

Substituierte N,N-Chelat-Liganden – Anwendungen in der Molybdän-katalysierten Olefin-Epoxidation[☆]

Werner Richard Thiel*, Michaela Angstl und Thomas Priermeier

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching bei München, Germany

Eingegangen am 7. Juni 1994

Key Words: Chelating ligands / Molybdenum complexes / Peroxo complexes / Catalysis / Olefine epoxidation

Substituted N,N-Chelate Ligands – Applications in Molybdenum-Catalyzed Epoxidation of Olefins[☆]

Oxidiperoxomolybdenum complexes **4** of substituted 2-[3(5)-pyrazolyl]pyridines (**2a–g**) were synthesized in order to control the solubility of these complexes in organic solvents. Alkyl side chains (butyl, octyl, octadecyl) increase the solubility of the complexes and enable spectroscopic investigations in solution. Due to the symmetry of the ligands the peroxo com-

plexes **4** appear in two isomeric forms, with the terminal oxo ligand in the *trans* position either to pyridine or to pyrazole. The latter isomer of $(C_5H_4NC_3H_2N_2CH_2COOEt)MoO(O_2)_2$ (**4f**) was characterized by an X-ray structure analysis. The alkyl-substituted peroxo complexes are active catalysts for the epoxidation of olefins with *tert*-butyl hydroperoxide.

Die Donor-/Akzeptoreigenschaften von Liganden bestimmen im wesentlichen die Reaktivität der von ihnen gebildeten Metall-Komplexe. Dieses Wissen führte zu einer stürmischen Entwicklung der Komplexchemie und der Komplexkatalyse, da es durch geeignete Anpassung der Liganden möglich wurde, die Reaktivität von Komplexen gezielt zu optimieren. Chirale Liganden eröffneten enantioselektive Synthesen^[1]. Beschränkt man sich auf diese Kriterien bei der Beurteilung von Liganden, so vernachlässigt man, daß wesentliche physikalisch-chemische Eigenschaften, wie Löslichkeit, Schmelz- und Siedepunkt etc., von Verbindungen von *allen* am Molekülaufbau beteiligten Atomen bestimmt werden.

Die Entwicklung wasserlöslicher Phosphan-Komplexe für katalytische Reaktionen in wäßrigen oder zweiphasigen Systemen zeigt, daß eine Optimierung des Löslichkeitsverhaltens von Liganden sinnvoll ist^[2]. Zahlreiche Komplexverbindungen katalytisch aktiver Elemente sind schwer löslich und wurden deshalb nicht hinsichtlich ihres katalytischen Potentials untersucht. Die Einführung großer, unpolare Alkylgruppen in die Liganden sollte die Löslichkeit dieser Komplexe in organischen Solvenzien verbessern, ein Ansatz, der in der Polymerchemie seit langem verfolgt wird^[3], der aber in der Komplexchemie noch kaum etabliert ist^[4]. In diesem Zusammenhang sind unsere Arbeiten zur katalytischen Epoxidation von Olefinen zu sehen.

Epoxide und die davon abgeleiteten, durch saure oder alkalische Epoxidöffnung erhältlichen *trans*-Dirole sind wichtige Grundchemikalien^[5]. Während Ethylenoxid aus Ethylen und Sauerstoff an Silberkontakten hergestellt wird^[6], erhält man die höheren Epoxide durch stöchiometrische Oxidation von Olefinen mit Persäuren^[7a] oder Übergangsmetall-katalysiert mit Wasserstoffperoxid oder Alkylhydroperoxiden als Oxidationsmittel. Eine umfassende Übersicht

zu diesem Gebiet findet sich in Lit.^[8]. Molybdän-Komplexe des Typs $MoO(O_2)_2 \cdot L_n$ ($n = 1, 2$; $L = H_2O, HMPT, DMF, py$) sind Katalysatoren für diese Reaktion, haben aber den Nachteil, daß die Bedingungen (Reaktionstemperatur, Lösungsmittel, pH-Bereich, Oxidationsmittel) nicht beliebig variiert werden können. Peroxokomplexe mit zweizähligen N-Donor-Liganden $[MoO(O_2)_2 \cdot (L-L)]$ sind stabiler, aber im allgemeinen schlecht löslich. Eine Ausnahme stellen α -Picolinate ($o-C_5H_4N-COO^-Kat^+$) dar, deren Löslichkeit durch Variation des Kations (Kat^+) optimiert werden kann^[9]. Diese anionischen Liganden reduzieren jedoch die Lewis-Acidität des Metallzentrums, die die katalytische Aktivität bezüglich der Olefin-Epoxidation mitbestimmt.

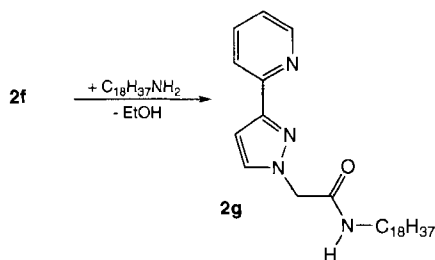
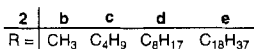
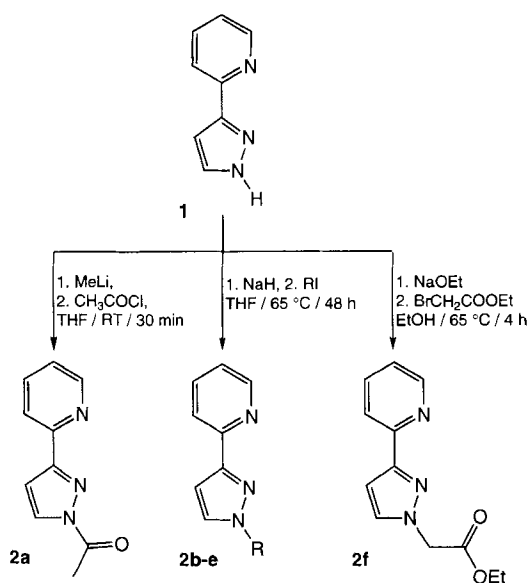
In der vorliegenden Arbeit stellen wir Chelat-Liganden vor, die durch eine Alkylseitenkette eine ausgezeichnete Löslichkeit der davon abgeleiteten Peroxomolybdän-Komplexe in organischen Lösungsmitteln bewirken. Diese Komplexe sind hochreaktive Katalysatoren für die Epoxidation von Olefinen.

Ergebnisse und Diskussion

1. Synthesen, Spektren

Für die Auswahl des Ligandensystems waren folgende Punkte von Bedeutung: zweizähliger N,N-Chelat-Ligand (Komplexstabilität), Stickstoffatome als Bestandteile von aromatischen Ringsystemen (Stabilität gegen Oxidation), eine NH-Funktion (leichte Derivatisierbarkeit). Aus diesen Gründen wurde 2-[3(5)-Pyrazolyl]pyridin (**1**) als Startverbindung gewählt. Es ist leicht aus *o*-Acetylpyridin, N,N-Dimethylformamid-diethylacetal und Hydrazin zugänglich^[10].

