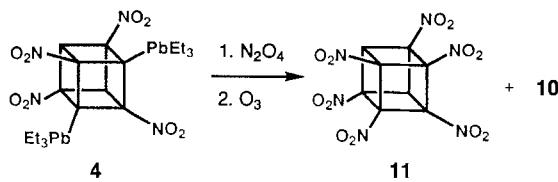


Die Umsetzung der Dibleiverbindung **4** mit N_2O_4 unter den gleichen Bedingungen und die anschließende Ozonolyse ergaben in 40 % Ausbeute ein Gemisch (40:60) aus dem Pentanitrocuban **10**^[19] und dem Hexanitrocuban **11**. Letzteres wurde durch sorgfältige Kristallisation aus Chloroform/Acetonitril (95/5) abgetrennt und durch Vergleich mit einer authentischen Probe^[11] identifiziert.



Es gelang uns bisher nicht, noch höher nitrierte Cubane aus höher metallierten Vorstufen zu erhalten, wir setzen jedoch unsere Bemühungen fort und sind sicher, schließlich Erfolg zu haben.

Eingegangen am 12. Oktober 1995 [Z 8471]

Stichworte: Bleiverbindungen · Cubane · *ortho*-Metallierung · Nitroverbindungen · Zinnverbindungen

- [1] K. Lukin, J. Li, R. Gilardi, P. E. Eaton, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, Nr. 8.
- [2] Übersicht: M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metallocene Amides*, Ellis Horwood, Chichester, **1980**, S. 847.
- [3] K. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1944.
- [4] **2**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 0.27$; $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -9.0, 75.6, 76.7$.
- [5] a) **2**: tetragonal ($\overline{4}\bar{4}$). $a = b = 11.5163(3)$, $c = 12.9457(8)$ Å, $V = 1716.9(2)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.809 \text{ g cm}^{-3}$. Wegen der vierzähligen Molekülsymmetrie enthält die asymmetrische Einheit nur 1/4 Molekül. Kristallgröße: $0.20 \times 0.30 \times 0.36$ mm. Von 2293 gesammelten Reflexen $[\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178 \text{ \AA}, T = 294(2) \text{ K}, \theta/2\theta\text{-Abtastung}, 2\theta_{\text{max}} = 75^\circ]$ waren 2096 unabhängig, und 2095 mit $I > \sigma(I)$ wurden für die Verfeinerung verwendet. Die Daten wurden Lorentz-, polarisations- und absorptionskorrigiert (Integration, $T_{\text{max}} = 0.61$, $T_{\text{min}} = 0.47$). Die Struktur wurde mit SHELX-Programmen gelöst und verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELXS80 und SHELXS93, Universität Göttingen). Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinsten-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 ; 85 Parameter (Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, isotrope für die Wasserstoffatome); $R = 0.0513$, $wR = 0.1271$ mit endgültigen Differenz-Fourier-Abweichungen von 0.749 und $-0.629 \text{ e \AA}^{-3}$. b) Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-8“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: tech@chemcrys.cam.ac.uk).
- [6] P. E. Eaton, Y. Xiong, R. Gilardi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10195.
- [7] Für eine Übersicht siehe beispielsweise M. Gielen, J. Nasielski in *Organotin Compounds*, Vol. 3 (Hrsg.: A. K. Sawyer), Marcel Dekker, New York, **1972**, S. 625.
- [8] Die Bildung von CH_3X und einem einzigen cubanhaltigen Produkt, das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Singulett ergibt, lässt darauf schließen, daß von jedem Zinnatom in **2** eine Methylgruppe abgespalten wurde. Eine weitere Charakterisierung dieser Verbindungen unternahmen wir nicht. Cubyl-Zinn-Bindungen werden leicht durch KF in wäßrigem Methanol gespalten.
- [9] a) D. C. Chambers, H. C. Clark, C. J. Willis, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 131; b) S. N. Bhattacharya, A. S. Pakdaman, *Indian J. Chem. A* **1989**, *28*, 1888.
- [10] Ähnliche Reaktivität zeigten die Mono- und Bis(*tri-n*-butylstannyl)derivate.
- [11] Übersicht: P. G. Harrison in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1982**, S. 629.
- [12] a) W. P. Neumann, K. Kühlein, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3419; b) O. J. Scherer, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1961**, *1*, 49.
- [13] **3**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.49$ ($t, J = 8 \text{ Hz}, 9 \text{ H}$), 1.94 ($q, J = 8 \text{ Hz}, 6 \text{ H}$), 5.88 ($s, 3 \text{ H}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 13.9, 18.1, 67.5, 71.2, 73.6, 79.1$. **4**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.49$ ($t, J = 8 \text{ Hz}, 18 \text{ H}$), 1.90 ($q, J = 8 \text{ Hz}, 12 \text{ H}$), 5.90 ($s, 2 \text{ H}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 13.9, 17.6, 68.4, 73.8, 76.3, 81.2$. **5**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.48$ ($t, J = 8 \text{ Hz}, 27 \text{ H}$), 1.84 ($q, J = 8 \text{ Hz}, 18 \text{ H}$), 5.91 ($s, 1 \text{ H}$);

