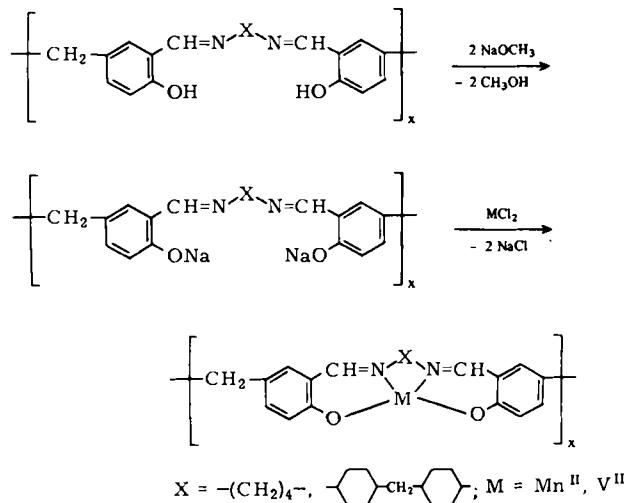


Reversible O₂-Anlagerung an polymere Schiffbase-Komplexe von V^{II} und Mn^{II} sowie deren Verwendung als Oxidationskatalysatoren

Von Wolfgang Sawodny*, Reinhard Grünes und
Helmut Reitzle

Bei Untersuchungen polymerer Schiffbase-Komplexe^[1-3] haben wir solche Verbindungen nun auch mit V^{II} und Mn^{II} als Zentralion erhalten. Auf einem neuen Weg über das Na-Salz verläuft die Komplexierungsreaktion glatter und vollständiger (Schema 1).



Schema 1.

Die nach Schema 1 synthetisierten V^{II}- und Mn^{II}-Komplexe nehmen bei Raumtemperatur pro mol Komplex 0.4-0.5 mol O₂ auf (gravimetrisch bestimmt). Die vorher hohen magnetischen Momente (ca. 5.5 μ_B beim Mn^{II}- und 4.5 μ_B beim V^{II}-Komplex) werden durch die O₂-Aufnahme vermindert. Nach diesen Befunden wird O₂ vermutlich als Peroxo-Brücke zwischen zwei Metall-Ionen eingebaut. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß die gleichen oxidierten Komplexe auch durch direkte Umsetzung der M^{II}-Komplexe mit H₂O₂ entstehen.

O₂ wird reversibel aufgenommen, was insbesondere für die V^{II}-Komplexe erstaunlich ist. So kann man nicht nur durch Reduktion mit N₂H₄·H₂O in CH₃OH die ursprünglichen M^{II}-Komplexe zurückerhalten, auch im Hochvakuum wird O₂ oberhalb 200 °C freigesetzt. Dies legt den Schluß nahe, diese Komplexe könnten gute Katalysatoren für Oxidationsreaktionen sein. Erste Untersuchungen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen haben gezeigt, daß die polymeren V^{II}- und Mn^{II}-Schiffbase-Komplexe den besten bisher bekannten Metallkomplex-Oxidationskatalysatoren (Co^{II}-salen-, Fe^{II}-Porphyrin-Komplexe) durchaus ebenbürtig, wenn nicht gar überlegen sind^[7].

Bei der Oxidation von Cumol - Zugabe von Cumolhydroperoxid als Starter ist hierbei nicht nötig - werden im gesamten Temperaturbereich nur Spuren des primär gebildeten Hydroperoxids^[8] gefunden, ein Beweis dafür, daß dessen Zerfall durch die Komplexe ebenfalls katalysiert wird. Allgemein sind die Mn^{II}- wirksamer als die V^{II}-Komplexe. Mit steigender Temperatur tritt zunehmende Oxidation ein, wobei neben 2-Phenyl-2-propanol immer mehr

Tabelle 3. Cumol-Oxidation mit Mn^{II}-Komplex (X = -(CH₂)₄-) als Katalysator; Konzentration 10⁻³ mol/mol Cumol. Reaktionszeit: 15 h (bei 30 °C; 65 h). Die Differenz zu 100% sind außer geringen Mengen (< 1%) Methylstyrol unidentifizierte Produkte.