Durch Deprotonierung von **1** erhält man die korrespondierende Base, die sich mit Elektrophilen zu den substituierten Derivaten **2a–f** umsetzt.

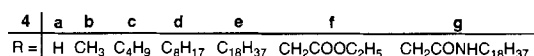
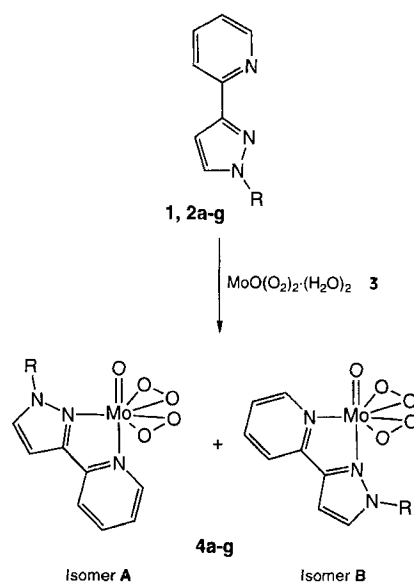


Während das Essigsäurepyrazolid **2a** aus **1**, MeLi und Acetylchlorid erhalten wird, erweist sich die Kombination von NaH und Alkyljodiden in THF als bester Zugang zu den alkylsubstituierten Verbindungen **2b–e**. Andere Deprotonierungs-/Alkylierungsmittel führen zu schlechteren Ausbeuten. Das reaktivere Alkylierungsreagens Bromessigsäure-ethylester reagiert mit **1** bereits in ethanolischer NaOEt-Lösung zu **2f**. Zur Einführung eines langkettigen Substituenten kann **2f** mit Octadecylamin unter Ethanol-Abspaltung zum Carbonsäureamid **2g** umgesetzt werden.

Die Synthese der Peroxo-Komplexe **4a–g** erfolgt in nahezu quantitativen Ausbeuten durch Umsetzung einer wäßrigen MoO(O₂)₂(H₂O)₂-Lösung (**3**)^[11] mit den Liganden **1** und **2a–g** in Methanol.

Einen Sonderfall stellt die Umsetzung von **2a** [R = C(O)CH₃] mit **3** dar: Die labile N–C-Bindung wird unter den Reaktionsbedingungen gespalten, es bildet sich das Hydrolyseprodukt **4a** (R = H).

Aufgrund des unsymmetrischen Chelat-Liganden erhält man die Peroxo-Komplexe **4a–g** immer als Gemisch zweier Isomere: In *trans*-Stellung zum Oxo-Liganden, der in der pentagonal-bipyramidalen Ligand-Sphäre (vgl. Röntgenstruktur) um das siebenfach koordinierte Mo-Atom eine axiale Position einnimmt, können sich sowohl der Pyridin- (Isomer A) als auch der Pyrazolring (Isomer B) befinden. Die Isomere sind spektroskopisch (NMR, IR) unterscheid-



bar, konnten aber nicht rein isoliert werden. Aus den ¹H-NMR-Spektren (s. u.) erkennt man, daß bevorzugt das Isomer mit dem Pyridin-Ring in axialer Position entsteht. Während eine Veränderung der Alkylkettenlänge (**4b–e**) kaum Auswirkungen auf das Isomerenverhältnis zeigt, bewirken die Ester- bzw. Amid-Gruppen in **4f, g** eine Zunahme von Isomer A. Ob dafür sterische und/oder elektronische Gründe ausschlaggebend sind, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Die Kristallstrukturbestimmung von **4f** (Isomer B, s. u.) gelang mit Hilfe eines zufällig ausgewählten Einkristalls. Auf die Strukturbestimmung des anderen Isomers wurde verzichtet.

Die Löslichkeit der Peroxo-Komplexe nimmt, wie erwartet, mit der Länge der Alkylketten zu. Während die Stammverbindung **4a** (R = H) und das Methylderivat **4b** in größeren Mengen nur in DMF löslich sind, bewirkt die Butylgruppe in **4c** bzw. die Ester-Gruppe in **4f** eine gute Löslichkeit der Komplexe in CH₂Cl₂ (ca. 50 mg/ml, 25°C). Die langkettigen Derivate **4d** (Octyl), **4e** (Octadecyl) und **4g** (Octadecylamid) sind in CH₂Cl₂ nahezu unbegrenzt, in CHCl₃ ausgezeichnet löslich (ca. 200–500 mg/ml, 25°C). Auch in Toluol lösen sich **4e** und **4g** sehr gut (ca. 200 mg/ml, 60°C), **4e** ist darüber hinaus in Isooctan löslich (ca. 100 mg/ml, 60°C). Durch einfache Derivatisierung des Liganden erhält man also Komplexe, die sich, bedingt durch ihre gute Löslichkeit, mit den Methoden der Molekülspektroskopie untersuchen lassen.

In den Infrarot-Spektren von **4a–g** zeigen die beiden Isomere je eine Mo=O-Valenzschwingung bei 965–955 cm⁻¹. Die höherfrequente Schwingung läßt sich aufgrund ihrer geringeren Intensität Isomer B zuordnen. Die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **4a–g** zeigen für die Protonen der Ringsysteme in axialer Position eine z. T. ausgeprägte Verschiebung der Resonanzen zu tiefem Feld, während die Signale der Ringprotonen in äquatorialer Position, im Vergleich zu denen des freien Liganden, eher zu hohem

Feld verschoben sind. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Resonanzen, bei denen diese Verschiebung der Signale weniger ausgeprägt ist, erfolgte mit Hilfe eines H,C-COSY-Spektrums. Zwei für Oxo-Liganden an Übergangsmetallen charakteristische Resonanzen im ^{17}O -NMR-Spektrum bei δ ca. 875 (Isomer A) und 861 (Isomer B) können ebenfalls über ihre Intensitäten zugeordnet werden. Die Signale der η^2 -gebundenen Peroxo-Liganden wurden, wie schon bei anderen Peroxo-Komplexen^[12a], nicht gefunden. Nur im Fall der Rhenium-Verbindung $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gelang die Beobachtung der Sauerstoff-Resonanzen dieser Liganden ohne Anreicherung mit ^{17}O ^[12b]. Auch im ^{95}Mo -NMR-Spektrum können beide Isomere identifiziert werden, es finden sich Resonanzen bei δ ca. 505 (Isomer A) und 475 (Isomer B). Die Peroxokomplexe **4a–g** zeigen bis 100°C kein dynamisches Verhalten, d. h. die Isomere A und B sind im Rahmen der NMR-Zeitskala nicht ineinander überführbar, jedoch gelingt die Anreicherung der Verbindungen mit ^{17}O . Rührt man Lösungen der Peroxo-Komplexe in Tetrahydrofuran mit einem Überschuß (ca. 4 Äquiv.) H_2^{17}O (10% ^{17}O) so wird selektiv der Oxo-Ligand angereichert, das Isomerenverhältnis A/B ändert sich nicht. Die UV/Vis-Spektren der Peroxo-Komplexe zeigen, neben den Absorptionen der aromatischen Liganden, eine Bande bei ca. 365 nm, charakteristisch für η^2 -Peroxo-Komplexe^[13].

