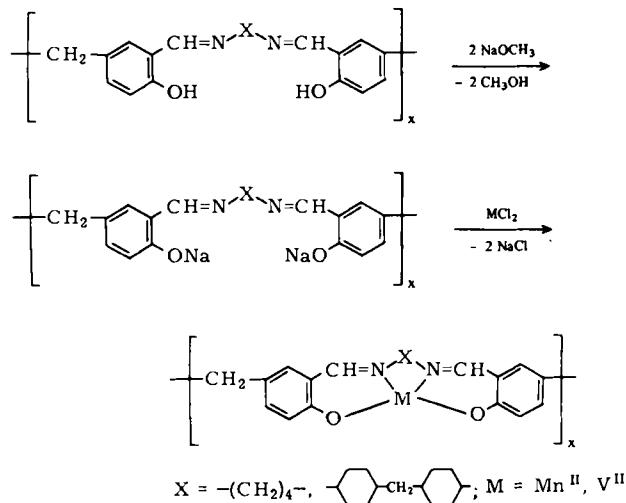


Reversible O₂-Anlagerung an polymere Schiffbase-Komplexe von V^{II} und Mn^{II} sowie deren Verwendung als Oxidationskatalysatoren

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.

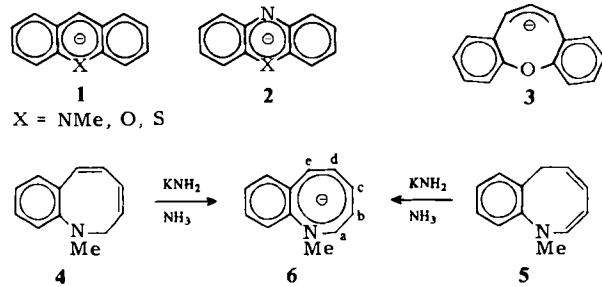
Eingegangen am 23. April,
in veränderter Fassung am 19. Juli 1982 [Z 18]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1662-1669

- [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 Monobenzol-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