- $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 13.9, 17.2, 69.5, 76.8, 79.4, 82.8$. **6**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.48$ ($t, J = 8 \text{ Hz}, 36 \text{ H}$), 1.80 ($q, J = 8 \text{ Hz}, 24 \text{ H}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 13.9, 16.9, 80.3, 84.3$.
- [14] **7**: $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 64.6, 81.6$.
- [15] **8**: $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 38.4, 74.6$.
- [16] a) R. J. Schmitt, J. C. Bottaro, R. Malhotra, C. D. Bedford, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2294; b) V. Jager, J.-C. Motte, H. G. Viehe, *Chimia* **1975**, *29*, 516; c) E. J. Corey, H. Estreicher, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1113; d) G. A. Olah, C. Rochin, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 702.
- [17] a) S. Uemura, A. Toshimitsu, M. Okamo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1978**, 1076; b) E. Müller, H. Metzger, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 396; c) P. Tarrant, D. E. O'Connor, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2012.
- [18] K. C. Williams, D. W. Imhoff, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *42*, 107.
- [19] Vermutlich durch Oxidation des Anions zu einem Cubylradikal und Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus dem Lösungsmittel gebildet (vgl. Lit. [1]).

Heteronucleare Tripeldeckerkomplexe mit dem Ligandensystem Porphyrin/Phthalocyanin/Porphyrin**

Driss Chabach, André De Cian, Jean Fischer, Raymond Weiss* und Mohamed El Malouli-Bibout