2. Untersuchungen zur Epoxidation von Cycloocten

Im Rahmen von Katalysatortests zur Epoxidation von Olefinen wurden verschiedene Einflußgrößen dieser Reaktion variiert: Substrat (Olefin), Oxidationsmittel, Lösungsmittel, Temperatur und Katalysator. Cycloocten ist für die Untersuchung der Olefin-Epoxidation besonders geeignet, da die C–C-Doppelbindung elektronenreich und sterisch nicht gehindert ist und Epoxycyclooctan kaum zur Epoxidöffnung neigt. Über die Epoxidation einer Reihe anderer Olefine mit den in dieser Arbeit vorgestellten Katalysatoren wird an anderer Stelle berichtet werden^[14].

Aufgrund von eigenen Voruntersuchungen war bekannt, daß die von uns eingesetzten Peroxomolybdän-Komplexe gegenüber *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) um ein Vielfaches aktiver sind als gegenüber Wasserstoffperoxid. Die besten Katalyseergebnisse werden mit TBHP in aprotischen Lösungsmitteln ohne Donorfunktionalität (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Toluol, Isooctan) erzielt. Eine Erklärung für diese Beobachtungen ergibt sich aus der Lewis-Acidität/-Basizität der an der Katalyse beteiligten Spezies. So berichteten andere Arbeitsgruppen, daß die katalytische Aktivität von Peroxo-Komplexen bezüglich der Olefin-Epoxidation mit der Lewis-Acidität des Metallzentrums einhergeht^[15a]. Lösungsmittel mit Donor-Funktionen (Tetrahydrofuran, Acetonitril, Essigsäure-ethylester, Alkohole, Wasser etc.) erniedrigen die Lewis-Acidität des Katalysators und damit dessen Aktivität^[15b,15c]. Durch die Chelat-Liganden der Verbindungen **4a–g** wird die Lewis-Acidität des Metallzentrums bereits vermindert. Für eine ausreichende Wechselwirkung mit dem Komplex muß das Oxidationsmittel also Lewis-basischer werden. Dies erklärt die hohe Aktivität von TBHP im Vergleich zu H_2O_2 .

Die Auswertung zahlreicher Katalysatortests ergab, wie erwartet, eine Zunahme des Umsatzes mit der Temperatur (Abb. 1).

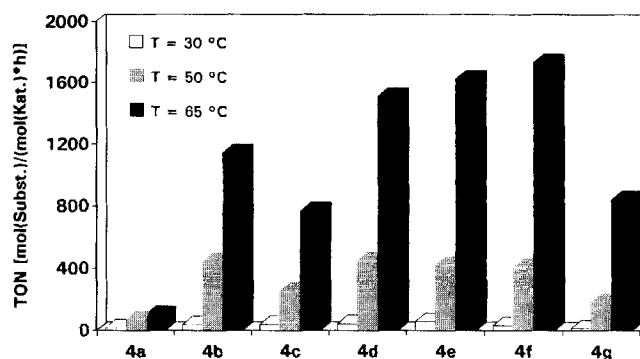


Abb. 1. Epoxidation von Cycloocten: Vergleich der Umsatzzahlen (TON) der Peroxomolybdän-Komplexe **4a–g** bei 30, 50 und 65°C. TON [mol (Olefin)/(mol (Kat.) · h)]; Experimentelle Daten zur Katalyse und exakte Zahlenwerte der TON siehe exp. Teil

Die hohe Aktivität, auch der kurzketzig substituierten Peroxokomplexe, führen wir auf die ausreichende Löslichkeit der geringen Mengen eingesetzter Katalysatoren zurück (ca. 10 mg in 30 ml Lösung). Es bildeten sich, außer mit **4a** ($R = \text{H}$), in allen Fällen klare Lösungen. Über die Ursachen für die etwas geringere Aktivität des Butyl-Derivates **4c** kann zur Zeit nur spekuliert werden. Elektronische Gründe scheiden für die Erklärung aus, da die langkettigen Derivate **4d, e** identische induktive Effekte am Pyrazolring ausüben sollten. Eventuell ist die Beweglichkeit der Butylgruppe größer als die der Octyl- bzw. Octadecyl-Gruppe, so daß die Butylgruppe eine im Zeitmittel größere Abschirmung des Metallzentrums verursacht. Dies würde auch die hohe Aktivität des mit einer relativ starren Ethoxycarbonylmethyl-Gruppe versehenen Derivates **4f** erklären.

Mit den besonders aktiven Komplexen **4d–f** wird bei 65°C nach ca. 3 h, ohne Überschuß des Oxidationsmittels, ein quantitativer Umsatz des Olefins zum Epoxid erreicht.

Die Epoxidöffnung zu *trans*-1,2-Cyclooctandiol wird in keinem Fall beobachtet. Untersuchungen mit anderen Olefinen, die empfindliche Epoxide bilden, bestätigen, daß die Weiterreaktion der Epoxide zu *trans*-1,2-Diolen in den hier vorliegenden aprotischen Katalysesystemen nur in untergeordnetem Maße auftritt.

3. Strukturchemie

Das Isomer B des Peroxo-Komplexes **4f** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Int. Tab.-Nr. 61^[16]) in Form gelber, rechteckiger Stäbchen. Für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wuchsen bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Acetonitril-Lösung. Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung, in Tab. 1 sind ausgewählte intramolekulare Atomabstände und Winkel zusammengefaßt^[17].