T [°C]	Cumol I [%]	2-Phenyl-2-propanol II [%]	Acetophenon III [%]	III : II
30	61.9	30.4	2.9	0.09
70	64.1	22.9	7.4	0.32
95	18.2	44	36.7	0.83
105	43.0	27.4	26.7	0.97
120	42.5	24.5	26.6	1.08
150	68.3	7.8	14.3	1.83

Acetophenon entsteht (Tabelle 3); in Spuren wird auch Methylstyrol gebildet. Die günstigste Temperatur liegt bei ca. 100 °C. Bei höheren Temperaturen wird Cumol bereits ohne Katalysator durch O₂ oxidiert. Ein Zusatz von polymeren Schiffbase-Metallkomplexen wirkt dann sogar hemmend auf diese Oxidation.

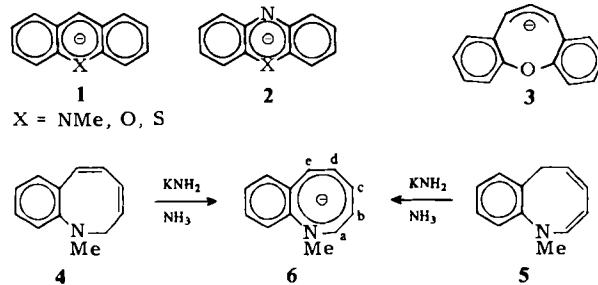
Eingegangen am 23. April,
in veränderter Fassung am 19. Juli 1982 [Z 18]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1662-1669

- [1] W. Sawodny, M. Riederer, *Angew. Chem.* 89 (1977) 897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 859.
[2] M. Riederer, E. Urban, W. Sawodny, *Angew. Chem.* 89 (1977) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 860.
[3] W. Sawodny, M. Riederer, E. Urban, *Inorg. Chim. Acta* 29 (1978) 63.
[7] R. Zinburg, Dissertation, Universität Ulm 1981.
[8] Y. Jurus, W. Storck, G. Manecke, *Makromol. Chem.* 176 (1975) 3185.

Erzeugung und NMR-Nachweis der Anionen N-Methyl-1-benzazocinid, 1-Benzazocindiid und Dibenz[b,g]azocindiid; eine Familie aromatischer π-Überschußverbindungen**

Von A. G. Anastassiou*, H. S. Kasmal und D. Hauger

Wir haben bereits berichtet, daß sich die heterocyclischen, potentiell antiaromatischen „4n“-Anionen vom Typ 1^[1a,d] und 2^[1c] mit π-Überschuß überraschenderweise als stark paratrop mit weitgehend delokalizierter Ladung und das „4n + 2“-Gegenstück 3^[1b] als atrop mit weitgehend lokalisierte Ladung erwiesen haben. Um zu prüfen, ob das Verhalten von 3 möglicherweise von seiner Nichtplanarität herrührt, untersuchten wir das verwandte Monobenzo-Anion 6, das sich aus 4^[2] oder 5^[2] mit KNH₂ in flüssigem NH₃ bei ca. -30 °C erzeugen ließ.

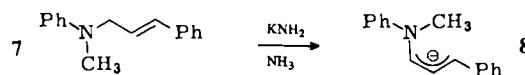


[*] Prof. Dr. A. G. Anastassiou, Dr. H. S. Kasmal, D. Hauger
Department of Chemistry, Syracuse University
Syracuse, NY 13210 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt.