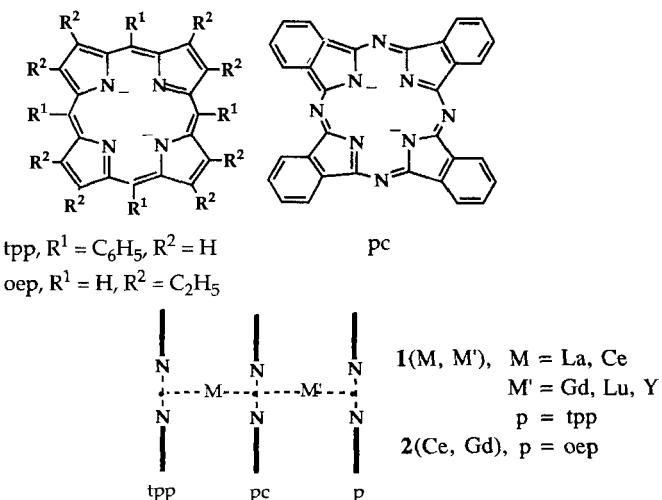
Die Porphyrin- und Porphyrin-Phthalocyanin-Sandwichkomplexe $[\text{M}(\text{p})_2]$ bzw. $[\text{M}(\text{p})(\text{pc})]$ können in die symmetrischen oder asymmetrischen Tripeldeckerkomplexe $[\text{M}_2(\text{p})_3]$, $[\text{M}_2(\text{p})_2(\text{pc})]$ und $[\text{M}_2(\text{pc})_2(\text{p})]$ (M = dreiwertiges Metallion; p und pc = Porphyrin- bzw. Phthalocyanin-Dianion) überführt werden^[1–4]. Die elektronischen Strukturen dieser Tripeldeckerkomplexe wurden anhand der elektrochemischen, magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften der neutralen, der einfach positiv geladenen und der einfach negativ geladenen Moleküle untersucht. Aus UV/Vis-spektroskopischen und elektrochemischen Untersuchungen sowie Messungen der magnetischen Suszeptibilität lässt sich schließen, daß bei der Oxidation der Komplexe $[(\text{tpp})\text{M}(\text{pc})\text{M}(\text{tpp})]$ (tpp = Tetraphenylporphyrin-Dianion), die kein Ce^{III} enthalten ($\text{M} = \text{La}^{\text{III}}, \text{Gd}^{\text{III}}$), bevorzugt das Phthalocyanin-Dianion zum Radikal-Monoanion oxidiert wird^[5]. Dagegen wird in $[(\text{tpp})\text{Ce}(\text{pc})\text{Ce}(\text{tpp})]$, wie magnetische und Röntgen-photoelektronenspektroskopische Untersuchungen belegen, ein Ce^{III} -Zentrum zu Ce^{IV} oxidiert^[4b].

Wir haben nun die Tripeldeckerkomplexe $[(\text{tpp})\text{M}(\text{pc})\text{M}'(\text{tpp})]$ **1**(M, M'), die sowohl nichtoxidierbare ($\text{M} = \text{La}$, $\text{M}' = \text{Y}$) als auch ein oxidierbares Metallzentrum ($\text{M} = \text{Ce}$, $\text{M}' = \text{Gd}, \text{Lu}$ und Y) enthalten, und $[(\text{tpp})\text{Ce}(\text{pc})\text{Gd}(\text{oep})]$ **2**(Ce, Gd) (oep = Octaethylporphyrin-Dianion) hergestellt und charakterisiert. Dabei ist **2**(Ce, Gd) der erste röntgenographisch analysierte heteronucleare Tripeldeckerkomplex mit verschiedenen Liganden. Die Strukturformeln der Liganden und eine schematische Darstellung der Tripeldeckerkomplexe zeigt Schema 1. Die elektrochemischen Untersuchungen dieser Sandwichkomplexe ergaben zwei unterschiedliche lineare Korrelationen des ersten Oxida-

[*] Prof. Dr. R. Weiss, Dr. D. Chabach, Dr. A. De Cian, Prof. Dr. J. Fischer
Laboratoire de Cristallochimie et de Chimie Structurale (UA 424)
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 33 3 88415363

Prof. Dr. M. El Malouli-Bibout
Faculté des Sciences Aïn Chock, Université Hassan II
B.P. 5366 Maarif, Casablanca (Marokko)

[**] Jack Fajer, Gastprofessor vom Department of Applied Science des Brookhaven National Laboratory (USA), danken wir für wertvolle Diskussionen und hilfreiche Anmerkungen und Prof. Dr. Roger Guillard, Université de Bourgogne, für Octaethylporphyrin. Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (UA 424) gefördert.



Schema 1. Strukturformeln der p- und pc-Liganden sowie schematische Darstellung der Tripeldeckerkomplexe 1 und 2.

tionspotentials mit den mittleren Ionenradien der Metalle ($[r_1(M) + r_2(M')]/2$), je nachdem ob der Komplex ein oxidierbares Ce^{III}-Ion enthält oder nicht.