Das Zentralatom in **4f** ist von fünf Sauerstoff- und zwei Stickstoffatomen umgeben. Betrachtet man die beiden η^2 -

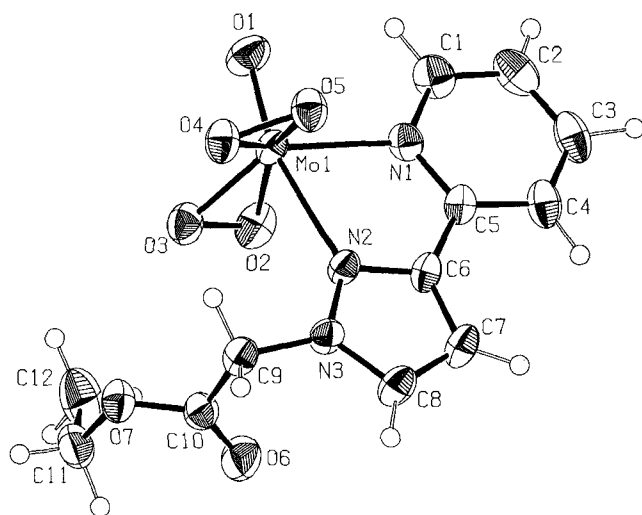


Abb. 2. PLATON-Darstellung^[18] der Kristall- und Molekülstruktur von **4f**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel des Peroxo-Komplexes **4f**

Abstände [pm]			
Mo(1) - O(1)	167.7(2)	Mo(1) - O(3)	190.6(3)
Mo(1) - O(2)	194.3(3)	Mo(1) - O(5)	193.8(2)
Mo(1) - O(4)	191.9(2)	Mo(1) - N(2)	234.7(2)
Mo(1) - N(1)	222.1(3)	O(4) - O(5)	147.0(3)
O(2) - O(3)	146.5(3)		
Winkel [°]			
N(2) - Mo(1) - O(1)	163.6(1)	N(2) - Mo(1) - N(1)	70.8(1)
N(1) - Mo(1) - O(1)	92.8(1)	O(1) - Mo(1) - O(3)	105.3(1)
O(1) - Mo(1) - O(2)	100.8(1)	O(1) - Mo(1) - O(5)	101.3(1)
O(1) - Mo(1) - O(4)	105.1(1)	N(1) - Mo(1) - O(5)	87.2(1)
N(1) - Mo(1) - O(2)	86.3(1)	N(2) - Mo(1) - O(3)	86.2(1)
N(2) - Mo(1) - O(2)	79.0(1)	N(2) - Mo(1) - O(5)	78.3(1)
N(2) - Mo(1) - O(4)	86.4(1)		

gebundenen Peroxo-Gruppen als jeweils einen Liganden, so befindet sich das Mo-Atom in einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre: die Äquatorialpositionen werden von zwei Peroxo-Gruppen und dem Stickstoffatom N1 (Pyridinring) des Chelat-Liganden besetzt, axial koordiniert der Oxo-Ligand *trans*-ständig zum zweiten Stickstoffatom N2 (Pyrazolring). Durch den *trans*-Einfluß von O1 ist der Abstand Mo–N2 [$\text{Mo}-\text{N}_{\text{ax}}$ 234.7(2) pm] im Vergleich zum Abstand Mo–N1 [$\text{Mo}-\text{N}_{\text{äq}}$ 222.1(3) pm] stark aufgeweitet. Die vergleichbaren Werte analoger Peroxo-molybdän-Komplexe für Mo– N_{ax} und Mo– $\text{N}_{\text{äq}}$ betragen 231.2(5) und 219.9(5)^[19a] bzw. 233.6(1) und 220.4(1) pm^[19b]. Ein Winkel von 163.6(1)° zwischen den äquatorialen Liganden O1, N2 und dem Zentralatom Mo beschreibt die Verzerrung der trigonalen Bipyramide [163.4(2) bzw. 163.0(1)° in^[19a,b]. Aus der guten Übereinstimmung der von uns gemessenen mit den aus der Literatur bekannten Strukturdaten, trotz unterschiedlicher Chelat-Liganden, ist zu folgern, daß weniger die sterische Situation am Molybdän als der elektronische Einfluß der Oxo- und Peroxo-Liganden die entscheidenden Einflußgrößen auf die Bindungs-

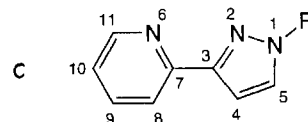
geometrie darstellen. Die Abwinkelung der beiden Peroxo-Gruppen von 103° (Mittelwerte) in allen hier verglichenen Strukturen, hin zum Stickstoff-Liganden und damit entgegen der durch sterische Argumentation gegebenen Richtung, belegt dies deutlich.

Eine intra- oder intermolekulare Wechselwirkung des Ethoxycarbonylmethyl-Substituenten an N3 mit einem der Sauerstoff-Liganden am Molybdän oder mit dem Zentralatom selbst wird im Festkörper nicht beobachtet. Die teilweise Annäherung einzelner Wasserstoffatome an Sauerstoffatome im Kristall ist mit hoher Wahrscheinlichkeit Packungseffekten zuzuschreiben.

Für die Förderung unserer Arbeit danken wir Herrn Prof. Dr. Dr. W. A. Herrmann. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Peroxid-GmbH danken wir für finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. N. Seewald für die Aufnahme eines H,C-COSY-Spektrums.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Liganden erfolgte unter Schutzgas (N_2) und unter Verwendung getrockneter, N_2 -gesättigter Lösungsmittel. $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**3**)^[11] und 2-[3(5)-Pyrazolyl]pyridin (**1**)^[10] wurden nach Literaturvorschriften erhalten. – Die Messung der NMR- (Jeol-JMX-GX 400, Bruker AC 250), der IR- (Perkin-Elmer 1600 Series FTIR), der Massenspektren (GC-MS: Hewlett-Packard Gaschromatograph HP 5890 und massenselektiver Detektor HP 5970, CI: Finnigan MAT 90) und der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Enraf-Nonius CAD4) sowie die Bestimmung der Elementaranalysen (M. Barth) erfolgte im eigenen Institut. Die Numerierung der Liganden zur Zuordnung der NMR-spektroskopischen Daten erfolgte gemäß Formel C.



Die Ansätze zur katalytischen *Epoxidation von Cycloocten* wurden in einem thermostatisierbaren Schlenk-Rohr durchgeführt, die Proben wurden gaschromatographisch (Hewlett-Packard Gaschromatograph HP 5890 Series II, FI-Detektor) analysiert. Als interner Standard wurde Dibutylether verwendet. Für die Bestimmung der Umsatzzahlen (TON) wurden die Umsätze am Anfang der Reaktion herangezogen (großer Überschuß von Olefin und TBHP im Vergleich zum Katalysator).

