das bei stöchiometrischer Oxidation mit MnO₄[−] entsteht, und kaum die Verbindungen, die in stark saurem Medium mit CH₃ReO₃ und H₂O₂ erhalten werden.^[4f]

Die katalysierte Herstellung von *cis*-Diole mit H₂O₂ (bis zu 60 Mn-Zyklen) ist außergewöhnlich. Bis jetzt war eine derartige katalytische Aktivität nur für Os und Ru in Komplexen mit zwei *cis*-Oxo-Liganden bekannt, die cyclische Osmat- oder Ruthenatester bilden können.^[14] Bei anderen d⁰-Katalysatoren wie CH₃ReO₃ führt die Brønsted-Acidität zur Bildung von *trans*-Diole.^[15] Aus thermodynamischen Gründen kann MnO₄[−] nicht aus Mn²⁺-Ionen und H₂O₂ gebildet werden. Des weiteren wurden bei dem heterogenisierten Mn-Katalysator keine dunkelbraunen Niederschläge (wie mit MnO₄[−] unter nichtsauren Bedingungen) beobachtet. Bei der Oxidation mit MnO₄[−] und in vielen katalytischen Ru-Reaktionen ist die Weiteroxidation auch bei niedrigem Umsatz ein großes Problem;^[14] mit dem beschriebenen Mn-Katalysator werden solche Nebenreaktionen jedoch unterdrückt (z.B. beträgt das Diol:Dion-Verhältnis bei *cis*-2-Hexen 10:1). So wohl beim Epoxid als auch beim Diol ändert sich die Konfiguration kaum. Die Retention der Konfiguration ist beim Diol immer etwas höher als beim Epoxid (94 gegenüber 91 % bei *cis*-2-Hexen). Eine Erklärung könnte sein, daß Epoxid und Diol aus derselben Zwischenstufe entstehen, die langlebig genug ist, um entweder eine Rotation um die Bindung oder die *cis*-Insertion eines zweiten, an Mangan koordinierten Sauerstoffatoms zu gestatten und so zum *cis*-Diol führt.

Schema 1 zeigt Modelle für a) homogenes Mn-tmtacn ohne weitere Liganden, b) Mn-tmtacn in Anwesenheit eines Oxa-

lato-Coliganden und c) Mn-dmtacn, das durch kovalente Verknüpfung heterogenisiert wurde. In Lösung bilden sich leicht zweikernige Spezies wie **3a**; diese sind für die Katalase-artige Aktivität der Komplexe verantwortlich.^[10] Die Zugabe von Oxalat zu Mn-tmtacn kann zu Komplexen wie **3b** führen. Dieses Modell basiert auf analogen Strukturen von Cu²⁺- und Cr³⁺-Komplexen.^[16] Anscheinend verhindert die Bindung des zweizähnigen Oxalats die Bildung von μ -peroxyo-verbrückten Dimeren. Dadurch wird ein Weg der Peroxiddisproportionierung blockiert, und eine saubere Übertragung eines einzelnen „O“ (mit X bezeichnet) findet statt (Tabelle 2, Nr. 9–11). Schließlich bilden sich in der heterogenisierten Version **3c** keine zweikernigen Komplexe aufgrund der Isolierung der Liganden durch den Träger. Das führt dazu, daß die Peroxiddisproportionierung weniger ausgeprägt ist als bei **3a**. In den Nachbarpositionen zum übertragenen Sauerstoffatom (X) sind zwei labile Koordinationsstellen verfügbar; Nucleophile (z.B. Y = H₂O) an diesen Stellen können zusammen mit dem „aktiven“ Sauerstoff in das Olefin eingeschoben werden.^[17] Dieses Modell ist für uns die glaubwürdigste Hypothese für die gekoppelte katalytische Herstellung von Epoxiden und *cis*-Diole.

