

Die ersten olefinsubstituierten Molybdänperoxo-Komplexe: Hinweise auf einen neuen Mechanismus der molybdänkatalysierten Epoxidierung von Olefinen**

Werner R. Thiel* und Thomas Priermeier

Professor Henri Brunner zum 60. Geburtstag gewidmet

Molybdänperoxo-Komplexe vom Typ (L-L)MoO(O₂)₂ (L-L = Chelat-Ligand) mit siebenfacher Koordination werden als Katalysatoren zur Epoxidierung von Olefinen eingesetzt^[2]. Ob die Komplexe bei dieser technisch wichtigen Reaktion als eigentlich katalytisch aktive Spezies oder als eine Katalysatorvorstufe fungieren, ist eines der zentralen Probleme des immer noch kontrovers diskutierten Reaktionsmechanismus^[3]. Damit verbunden sind Fragen nach der Herkunft des übertragenen Sauerstoffatoms, der Regenerierung des Katalysators sowie des Einflusses von Solvens und Oxidationsmittel auf die Geschwindigkeit der Reaktion.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit dem Design von Liganden zur Anpassung bekannter Katalysatoren an neue Lösungsmittelsysteme. Durch Substitution von 2-(Pyrazol-3-yl)pyridin **1** mit langkettigen Alkylgruppen gelang es uns, die Löslichkeit der in sämtlichen Lösungsmitteln schwerlöslichen Molybdänperoxo-Komplexe (L-L)MoO(O₂)₂ drastisch zu erhöhen, so daß wir Olefine in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel epoxidieren konnten^[1, 4]. Daneben ermöglichen die löslichen Komplexe nun spektroskopische Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus. Ein Hinweis, daß siebenfach koordinierte Molybdänperoxo-Komplexe Olefine nicht in stöchiometrischen Reaktionen epoxidieren sollten^[5], führte uns zur Synthese olefinsubstituierter Derivate von **1**.

Die Synthese der Liganden **3** gelingt durch nucleophile Substitution der Bromolefine **2** mit **1**. Im Fall von Allylbromid **2a** bzw. 4-Brombut-1-en **2b** erhält man 2-(1-Allyl-pyrazol-3-yl)pyridin **3a** bzw. 2-(1-But-3-enylpyrazol-3-yl)pyridin **3b** in nahezu quantitativer Ausbeute. Durch Umsetzung einer methanolischen Lösung der Liganden mit einer Lösung von Molybdänsäure in 30proz. H₂O₂ bilden sich die Chelat-Komplexe **4a** und **4b** (Schema 1).

Bedingt durch die kurzketigen Substituenten sind **4a** und **4b** jedoch in organischen Lösungsmitteln nur schlecht löslich und somit für detaillierte spektroskopische Untersuchungen nicht geeignet. Allerdings gelang es, einen Einkristall von **4a** zu erhalten (vgl. Abb. 1). Zur Erhöhung der Löslichkeit des Molybdän-

peroxo-Komplexes **4** wählten wir nun keinen langkettigen Substituenten, sondern eine Methylcyclooctenyl-Einheit, da sich Cycloocten als Standardsubstrat zur Untersuchung der Olefin-epoxidierung erwiesen hat (hohe Reaktivität, geringe Neigung zur Epoxidöffnung). Die allylische Vorstufe 1-(Brommethyl)-cyclooct-1-en **2c** erhält man in einer fünfstufigen Synthese ausgehend von Cycloocten^[6]. Die Synthese des Chelat-Liganden 2-[1-(Cyclooct-1-enylmethyl)-3-pyrazolyl]pyridin **3c** und des Komplexes **4c** verläuft analog zu **3a**, **4a**, **b** (Schema 1).

Die Komplexe **4** liegen als Gemisch von zwei Isomeren vor: Während der Oxo-Ligand in der pentagonal-bipyramidalen Ligand-Sphäre des siebenfach koordinierten Mo-Atoms eine der beiden axialen Positionen einnimmt, wird die andere axiale Position entweder durch den Pyridin- oder den Pyrazolring der Liganden besetzt^[4]. Die Einkristallstrukturbestimmung^[7] eines willkürlich ausgewählten Kristalls von **4a** zeigt das Isomer mit dem Pyrazolring in axialer Position (Abb. 1). Wie bei allen anderen bisher bekannten Molekülstrukturen dieses Typs^[4, 8] ist der Abstand Mo-N2 (Mo-N_{ax}: 239.1(2) pm) deutlich länger als der Abstand Mo-N1 (Mo-N_{eq}: 222.1(2) pm), was auf den *trans*-Einfluß von O1 zurückzuführen ist. Auch der Winkel N2-Mo-O1 entspricht mit 162.72(7)° den bei anderen Strukturen gefundenen Werten. Eine intra- oder intermolekulare Wechselwirkung der olefinischen Seitenkette an N3 mit einem der Sauerstoff-Liganden am Molybdän oder mit dem Zentralatom selbst wird im Festkörper nicht beobachtet.