1) 2-[3(5)-Pyrazolyl]pyridin^[10] (**1**): IR (KBr, cm^{-1}): $\bar{\nu}$ = 3149 vs $[\nu(\text{NH})]$, 3056 s, 3022 s, 2941 s, 2899 s, 1597 s, 1590 s, 1567 m, 1502 s, 1453 m, 1417 s, 1356 s, 1303 w, 1271 m, 1192 m, 1130 m, 1089 w, 1059 m, 1048 m, 1000 s, 992 m, 958 w, 950 m, 878 w, 797 w, 761 vs, 695 w, 616 m. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, 25°C, CDCl_3): δ = 13.13 (br, NH), 8.67 (d, $^3J_{10,11}$ = 4.7 Hz, 11-H), 7.65–7.80 (m, 8,9-H), 7.63 (d, $^3J_{4,5}$ = 1.8 Hz, 5-H), 7.17 (ddd, $^3J_{9,10}$ = 6.4, $^4J_{8,10}$ = 1.5 Hz, 10-H), 6.78 (d, 4-H). – MS (EI), m/z (%): 145 (100) [M^+], 117 (27) [$\text{M}^+ - \text{N}_2$], 90 (58) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+$], 89 (42) [$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}^+$], 78 (35) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$], 66 (19) [$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2^+$], 51 (31) [C_4H_3^+]. – $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3$ (145.2): ber. C 66.19, H 4.86, N 28.95; gef. C 66.20, H 4.82, N 29.32.

2) *Essigsäure*-[3-(2-pyridyl)pyrazolid] (**2a**): 1.04 g (7.14 mmol) **1** werden in 15 ml THF gelöst. Bei Raumtemp. werden nun 4.75 ml einer 1.5 M MeLi-Lösung in Diethylether zugetropft. Dabei beobachtet man Gasentwicklung. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 min weitergerührt und anschließend mit 0.51 ml (0.56 g, 7.14 mmol) Acetylchlorid versetzt. Man gibt 1 g Kieselgel zu und

entfernt das Lösungsmittel i.Vak. Der Rückstand wird mit Chloroform/Diethylether (1:1) an einer kurzen Kieselgel-Säule chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. erhält man 1.11 g (83%) **2a** als blaßbraune gefärbten Feststoff, Schmp. 115°C. – IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3132 w, 3108 w, 2954 m, 2925 m, 2852 w, 1725 vs [$\nu(\text{C=O})$], 1596 w, 1541 w, 1482 m, 1456 m, 1406 m, 1365 s, 1347 s, 1264 vs, 940 s, 819 w, 788 s, 743 w, 714 w, 692 w, 638 m, 624 w. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): δ = 8.65 (d, $^3J_{10,11}$ = 5.1 Hz, 11-H), 8.28 (d, $^3J_{4,5}$ = 2.9 Hz, 5-H), 8.06 (d, $^3J_{8,9}$ = 7.3 Hz, 8-H), 7.75 (dt, $^3J_{9,10}$ = 7.3 Hz, 9-H), 7.27 (ddd, 10-H), 7.08 (d, 4-H), 2.76 (s, CH_3). – MS (EI), m/z (%): 187 (18) [M^+], 145 (100) [$\text{M}^+ - \text{OCCH}_2$], 117 (23) [$\text{M}^+ - \text{OCCH}_2 - \text{N}_2$], 90 (50) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+$], 78 (20) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$], 51 (14) [C_4H_3^+], 43 (29) [OCCH_3^+]. – $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ (187.2): ber. C 64.16, H 4.85, N 22.45, O 8.55; gef. C 63.99, H 5.14, N 22.22, O 8.36.

Synthese der 2-(1-Alkyl-3-pyrazolyl)pyridine 2b–e: 1.45 g (10.0 mmol) **1** werden in 40 ml THF gelöst und mit 0.40 g (10.00 mmol) NaH (60proz. in Mineralöl) deprotoniert. Man läßt 30 min rühren, gibt 10.0 mmol Alkyljodid zu und erhitzt 48 h zum Sieden. Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand zweimal mit je 30 ml Pentan extrahiert. Die Produkte werden in Ausbeuten zwischen 60 und 80% als farblose, niedrig schmelzende Feststoffe oder Öle erhalten. Die Hydrochloride werden durch Einleiten von gasförmigem HCl in etherische Lösungen der Basen erhalten. – IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3090 m, 3050 w, 3010 w, 2950 s, 2925 vs, 2850 s, 1595 s, 1565 m, 1495 m, 1460 s, 1400 m, 1360 m, 1275 w, 1230 s, 1145 w, 1050 m, 990 w, 955 w, 760 s, 620 w. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, 25°C, CDCl_3): δ = 8.57 (dd, $^3J_{10,11}$ = 4.4, $^4J_{9,11}$ = 1.5 Hz, 11-H), 7.85 (d, $^3J_{8,9}$ = 8.1 Hz, 8-H), 7.64 (dt, $^3J_{9,10}$ = 8.1 Hz, 9-H), 7.35 (d, $^3J_{4,5}$ = 2.2 Hz, 5-H), 7.12 (ddd, 10-H), 6.81 (d, 4-H), 3.90 (NCH₃ und NCH₂), 2.5–0.7 (Alkyl-Reste). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.9 MHz, 25°C, CDCl_3): δ = 152.1 (C-7), 150.9 (C-3), 148.9 (C-11), 136.1 (C-9), 130.1 (C-5), 121.7 (C-10), 119.6 (C-8), 103.7 (C-4), 52.1 (NCH₂), 31.4–22.2 (–CH₂–), 13.7 (CH₃).

3) 2-(1-Methyl-3-pyrazolyl)pyridin (**2b**): Farbloser Feststoff. – MS (EI), m/z (%): 159 (100) [M^+], 144 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 131 (20) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{NH}_2$], 116 (22) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{N}_2$], 105 (8) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$], 89 (13) [$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}^+$], 79 (13) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$], 78 (25) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$], 51 (21) [C_4H_3^+]. – $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$ (159.2): ber. C 67.91, H 5.70, N 26.40; gef. C 67.70, H 5.67, N 27.02.

4) 2-(1-Butyl-3-pyrazolyl)pyridin (**2c**): Farbloses Öl. – MS (EI), m/z (%): 201 (100) [M^+], 159 (70) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$], 158 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 145 (23) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$], 131 (14) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{N}$], 78 (31) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$]. – $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ (237.7): ber. C 60.63, H 6.78, N 17.68; gef. C 60.36, H 7.79, N 17.28.

5) 2-(1-Octyl-3-pyrazolyl)pyridin (**2d**): Farbloses Öl. – MS (EI), m/z (%): 257 (22) [M^+], 214 (37) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 200 (39) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 172 (30) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$], 159 (78) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14}$], 158 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}$], 145 (50) [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{16}$], 131 (14) [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}$], 78 (37) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$]. – $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ (293.8): ber. C 65.40, H 8.23, N 14.30; gef. C 64.25, H 8.11, N 13.88.

6) 2-(1-Octadecyl-3-pyrazolyl)pyridin (**2e**): Farbloser, wachsartiger Feststoff. – MS (CI, Isobutan), m/z (%): 440 (5) [$\text{M} + \text{C}_4\text{H}_7^+$], 398 (100) [$\text{M} + \text{H}^+$]. – $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ (433.1): ber. C 71.94, H 10.22, N 9.68; gef. C 71.44, H 10.13, N 9.56.