Experimentelles

Die Synthese von dmtacn erfolgte nach Literaturangaben (¹H-NMR: δ = 2.802 (m, 4H), 2.72 (m, 4H), 2.70 (s, 4H), 2.46 (s, 6H).^[9]) Als Beispiel für die Heterogenisierung wird die Herstellung von dmtacn-gp-Sil beschrieben. dmtacn (0.118 g, 0.75 mmol) und 3-(Glycidyloxy)propyltrimethoxilsilan (0.236 g, 1 mmol) wurden in Toluol (30 mL) gelöst und 12 h bei 60 °C gerührt. Zu dieser Lösung wurde Kieselgel 60 (0.75 g, Fluka, 70–230 mesh; vorher bei 120 °C im Vakuum erhitzt) zugegeben und das Gemisch 24 h bei 90 °C gerührt. Dann wurde das Pulver in einer Soxhlet-Apparatur 24 h mit CH₂Cl₂/EtOEt extrahiert, an der Luft getrocknet und in einem Exsikkator aufbewahrt. Die Ligandenbeladung des Trägers wurde über thermogravimetrische Analyse bestimmt (120 K h^{−1}; es wurde der Massenverlust zwischen 473 und 873 K gemessen). Festkörper-MAS-¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-AMX-300-Spektrometer aufgenommen, EPR-Spektren mit einem Bruker-ESP-300-Spektrometer.

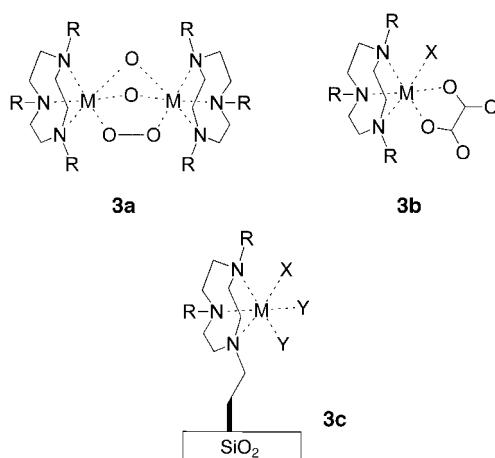
Ein Teil des immobilisierten Liganden (10 mg) wurde durch Röhren (1 h) in einer Lösung aus MeOH (1 mL), H₂O (250 μ L) und MnSO₄·H₂O (15 μ mol) metalliert. Nach dem Zentrifugieren und der Entfernung des überschüssigen Mangansulfats wurden das Olefin (1.0 oder 1.72 mmol) und das Lösungsmittel (1 mL) zum Katalysator hinzugefügt. Die Reaktion wurde durch Zugabe eines zweifachen Überschusses an 35proz. wäßrigem H₂O₂ in 0.5 mL Lösungsmittel über 10 min gestartet. Die Analyse erfolgte über GC-MS-Kopplung. Die Abwesenheit von Hydroperoxiden wurde systematisch durch Injektion mit und ohne vorherige Zugabe von PPh₃ nachgewiesen. Die *cis*- und *trans*-Diole wurden auf GC-Säulen mit unterschiedlicher Polarität getrennt (CP-Sil5 und CP-Sil88). Zum Vergleich wurden authentische Proben (bei den Cyclohexan-1,2-diolen, Akros) oder Produkte herangezogen, die mit KMnO₄ (*cis*-Diol) oder CH₃ReO₃/H₂O₂ in wäßriger HClO₄-Lösung (*trans*-Diol) hergestellt worden waren.^[4f]

Eingegangen am 29. Juli,

veränderte Fassung am 9. November 1998 [Z12223]

International Edition: Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 980–983

Stichwörter: Dihydroxylierungen · Epoxidierungen · Heterogene Katalyse · Immobilisierung · Mangan



Schema 1. Vorgeschlagene Strukturen für Mn-tmtacn-Oxidationskatalysatoren (R = CH₃, M = Mn, X = aktiviertes „O“, das übertragen wird; Y = Nucleophil, z.B. H₂O). **3a:** In Lösung bilden sich Dimere mit Katalase-artiger Aktivität. **3b:** Oxalat unterdrückt die Katalase-artige Aktivität und fördert die Übertragung von X auf ein Olefin. **3c:** Mit dem heterogenisierten Katalysator können sowohl X als auch Y in das Olefin inseriert werden.

[1] G. Sienel, R. Rieth, K. T. Rowbottom in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Vol. A9, 5. Aufl., VCH, Weinheim, 1992, S. 531.