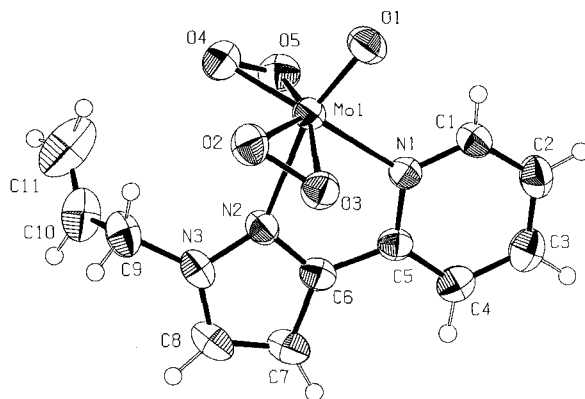
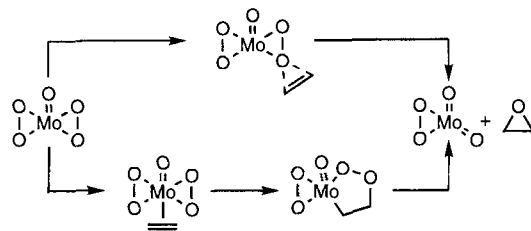
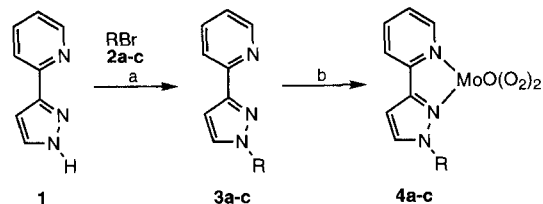


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a** im Kristall [7]. Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [°]: Mo-O1 167.2(1), Mo-O2 192.4(1), Mo-O3 196.3(1), Mo-O4 191.8(2), Mo-O5 194.5(1), Mo-N1 222.1(2), Mo-N2 239.1(2), O2-O3 146.8(2), O4-O5 146.9(2); N1-Mo-O1 92.37(7), N2-Mo-O1 162.72(7), N2-Mo-N1 70.49(6).

Die Komplexe **4a-c** sind sowohl im Festkörper als auch in Lösung stabil. Das bedeutet: Die Übertragung (intra- oder intermolekular) eines Sauerstoffatoms von einem Peroxo-Liganden auf die CC-Doppelbindung findet bei diesem Komplextyp nicht statt oder sie ist sehr langsam; dieser Schritt ist jedoch zentraler Bestandteil der in der Literatur diskutierten Reaktionsmechanismen der Olefinepoxidierung (Schema 2)^[3].



Schema 2. Bisher akzeptierte Mechanismen der Mo-katalysierten Epoxidierung von Olefinen [3].



Schema 1. a) THF, NaH, **2a-c**, 12 h, RT (**3a**: 87%, **3b**: 85%, **3c**: 55%); b) **3a-c** in MeOH, H₂MoO₄ in H₂O₂, (**4a**: 95%, **4b**: 95%, **4c**: 87%); a: R = CH₂-CH=CH₂, b: R = CH₂-CH₂-CH=CH₂, c: R = Cyclooct-1-enylmethyl.

[*] Dr. W. R. Thiel, Dipl.-Chem. T. Priermeier
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3473
E-mail: thiel@azaphod.anorg.chemie.tu-muenchen.de

[**] Metallkatalysierte Oxidationen, 3. Mitteilung. Wir danken Professor W. A. Herrmann und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Peroxidchemie“) für die Förderung unserer Arbeit. – 2. Mitteilung: [1].