7) [3-(2-Pyridyl)-1-pyrazolyl]essigsäure-ethylester (**2f**): Zu einer Lösung von 0.23 g (10.0 mmol) Natrium in 40 ml wasserfreiem Ethanol gibt man 1.45 g (10.0 mmol) **1** und 1.84 g (11.0 mmol) Bromessigsäure-ethylester und erhitzt 4 h unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt, der Rückstand in 30 ml verd. HCl

gelöst und die wäßrige Lösung zweimal mit je 30 ml Diethylether gewaschen. Anschließend wird die Lösung mit Na_2CO_3 schwach alkalisch eingestellt und das Produkt mit Diethylether extrahiert. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan/Ethylacetat (2:1) erhält man 1.90 g (82%) **2f** in farblosen, dünnen Nadeln. – IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3032 m, 2984 w, 1737 vs [$\nu(\text{C=O})$], 1598 m, 1496 m, 1460 m, 1398 m, 1374 m, 1247 s, 1224 s [2 $\nu(\text{C-O})$], 1028 w, 998 w, 771 s. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): δ = 8.59 (d, $^3J_{10,11}$ = 4.9 Hz, 11-H), 7.88 (d, $^3J_{8,9}$ = 7.4 Hz, 8-H), 7.62 (dt, $^3J_{9,10}$ = 7.4 Hz, 9-H), 7.49 (d, $^3J_{4,5}$ = 1.8 Hz, 5-H), 7.11 (m, 10-H), 6.92 (d, 4-H), 4.93 (s, NCH₂), 4.16 (q, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.8 Hz, OCH₂CH₃), 1.20 (t, OCH₂CH₃). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, 25°C, CDCl_3): δ = 167.3 (CO), 151.9 (C-7), 151.7 (C-3), 149.0 (C-11), 136.0 (C-9), 131.9 (C-5), 122.0 (C-10), 119.7 (C-8), 104.8 (C-4), 61.2 (NCH₂), 52.9 (OCH₂CH₃), 13.6 (OCH₂CH₃). – MS (EI), m/z (%): 231 (35) [M^+], 159 (23) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$], 158 (100) [$\text{M}^+ - \text{HCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$], 131 (13) [$\text{M}^+ - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$], 104 (10) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+$], 78 (36) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$], 51 (14) [C_4H_3^+]. – $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (231.3): ber. C 62.33, H 5.67, N 18.17; gef. C 62.14, H 5.88, N 18.42.

8) *N*-Octadecyl-2-[3-(2-pyridyl)-1-pyrazolyl]acetamid (**2g**): 1.15 g (5.00 mmol) **2f** und 1.35 (5.00 mmol) Octadecylamin werden i.Vak. 4 h auf 150°C erhitzt. Nach Abkühlen wird die erstarrte Schmelze pulverisiert, dreimal mit je 30 ml heißem *n*-Hexan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausb. 2.18 g (96%) **2g**, farblos, wachsartiger Feststoff. – IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3308 vs [$\nu(\text{NH})$], 3145 w, 3047 w, 2955 s, 2910 vs, 2850 vs, 1657 vs [$\nu(\text{C=O})$], 1593 m, 1548 s, 1498 m, 1470 s, 1403 m, 1362 w, 1344 w, 1259 m, 1237 m, 1192 w, 1146 w, 1053 m, 993 w, 769 vs, 719 m, 694 m, 620 w, 568 m. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, 25°C, CDCl_3): δ = 8.57 (ddd, $^3J_{10,11}$ = 4.9, $^4J_{9,11}$ = 1.8, $^5J_{8,11}$ = 0.9 Hz, 11-H), 7.88 (dt, $^3J_{8,9}$ = 7.9, $^4J_{8,10}$ = 0.9 Hz, 8-H), 7.69 (dt, $^3J_{9,10}$ = 7.7 Hz, 9-H), 7.49 (d, $^3J_{4,5}$ = 2.4 Hz, 5-H), 7.19 (ddd, 10-H), 6.92 (d, 4-H), 6.23 (br, CONH), 4.82 (s, NCH₂), 3.17 (q, $^3J_{\text{H,H}}$ = $^3J_{\text{H,NH}}$ = 6.1 Hz, NHCH₂CH₂), 1.37 (br, NHCH₂CH₂), 1.3–1.1 (m, –CH₂–, 30H), 0.83 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.4 Hz, CH₃). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.9 MHz, 25°C, CDCl_3): δ = 166.7 (CO), 153.4 (C-7), 151.5 (C-3), 149.4 (C-11), 136.5 (C-9), 132.5 (C-5), 122.7 (C-10), 120.0 (C-8), 105.4 (C-4), 55.3 (NCH₂CO), 39.4 (NCH₂CH₂), 31.8–22.5 (16 CH₂), 14.0 (CH₂CH₃). – MS (CI, Isobutan), m/z (%): 455 (100) [$\text{M} + \text{H}^+$], 312 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{22}$], 270 (31) [$\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{28}$], 159 (9) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{N} - \text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2 - \text{CH}_3^+$], 146 (3) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{N} - \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2 + \text{H}^+$]. – $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}$ (454.7): ber. C 73.96, H 10.20, N 12.32; gef. C 73.89, H 10.26, N 12.20.

Synthese der Peroxokomplexe 4a–g: Eine Suspension von 1.00 g (7.00 mmol) MoO_3 in 20 ml 30proz. H_2O_2 wird auf 60°C erwärmt. Im Verlauf von 2 h bildet sich eine gelbe Lösung von $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**3**). Die Lösung wird durch Glaswolle filtriert und mit destilliertem Wasser auf 100 ml verdünnt. Auf diese Weise erhält man eine 0.07 M Lösung von **3**. Zur Synthese der Chelat-Komplexe werden die Liganden in Methanol gelöst und die Lösungen mit der zweifachen molaren Menge **3** versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. filtriert man den zitronengelben Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet i.Vak. Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ.

9) *Oxodiperoxo*[2-(3-pyrazolyl)pyridin]molybdän(VI) (**4a**) wird alternativ auch aus Essigsäure-[3-(2-pyridyl)pyrazolid] (**2a**) und $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**3**) in Form langer Nadeln erhalten. **4a** ist nur in Dimethylformamid löslich. – IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3136, 3125 s [2 $\nu(\text{NH})$ von Isomer **A** und **B**], 2922 m, 1611 m, 1436 m, 1364 w, 950 vs [$\nu(\text{Mo=O})$], 926 m, 875 m, 865 s [2 $\nu(\text{O-O})$], 782 s, 656 w, 588 m. – $\text{C}_8\text{H}_7\text{MoN}_3\text{O}_5$ (321.1): ber. C 29.92, H 2.20, N 13.09; gef. C 29.93, H 2.28, N 13.10.