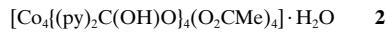
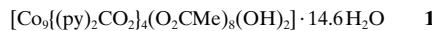
- [2] a) D. Swern, *Organic Peroxides*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York, 1971, S. 355; b) G. B. Payne, P. H. Deming, P. H. Williams, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 659.
- [3] W. A. Herrmann, R. M. Kratzer, J. Blümel, H. B. Friedrich, R. W. Fischer, D. C. Apperley, J. Mink, O. Berkési, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 120, 197.
- [4] a) R. A. Sheldon in *The Chemistry of Functional Groups, Peroxides* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, 1983, S. 161; b) M. G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.* **1993**, 140, 71; c) T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, J. M. Guil, A. Martínez, J. A. Perdigón-Melón, S. Valencia, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 75; d) K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, D. Panyella, R. Noyori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 70, 905; e) R. Neumann, M. Cohen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1738; f) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1638; g) J. Rudolph, K. L. Reddy, J. P. Chiang, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6189.
- [5] R. Hage, J. E. Iburg, J. Kerschner, J. H. Koek, E. Lemmers, R. Martens, U. S. Racherla, S. Russell, T. Swarthoff, M. van Vliet, J. Warnaar, L. van der Wolf, B. Krijnen, *Nature* **1994**, 369, 637.
- [6] a) D. E. De Vos, T. Bein, *Chem. Commun.* **1996**, 917; b) D. E. De Vos, J. L. Meinershagen, T. Bein, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2211; c) Y. V. S. Rao, D. E. De Vos, T. Bein, P. A. Jacobs, *Chem. Commun.* **1997**, 355.
- [7] D. E. De Vos, B. F. Sels, M. Reynaers, Y. V. S. Rao, P. A. Jacobs, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3221.
- [8] Verwandte Katalysen mit Triazacyclonanon-Komplexen: a) J. M. Vincent, A. Rabion, V. K. Yachandra, R. Fish, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2438; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2346; b) C. Bolm, D. Kadereit, M. Valacchi, *Synlett* **1997**, 687; c) J. R. Lindsay Smith, G. B. Shul'pin, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4909.
- [9] a) C. Flassbeck, K. Wieghardt, Z. Anorg. Allg. Chem. **1992**, 608, 60; b) J. H. Koek, S. W. Russell, L. van der Wolf, R. Hage, J. B. Warnaar, A. L. Spek, J. Kerschner, L. DelPizzo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 353; c) W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 227.
- [10] R. Hage, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, 115, 385.
- [11] J. S. Beck, J. S. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson, E. Sheppard, S. McCullen, J. Higgins, J. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- [12] Ein EPR-Signal für das Cu²⁺-Ion bei $g_{\parallel} \approx 2.22$ deutet auf sechs N-Atome (zwei Triazaringe) in der Metall-Koordinationssphäre hin, während weniger N-Atome am Cu²⁺-Ion zu größeren Werten führen. Bei Cu²⁺-versetztem Sil-gp-dmtacn betragen die EPR-Parameter $g_{\parallel} = 2.282$, $A_{\parallel} = 0.015 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\perp} = 2.05$. Zum Vergleich: [Cu(tacn)₂] [$\text{Cu}(\text{CN})_3$]: $g_{\parallel} = 2.229$; [Cu(tacn)Br₂]: $g_{\parallel} = 2.278$. a) R. D. Bereman, M. R. Churchill, P. M. Schrabber, M. E. Winkler, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3122; b) P. Chaudhuri, K. Oder, K. Wieghardt, J. Weiss, J. Reedijk, W. Hinrichs, J. Wood, A. Ozarowski, H. Stratemeyer, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2951.
- [13] Bei einer mit Mn-tmtacn katalysierten Oxidation entstand das Diol von Styrylessigsäure; es wurde jedoch explizit darauf hingewiesen, daß dieses Produkt von der Epoxidhydrolyse stammt: V. C. Quee-Smith, L. DelPizzo, S. H. Jureller, J. L. Kerschner, R. Hage, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6461.
- [14] a) N. A. Milas, J. H. Trepagnier, J. T. Nolan, M. I. Iliopoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4730; b) M. Schröder, *Chem. Rev.* **1980**, 80, 187; c) H. C. Kolb, M. S. Van Nieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2483; d) T. K. M. Shing, V. W. Tai, E. K. W. Tam, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2312.
- [15] a) A. M. Al-Ajlouni, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9243; b) M. A. Pietsch, T. V. Russo, R. B. Murphy, R. L. Martin, A. K. Rappé, *Organometallics* **1998**, 17, 2716; c) H. Tan, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 467.
- [16] a) P. Chaudhuri, K. Oder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1597; b) A. Niemann, U. Bossek, G. Haselhorst, K. Wieghardt, B. Nuber, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 906.
- [17] Wie von einem Gutachter vorgeschlagen wurde, kann die Hypothese durch Zugabe von Oxalat zum heterogenisierten Mn-Katalysator überprüft werden. Dadurch wird die Dihydroxylierung vollständig unterdrückt, während die Epoxidierung noch etwas weiterläuft.