[*] Prof. Dr. W. Sawodny, R. Grünes, H. Reitzle
Abteilung für Anorganische Chemie der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

Die ^1H -NMR-Kopplungskonstanten (Fig. 1a) sind so groß und einander so ähnlich, wie dies normalerweise bei planaren oder fast planaren Ringen mit weitgehend delokalisiertem π -Elektronensystem der Fall ist. Außerdem lässt sich die Diatropie auch aus dem Vergleich der Schlüssel-Dubletts von **6** ($\delta=5.00$ und 5.62) mit denen des Modell-Anions **8** (3.92 und 4.46) ableiten. Ein zusätzlicher



Hinweis auf die erhöhte π -Beweglichkeit des Elektronenpaares am Heteroatom in **6** sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der CH_3 -Gruppen von **6** ($\delta=3.55$ bzw. 46.59) und **8** (3.15 bzw. 38.14).

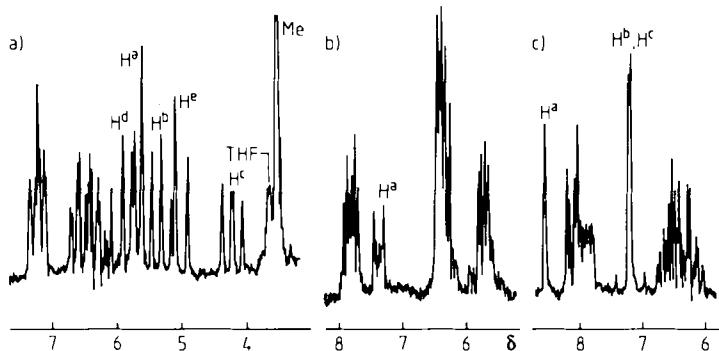
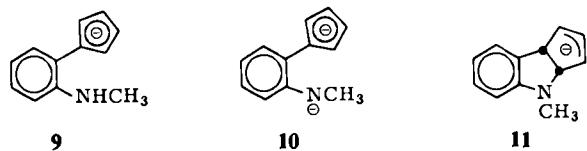


Fig. 1. 60 MHz ^1H -NMR-Spektren der Kaliumsalze von a) **6**, b) **13** und c) **15** in flüssigem NH_3 bei ca. 34 °C mit THF als internem Standard. Kopplungskonstanten von **6**: $J_{\text{a},\text{b}}=J_{\text{b},\text{c}}=8.5$; $J_{\text{c},\text{d}}=10.5$, $J_{\text{d},\text{e}}=11.0$ Hz.

Trotz des diatropen Charakters lagert sich **6** beim Erwärmen (34.9 °C; $t_{1/2} \approx 522$ min) in eine Mischung von Monoanion **9** und Dianion **10** um [$\delta(^{13}\text{C})=17.88$ bzw. 39.10 (CH_3)]; als Zwischenstufe diskutieren wir **11**^[3].

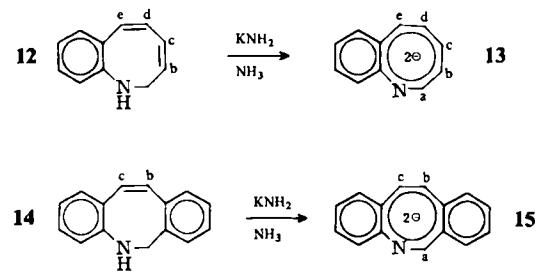


Weiterhin haben wir die Dianionen **13** und **15** aus **12** bzw. **14** in flüssigem NH_3 mit KNH_2 im Überschuss bei ca. -35 °C erzeugt. **12** und **14** wurden durch Reduktion der Lactame mit LiAlH_4 hergestellt^[2]. Aus den ^1H -NMR-Spektren von **13** und **15** (Fig. 1b bzw. 1c) geht ein beträchtlicher Anteil an diatropen π -Beweglichkeit hervor; besonders schlüssig sind 1. das Singulett von H^{a} in **15** bei tiefem Feld ($\delta=8.35$) und 2. die Tieffeldlage ($\delta=7.4$) und relativ große Kopplungskonstante (9.5 Hz) des H^{a} -Dubletts von **13**; außerdem deuten die ^{13}C -NMR-Daten auf die Planarität des achtgliedrigen Ringes – die Voraussetzung für π -Beweglichkeit. Speziell sind die Kopplungskonstanten des relativ spannungsfreien, aber stark unebenen achtgliedrigen Ringes in **12** und **14** signifikant größer als in den Dianionen **13** und **15** (Tabelle 1). Und da unterdurchschnittliche C—H-Kopplungskonstanten bei mittelgroßen π -Peripherien normalerweise eine Einebnung der Moleküle anzeigen^[1b,4], interpretieren wir die Daten in Tabelle 1 so, daß die Bildung der „ $4n+2$ “-Dianionen von beträchtlicher Einebnung begleitet ist. Die kräftige Hochfeldverschiebung (14–30 ppm) der Signale von C^{b} bis C^{e} in **13** und von C^{b} und C^{c} in **15** gegenüber denen von **12** bzw. **14** ist eben-