Allgemeine spektroskopische Daten der alkylsubstituierten Komplexe **4b–e**: IR (KBr, cm^{-1}): 3123 m, 2960–2850 [v(CH)], 1614 s, 1440 s, 964–954 vs [2 v(Mo=O)], 875 s, 864 vs [2 v(O–O)], 788 s, 665 m, 588 m. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C , CD_2Cl_2): Isomer **A**: $\delta = 9.19$ (d, $^3J_{10,11} = 6.1$ Hz, 11-H), 8.24 (t, $^3J_{8,9} = ^3J_{9,10} = 7.9$ Hz, 9-H), 7.98 (d, 8-H), 7.65 (t, 10-H), 7.39 (s, $^3J_{4,5} < 2$ Hz, 5-H), 6.75 (s, 4-H), 4.08 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, NCH_2), 1.7–0.8 (Alkyl-Rest). Isomer **B**: $\delta = 8.14$ (d, $^3J_{10,11} = 4.9$ Hz, 11-H), 8.05 (s, $^3J_{4,5} < 2$ Hz, 5-H), 7.82 (t, $^3J_{8,9} = ^3J_{9,10} = 7.3$ Hz, 9-H), 7.70 (d, 8-H), 7.24 (t, 10-H), 7.05 (s, 4-H), 4.66 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, NCH_2), 2.0–0.8 (Alkyl-Rest). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, 25°C , CDCl_3): Isomer **A**: $\delta = 154.5$ (C-11), 151.2 (C-7), 145.2 (C-3), 143.3 (C-9), 132.7 (C-5), 125.4 (C-10), 123.0 (C-8), 104.5 (C-4), 52.4 (NCH_2), 32.0–22.0 ($-\text{CH}_2-$), 14.0 (CH_3). Isomer **B**: $\delta = 152.6$ (C-3), 151.2 (C-7), 147.0 (C-11), 139.6 (C-9), 138.6 (C-5), 125.2 (C-10), 120.9 (C-8), 105.3 (C-4), 53.2 (NCH_2), 32.0–22.0 ($-\text{CH}_2-$), 14.0 (CH_3). – $^{95}\text{Mo-NMR}$ (26.07 MHz, 25°C , CD_2Cl_2): Isomer **A**: $\delta = 506$. Isomer **B**: $\delta = 476$. – $^{17}\text{O-NMR}$ (54.21 MHz, 25°C , CD_2Cl_2): Isomer **A**: $\delta = 874$ (Mo=O). Isomer **B**: $\delta = 861$ (Mo=O).

10) [2-(1-Methyl-3-pyrazolyl)pyridin]oxodiperoxomolybdän(VI) (**4b**) ist nur in Dimethylformamid löslich. – $\text{C}_9\text{H}_9\text{MoN}_3\text{O}_5$ (335.1): ber. C 32.26, H 2.71, Mo 28.63, N 12.54; gef. C 32.29, H 2.69, Mo 28.60, N 12.29.

11) [2-(1-Butyl-3-pyrazolyl)pyridin]oxodiperoxomolybdän(VI) (**4c**) ist gut in polaren organischen Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , CH_3CN) löslich. – $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{MoN}_3\text{O}_5$ (377.2): ber. C 38.21, H 4.01, Mo 25.43, N 11.14; gef. C 38.51, H 4.11, Mo 25.97, N 11.78.

12) [2-(1-Octyl-3-pyrazolyl)pyridin]oxodiperoxomolybdän(VI) (**4d**) ist gut in polaren bis mittelpolaren (CHCl_3) organischen Lösungsmitteln löslich. – $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{MoN}_3\text{O}_5$ (433.3): ber. C 44.35, H 5.35, N 9.70; gef. C 44.92, H 5.41, N 9.42.

13) [2-(1-Octadecyl-3-pyrazolyl)pyridin]oxodiperoxomolybdän(VI) (**4e**) ist bereits in Toluol bei 50°C löslich. – $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{MoN}_3\text{O}_5$ (573.6): ber. C 54.44, H 7.56, Mo 16.73, N 7.33; gef. C 55.27, H 7.88, Mo 15.55, N 6.73.

14) Oxodiperoxof[3-(2-pyridyl)-1-pyrazolylethylester]molybdän(VI) (**4f**) ist gut in polaren organischen Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , CH_3CN) löslich. – IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3093$ w, 2955 w, 2925 m, 1750 vs [v(C=O)], 1615 m, 1441 s, 1376 m, 1248 m, 1226 s [2 v(C–O)], 1098 m, 1027 m, 955 vs, [v(Mo=O)], 877 sh, 865 vs [2 v(O–O)], 777 s, 666 w, 585 m. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, 25°C , CD_2Cl_2): Isomer **A**: $\delta = 9.27$ (d, $^3J_{10,11} = 5.8$ Hz, 11-H), 8.29 (dt, $^3J_{8,9} = ^3J_{9,10} = 7.8$, $^4J_{9,11} = 1.5$ Hz, 9-H), 8.01 (d, 8-H), 7.72 (m, 10-H), 7.50 (d, $^3J_{4,5} = 2.4$ Hz, 5-H), 6.82 (d, 4-H), 4.95 (s, NCH_2), 4.26 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, OCH_2CH_3), 1.31 (t, OCH_2CH_3). Isomer **B**: $\delta = 8.20$ (d, $^3J_{10,11} = 4.6$ Hz, 11-H), 8.09 (d, $^3J_{4,5} = 2.7$ Hz, 5-H), 7.92 (m, 9-H), 7.76 (d, 8-H), 7.33 (m, 10-H), 7.13 (d, 4-H), 5.49 (s, NCH_2), 4.26 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, OCH_2CH_3), 1.31 (t, OCH_2CH_3). Isomerenverhältnis **A**:**B** ca. 7:1. – $^{95}\text{Mo-NMR}$ (26.07 MHz, 25°C , CD_3CN): Isomer **A**: $\delta = 502$. Isomer **B**: $\delta = 481$. – $^{17}\text{O-NMR}$ (54.21 MHz, 25°C , CD_3CN): Isomer **A**: $\delta = 873$ (Mo=O), 348 (C=O), 158 (C–O). Isomer **B**: $\delta = 850$ (Mo=O), 360 (C=O), 150 (C–O). – $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{MoN}_3\text{O}_7$ (407.20): ber. C 35.40, H 3.22, Mo 23.56, N 10.32; gef. C 35.56, H 3.26, Mo 23.41, N 10.59. – Röntgenstrukturanalyse: Kristallgröße $0.40 \times 0.15 \times 0.15$ mm, Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$ (Nr. 61^[6]), Meßtemp. -80°C , $a = 2548.0(2)$, $b = 1309.2(1)$, $c = 881.2(1)$ pm, $Z = 8$, $V = 2940 \cdot 10^6$ pm³, $d_{\text{ber.}} = 1.840$ g · cm⁻³, $\lambda(\text{Cu-K}\alpha) = 154.18$ pm, $R = 0.037$, $R_w = 0.036$, $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$; $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w |F_o|^2]^{1/2}$.