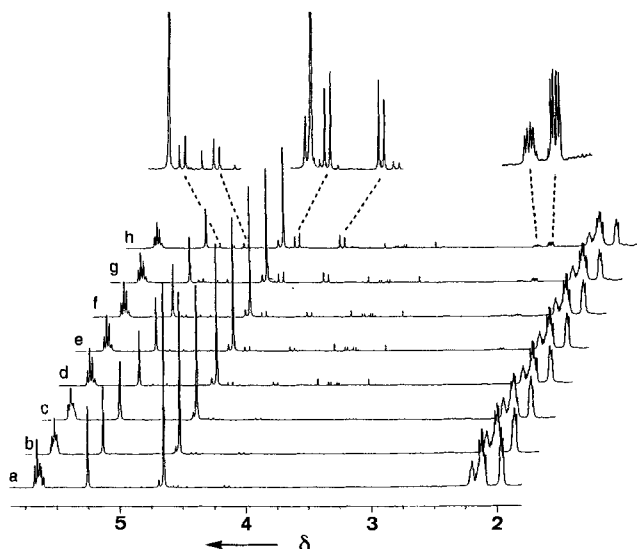


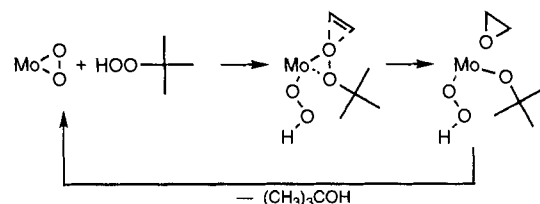
Abb. 2. Reaktion von **4c** mit *t*BuOOH (NMR-Versuch): a) **4c** in CDCl_3 , b) nach 15 min, c) nach 1 h, d) nach Zugabe von 4.3 Äquiv. *t*BuOOH, e) 30 min nach Zugabe, f) 1 h nach Zugabe, g) 2 h nach Zugabe, h) 3 h nach Zugabe; die Signale der aromatischen Protonen sowie eines Teils der Cyclooctenylprotonen wurden nicht abgebildet.

Wie NMR-Untersuchungen mit der gut löslichen Verbindung **4c** zeigen, wird der Cyclooctenylring erst in Anwesenheit von *tert*-Butylhydroperoxid epoxidiert (Abb. 2).

Der Fortschritt der Reaktion ist an der Zunahme von sechs neuen Signalen im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen. Während das Spektrum der Ausgangsverbindung (zwei Isomere) jeweils zwei Signale für die N-CH_2 -Gruppe ($\delta = 5.24$ und 4.63 , $2 \times s$) und das olefinische Proton des Cyclooctenyl-Rings ($\delta = 5.64$ und 5.63 , $2 \times t$, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz) aufweist, zeigt das epoxidierte Produkt (ebenfalls zwei Isomere) ein komplexeres Spektrum für diese Protonen. Durch die Epoxidierung werden zwei neue Chiralitätszentren in das Molekül eingeführt. Die Protonen der N-CH_2 -Gruppen sind demnach nicht mehr äquivalent; es treten für jedes Isomer zwei Dubletts auf ($\delta = 5.15$, 4.92 , $^2J_{\text{HH}} = 15.3$ Hz; $\delta = 4.52$, 4.16 , $^2J_{\text{HH}} = 14.9$ Hz). Ebenso spalten die Signale für die Protonen am epoxidischen C-Atom in Doppeldubletts auf, da die Protonen der benachbarten CH_2 -Gruppe nicht mehr äquivalent sind ($\delta = 2.61$, $^3J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz; $\delta = 2.50$, $^3J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz).

Diese Beobachtungen passen zu katalytischen Epoxidierungen mit alkylsubstituierten Molybdänperoxo-Komplexen und *tert*-Butylhydroperoxid als Oxidationsmittel^[4]: In Abwesenheit des Reagens findet keine Reaktion statt, bei Zugabe wird das Olefin rasch umgesetzt. Man findet innerhalb der Meßmöglichkeiten keine Zersetzung des Katalysators. Aus diesen Untersuchungen läßt sich ableiten, daß das bei der Epoxidierung auf das Olefin übertragene Sauerstoffatom – bei den hier untersuchten Komplexen – nicht von einem Peroxo-Liganden, sondern von *tert*-Butylhydroperoxid stammt. Somit aktivieren diese Molybdänperoxo-Komplexe das Oxidationsmittel. Diese Aktivierung könnte analog dem postulierten Reaktionsmechanismus der Epoxidierung von Allylalkoholen mit Titanalkoholaten (Sharpless-Epoxidierung) ablaufen (Schema 3)^[9a], was zugleich die Regenerierung des Katalysators auf einfache Weise erklärt.