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Daten von C^{b} bis C^{e} in **12** und **13** sowie von C^{b} und C^{c} in **14** und **15** in flüssigem NH_3 bei ca. 34 °C, [D_6]-Tetrahydrofuran als interner Standard. Die δ -Werte (bezogen auf TMS) wurden nicht zugeordnet.

	12	13	14	15
δ	118.30 120.49 126.09 128.57	87.43 91.14 93.71 101.63	116.70 118.15	97.46 102.80
$J_{\text{C}-\text{H}}$ [Hz]	162 157 ≈ 165 158	146 142 141 140	164 154	140 147

falls mit einer starken Delokalisierung der Ladung in den Dianionen konsistent.



Die Monoanionen **9** und **10** sowie das Dianion **13** ergaben nach Umsetzung mit Wasser und Hydrierung die erwarteten Produkte; **15** wurde in **14** umgewandelt.

Eingegangen am 10. und 21. April 1981 [Z 191]

- [1] a) A. G. Anastassiou, H. S. Kasmal, *Angew. Chem.* 92 (1980) 53; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 43; b) *ibid.* 92 (1980) 402 bzw. 19 (1980) 393; c) A. G. Anastassiou, H. S. Kasmal, M. R. Saadeh, *ibid.* 93 (1981) 111 bzw. 20 (1981) 115; d) *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3743.
[2] R. M. Coates, E. F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4016.
[3] Die Umwandlung von **6** und **10** war zwar bisher nicht bekannt, doch wurde die größere kinetische Acidität von **4** und **5** – verglichen mit derjenigen von Modellverbindungen – „einem kleinen Anteil an aromatischer Stabilisierung im entstehenden 10π -Anion“, d. h. **6**, zugeschrieben [2].
[4] A. G. Anastassiou, E. Reichmanis, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8366.

„ γ -PW₁₂O₄₀³⁻“, ein Heteropolyanion mit Clathratcharakter

Von Joachim Fuchs*, Axel Thiele und Rosemarie Palm

Von den zahlreichen Heteropolyanionen der Zusammensetzung $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{\text{2-}}$ ($\text{M}=\text{Mo, W}; \text{X}=\text{P, Si, B etc.}$) hat der überwiegende Teil die sogenannte Keggin-Struktur (α -Typ)^[1]: Vier aus MO_6 -Oktaedern aufgebaute M_3O_{13} -Gruppen umgeben tetraedrisch das Heteroatom X (Fig. 1a). Bekannt ist auch ein isomerer β -Typ, in dem eine der M_3O_{13} -Gruppen um 60° gedreht ist^[2]. Bei Strukturuntersuchungen an Tetraalkylammonium-wolframophosphaten haben wir ein neues Anion mit zentrosymmetrischen Wolframpoositionen entdeckt, für das wir die Bezeichnung γ -Typ vorschlagen.

[*] Prof. Dr. J. Fuchs, Dr. A. Thiele, R. Palm
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

[**] Anmerkung bei der Korrektur: Das isotope γ -Wolframoarsenat, $[(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_4\text{AsW}_{12}\text{O}_{40}$, wurde ebenfalls hergestellt: H. Neubert, J. Fuchs, unveröffentlicht.