15) [N-Octadecyl-2-[3-(2-pyridyl)-1-pyrazolyl]acetamid]oxodiperoxomolybdän(VI) (**4g**) ist bereits in Toluol bei 50°C löslich.

– IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3337$ br [v(NH)], 2917 vs, 2851 vs, 1675 s [v(C=O)], 1612 w, 1555 m, 1472 m, 1443 m, 1368 w, 1257 m [v(C–N)], 963 sh, 950 m, [2 v(Mo=O)], 880 sh, 866 m [2 v(O–O)], 779 m. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, 25°C , CDCl_3): Isomer **A**: $\delta = 9.29$ (dd, $^3J_{10,11} = 5.7$, $^4J_{9,11} = 0.8$ Hz, 11-H), 8.26 (dt, $^3J_{8,9} = ^3J_{9,10} = 7.8$ Hz, 9-H), 7.96 (d, 8-H), 7.69 (dt, $^4J_{8,10} = 1.2$ Hz, 10-H), 7.56 (d, $^3J_{4,5} = 2.7$ Hz, 5-H), 6.74 (d, 4-H), 4.72 (s, NCH_2CO), 3.14 (m, OCH_2), 1.75–1.10 (m, $-\text{CH}_2-$), 0.85 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, CH_3). Isomer **B**: $\delta = 8.18$ (br, 11-H), 7.90 (br, 5-H), 7.74 (br, 9-H), 7.66 (br, 8-H), 7.23 (br, 10-H), 7.00 (br, 4-H), 4.83 (s, NCH_2CO), 3.14 (m, OCH_2), 1.75–1.10 (m, $-\text{CH}_2-$), 0.85 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, CH_3). Isomerenverhältnis **A**:**B** ca. 5:1. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.9 MHz, 25°C , CDCl_3): Isomer **A**: $\delta = 164.9$ (C=O), 154.8 (C-11), 150.7 (C-7), 145.5 (C-3), 142.9 (C-9), 133.6 (C-5), 125.4 (C-10), 122.8 (C-8), 105.1 (C-4), 87.2 (NCH_2CO), 55.8 (OCH_2), 40.0–22.6 ($-\text{CH}_2-$), 14.0 (CH_3). Isomer **B**: Signale nicht mehr detektiert. – $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{MoN}_4\text{O}_6$ (630.6): ber. C 53.33, H 7.35, Mo 15.22, N 8.88; gef. C 54.08, H 7.44, Mo 14.77, N 9.04.

16) Katalytische Epoxidation von Cycloocten: In ein thermostatisierbares Schlenk-Rohr (ca. 150 ml) werden 1.00 g (9.07 mmol) Cycloocten und 1.00 g (7.75 mmol) Dibutylether eingewogen und mit 25 ml Lösungsmittel (Chloroform, Toluol) versetzt. Man verschließt das Gefäß mit einem Septum und erwärmt auf die gewünschte Temperatur (30/50/65°C). Anschließend werden 13.0 mg des Katalysators zugegeben und 1.7 ml einer 5.35 M Lösung (9.10 mmol) von *t*BuOOH in CHCl_3 über eine PE-Spritze zugeführt. Die Probennahme (jeweils ca. 0.2 ml) erfolgt ebenfalls über eine Spritze. TON [vgl. Abb. 1, mol (Olefin)/(mol (Kat.) · h)] bei 30/50/65°C: **4a**: 16/67/101, **4b**: 38/443/1142, **4c**: 37/255/769, **4d**: 43/451/1510, **4e**: 59/421/1624, **4f**: 32/414/1734, **4g**: 15/189/845.

* Herrn Prof. Dr. H. Schmidbauer zum 60. Geburtstag gewidmet.
^[1] A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 517–548; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 497–526.
^[2] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588–1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524–1544.
^[3] Übersicht: J. M. Tour, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 190–198.
^[4] A. Muth, A. Asam, G. Huttner, A. Barth, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 305–311.
^[5] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bd. A9, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1987**, S. 531–563.
^[6] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bd. A10, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1987**, S. 117–135.
^[7] *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)* 4. Aufl., Bd. VI/3 (Hrsg.: E. Müller), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1965**, S. 385–397.
^[8] Übersichten: ^[8a] *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant* (Hrsg.: G. Strukul), Kluwer Academic Publishers, Rotterdam, **1992**. – ^[8b] K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431–458. – ^[8c] *Organic Synthesis by Oxidation with Metal Compounds* (Hrsg.: W. J. Mijs, C. H. R. I. de Jonge), Plenum Press, New York, **1986**.
^[9] S. Campestrini, F. Di Furia, P. Rossi, A. Torboli, G. Valle, *J. Mol. Catal.* **1993**, *83*, 95–105.
^[10] H. Brunner, T. Scheck, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 701–709.
^[11] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, J. G. Kuchler, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1953–1961.
^[12] ^[12a] M. Postel, C. Brevard, H. Arzoumanian, J. G. Riess, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4922–4926. – ^[12b] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1209–1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1157–1160.
^[13] A. P. Filippov, G. A. Konishevskaya, V. M. Belousov, S. B. Kripenko, *Zh. Neorg. Khim.* **1977**, *22*, 331–337, *Chem. Abstr.* **1977**, *86*, 111780.
^[14] W. R. Thiel, M. Angstl, N. Hansen, Publikation in Vorbereitung.
^[15] ^[15a] M. J. Filatov, K. V. Shalyaev, E. P. Talsi, *J. Mol. Catal.* **1994**, *87*, L5–L9. – ^[15b] H. Mimoun, I. Seree de Roch, L. Sajus, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 37–50. – ^[15c] G. Amato, A. Arcoria, F. P.

- Ballistreri, G. A. Tomasseli, O. Bortolini, V. Conte, F. Di Furia, G. Modena, G. Valle, *J. Mol. Catal.* **1986**, *37*, 165–175.
- [16] *International Tables of Crystallography*, Bd. I, Kynoch Press, Birmingham, **1974**.
- [17] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58 623, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [18] A. L. Spek, The EUCLID package in *Computational Crystallography*, (Hrsg.: D. Sayre), Clarendon Press, Oxford, **1982**, S. 528.
- [19] [19a] E. O. Schlemper, G. N. Schrautzer, *Polyhedron* **1984**, *3*, 377–380. – [19b] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, J. G. Kuchler, J. Behm, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1963–1970. [219/94]