Die *gem*-Diol-Form von (py)₂CO als Ligand in Cobalt(II)-carboxylat-Clustern: ein Cubankomplex und eine neuartige neunkernige Verbindung, in der zwei quadratische Pyramiden mit gemeinsamem Scheitelpunkt vorliegen

Alexandros Tschos, Stavroula Dionyssopoulou, Catherine P. Raptopoulou, Aris Terzis,* Evangelos G. Bakalbassis* und Spyros P. Perlepes*

Seit kurzem stößt man bei der Untersuchung mehrkerniger Komplexe von Metallen in mittleren Oxidationsstufen nicht nur auf neue Metallpolyeder, sondern auch auf interessante physikalische Eigenschaften. So gibt es Polyeisen- und Polymangankomplexe von Nanometergröße und mit High-spin-Grundzuständen, die nur aus einer einzigen magnetischen Domaine bestehen und Hystereseeffekte rein molekularen Ursprungs zeigen können.^[1] Um derartige Phänomene zu verstehen und zu nutzen, bedarf es weiterer vielkerniger Cluster – eine Herausforderung für den Synthesechemiker. Mehrere Forschungsgruppen verfolgen bereits Wege zu solchen Komplexen.^[2]

Die von uns entwickelte Reaktion von Kupfer- und Mangancarboxylaten mit (py)₂CO (Di-2-pyridylketon) liefert unter unvollständigem Ersatz der Carboxylatliganden große mehrkernige Einheiten.^[3, 4] Da die einfach und zweifach deprotonierten Anionen der *gem*-Diol-Form von (py)₂CO und seinen Derivaten verschiedenartig koordinieren können – teilweise liegen zwei unterschiedliche Koordinationsarten innerhalb desselben Komplexes vor –, weisen die Strukturen dieser Komplexe eine große Mannigfaltigkeit auf. Die Hoffnung, daß dieser Weg sich allgemein auf die 3d-Metalle anwenden ließe, erfüllte sich tatsächlich für Cobalt(II). Wir beschreiben hier die Cobalt(II)-Komplexe **1** und **2**, die ungewöhnliche Strukturmerkmale und interessante magnetische Eigenschaften haben.



Der Verlauf der Reaktion zwischen $\text{Co}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und (py)₂CO in MeCN unter Rückfluß ist vom Molverhältnis abhängig: Bei einem Reaktantenverhältnis von 2:1 entsteht

[*] Dr. A. Terzis, A. Tschos, Dr. C. P. Raptopoulou
Institute of Materials Science, NCSR „Demokritos“
GR-15310 Aghia Paraskevi Attikis (Griechenland)
Fax: (+30) 1-651-9430
E-mail: aterzis@ims.ariadne.t.gr

Prof. Dr. E. G. Bakalbassis
Laboratory of Applied Quantum Chemistry

Department of Chemistry
Aristotle University of Thessaloniki
GR-54006 Thessaloniki (Griechenland)
Fax: (+30) 31-997738
E-mail: bakalbas@chem.auth.gr

Prof. Dr. S. P. Perlepes, S. Dionyssopoulou
Department of Chemistry, University of Patras
GR-26500 Patras (Griechenland)
Fax: (+30) 61-997118