Die Synthese der heteroleptischen, heteronuklearen Komplexe 1(M, M') ist im *Experimentellen* beschrieben. Es konnten jedoch keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle von ihnen erhalten werden. Daher synthetisierten wir das Ce^{III}/Gd^{III}-Derivat mit Tetraphenylporphyrin, Phthalocyanin und Octaethylporphyrin als Liganden, von dem Kristalle der Zusammensetzung 2(Ce, Gd) · 2C₆H₅Cl erhalten werden konnten. Diese Verbindung liegt im Kristall in Form diskreter Moleküle 2(Ce, Gd) vor (Abb. 1)^[6, 7]. Die Tripeldeckermoleküle wechselwirken weder untereinander noch mit den Chlorbenzol-Solvatmolekülen. Wie aus Abbildung 1 zu entnehmen ist, sind die Ce- und Gd-Atome jeweils achtfach koordiniert. Der oep- und der pc-Ligand sind um 44.8(4) $^{\circ}$ bezüglich der ekliptischen Anordnung verdreht. Daraus resultiert ein schwach verzerrtes quadratisches Antiprisma als Koordinationspolyeder für das Gd^{III}-Ion. Dagegen sind der tpp- und der pc-Ligand mit einem Rotationswinkel von nur 5.0(1) $^{\circ}$ nahezu ekliptisch angeordnet, was einen schwach verzerrten Würfel als Koordinationspoly-

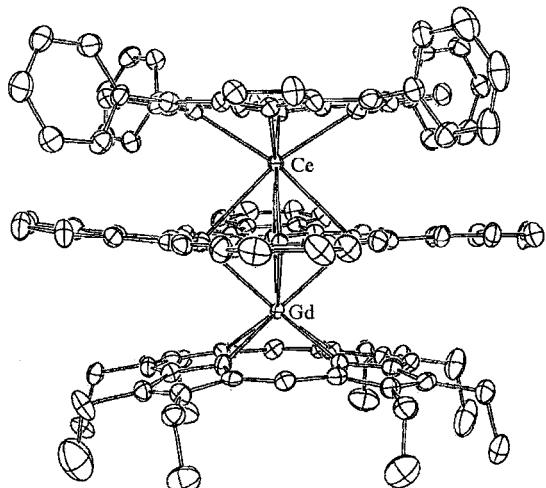


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von 2(Ce, Gd) im Kristall. Gemittelte Bindungslängen [Å]: Ce-N(tpp) 2.463(4), Ce-N(pc) 2.771(4), Gd-N(pc) 2.634(4), Gd-N(oep) 2.375(4).

eder für das Ce^{III}-Ion bedingt. Folgende Abstände der Metallatome zu den mittleren Ebenen durch die vier Pyrrol- bzw. Isoindol-Stickstoffatome der Liganden treten auf: Ce-tpp 1.330(4), Ce-pc 1.987(4), Gd-pc 1.775(4) und Gd-oep 1.190(4) Å. Die tpp- und oep-Liganden sind zu den Metallatomen hin gewölbt^[8]. Der Phthalocyaninring ist ebenfalls gewölbt, wobei der Abstand des Gd-Kations zur mittleren Ebene durch die Isoindolstickstoffatome geringer ist als der zur mittleren Ebene durch die 24 inneren Ringatome^[8]. Diese besondere Konformation des Phthalocyaninrings ist vermutlich sowohl auf den kleineren Ionenradius von Gd^{III} zurückzuführen als auch darauf, daß die π - π -Wechselwirkungen des Phthalocyaninrings mit dem Octaethylporphyrinring stärker sind als jene mit dem Tetraphenylporphyrinring. Es ist schon früher beobachtet worden, daß [Zr(oep)₂] ausgeprägtere π - π -Wechselwirkungen aufweist als [Zr(tpp)₂]^[9–11].