Sharpless et al. schlugen diesen Schritt auch für molybdänkatalysierte Epoxidierungen vor^[9b], verifizierten ihn jedoch nicht weiter. Die η^2 -Koordination von Hydroperoxiden an Lewis-acide Zentren ist an Vanadium-Komplexen strukturell belegt^[10]. Der sich daraus ergebende oxenoide Charakter des Hy-



Schema 3. Mechanismus der Mo-katalysierten Epoxidierung von Olefinen (formuliert analog dem postulierten Mechanismus der Ti-katalysierten Epoxidierung von Allylalkoholen; vgl. Lit. [9]).

droperoxids wurde an Modellsystemen berechnet^[11]. Die damit einhergehende Aktivierung des Hydroperoxids hinsichtlich einer Reaktion mit Nucleophilen ist präparativ durch die Umsetzung von $\text{Li}(\eta^2\text{-OOR})$ mit Organolithium-, -magnesium- und -kupferverbindungen nachgewiesen^[11a].

Durch die Synthese olefinsubstituierter Molybdänperoxo-Komplexe gelang es uns, erste Hinweise auf einen neuen Mechanismus der Olefinepoxidierung an Peroxo-Komplexen zu erhalten. Weitere Untersuchungen, speziell zum Einfluß der Liganden auf Aktivität und Selektivität der Katalysatoren, sind geplant. Darüber hinaus sollten sich die hier vorgestellten Liganden für die Synthese polymerfixierter Katalysatorsysteme eignen.

Eingegangen am 1. März,
veränderte Fassung am 3. Mai 1995 [Z 7752]

Stichworte: Katalyse · Molybdänverbindungen · Olefinepoxidierung

- [1] W. R. Thiel, M. Angstl, N. Hansen, *J. Mol. Catal.* **1995**, im Druck.
- [2] a) *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant* (Hrsg.: G. Strukul), Kluwer, Rotterdam, **1992**; b) K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 431; c) *Organic Synthesis by Oxidation with Metal Compounds* (Hrsg.: W. J. Mijs, C. H. R. I. de Jonge), Plenum, New York, **1986**; d) S. Campestrini, F. Di Furia, P. Rossi, A. Torboli, G. Valle, *J. Mol. Catal.* **1993**, 83, 95.
- [3] a) K. B. Sharpless, J. M. Townsend, D. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 295; b) H. Mimoun, I. Sere de Roch, L. Sajus, *Tetrahedron* **1970**, 26, 37; c) H. Arakawa, Y. Moro-Oka, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 2958; d) P. Chaumette, H. Mimoun, L. Saussine, J. Fischer, H. Mitschler, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 291; e) K. Purcell, *ibid.* **1983**, 252, 181; f) K. A. Jørgensen, R. Hoffmann, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1986**, 40, 411; g) V. Schurig, K. Hintzer, U. Leyrer, C. Mark, P. Pitchen, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 370, 81.
- [4] W. R. Thiel, M. Angstl, T. Priermeier, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2373.
- [5] M. J. Filatov, K. V. Shalyaev, E. P. Talsi, *J. Mol. Catal.* **1994**, 87, L5.
- [6] L. Pagès, A. Llebaria, F. Camps, E. Molins, C. Miravittles, J. Motetó, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10449.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **4a** (aus CH_2Cl_2 kristallisiert): Mo_x , $\lambda = 0.71073$ Å, ω -Scan, Lösung: Patterson-Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung mit CRYSTALS, alle Wasserstoffatome gefunden und frei verfeinert, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{MoN}_3\text{O}_5$, $M = 361.2$ g mol $^{-1}$, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1310.5(2)$, $b = 1202.4(1)$, $c = 846.7(2)$ pm, $\beta = 103.79(1)^\circ$, $V = 1296 \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.851$ g cm $^{-3}$, $\mu = 10.1$ cm $^{-1}$, Meßtemperatur: $+23^\circ\text{C}$, 5231 gemessene Reflexe, 2112 unabhängige Reflexe zur Verfeinerung verwendet ($I > 0$), 225 verfeinerte Parameter, $R = 0.021$, $R_w = 0.020$, Restelektronendichte 0.57 und -0.28 e Å $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdorfen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58989 angefordert werden.
- [8] a) E. O. Schlemper, G. N. Schrauzer, L. A. Hughes, *Polyhedron* **1984**, 3, 377; b) W. A. Herrmann, W. R. Thiel, J. G. Kuchler, J. Behm, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1963.
- [9] a) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5976; b) A. O. Chong, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1587.
- [10] a) H. Mimoun, P. Chaumette, M. Mignard, L. Saussine, J. Fischer, R. Weiss, *New J. Chem.* **1983**, 7, 467; b) H. Szentivanyi, R. Stomberg, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1984**, 38, 101.
- [11] a) G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1161; b) R. D. Bach, M.-D. Su, J. L. Andrés, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8763.