Die UV/Vis-Spektren aller Komplexe 1(M, M') und von 2(Ce, Gd) sind annähernd gleich (siehe *Experimentelles*) und ähneln denen von homonuklearen Tripeldeckerkomplexen 1(M, M) (M = La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd)^[4b]. Sie ähneln darüber hinaus auch dem Spektrum eines durch Vakuumsublimation erhaltenen Films von 1(Ce, Ce)^[12]. Dies beweist, daß die in kristallinem 2(Ce, Gd) und 1(Ce, Ce)^[4a] beobachteten Tripeldeckerstrukturen auch in Lösung von beiden Komplexreihen 1(M, M') und 1(M, M) beibehalten werden. Das Redoxverhalten der heteronuklearen Komplexe 1(M, M') wurde cyclovoltammetrisch (CH₂Cl₂, 0.1 M NBu₄PF₆) untersucht. Die Cyclovoltammogramme gleichen denen der homonuklearen Komplexe 1(M, M)^[4b] und zeigen drei reversible Oxidations- und zwei reversible Reduktionsprozesse. Die ersten Oxidationspotentiale der bisher untersuchten heteronuklearen Komplexe 1(M, M') sind außerdem linear von den mittleren Ionenradien der entsprechenden Metallkationen abhängig (Abb. 2). Die Steigung

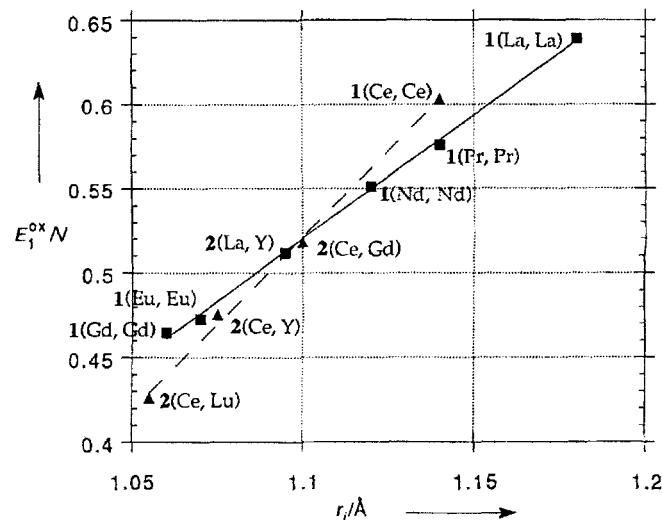


Abb. 2. Zusammenhang zwischen den ersten Oxidationspotentialen E_1°/V der Tripeldeckerkomplexe 1(M, M') und 1(M, M) und den mittleren Ionenradien von M und M' bzw. den Ionenradien von M. ▲: cerhaltige, ■: cerfreie Komplexe.

der Korrelationskurve hängt jedoch, wie bei den Komplexen mit zwei gleichen Zentralatomen 1(M, M), davon ab, ob der Komplex ein Ce^{III}-Zentrum enthält oder nicht. Diese Ergebnisse belegen, daß, je nachdem ob ein oxidierbares Ce^{III}-Zentrum vorhanden ist oder nicht, die erste Oxidation der heteroleptischen Tripeldeckerkomplexe 1(M, M') am Zentralatom bzw. am Liganden erfolgt^[4b, 5].

Experimentelles

1(M,M'), **2(Ce,Gd)**: Ein Acetylacetonat $[M'(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n](M' = \text{Gd, Lu, Y})$ und ein Porphyrin H_2p (H_2pp oder H_2oep) (ca. 0.10 mmol) wurden in 1,2,4-Trichlorbenzol unter Argon 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde ein heteroleptischer Sandwichkomplex $[(\text{pp})\text{M}(\text{pc})](M = \text{La, Ce})$ als Feststoff zugegeben (ca. 0.07 mmol), und die Mischung wurde unter Argon weitere 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Rohprodukt mit Pentan gefällt und mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden im Vakuum eingeeckt und säulenchromatographisch (3/18 cm) an Kieselgel gereinigt. Mit Toluol wurden nacheinander etwas Porphyrin H_2p und die olivengrünen Tripeldeckerkomplexe **1(M,M')** bzw. **2(Ce,Gd)** eluiert, die mit Pentan gefällt wurden.

1(Ce,Gd): Ausbeute 112 mg (79%); korrekte C,H,N-Analyse; MS (FAB $^+$): m/z (%): 2034 (100) [M^+]; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 354 (5.4), 418 (5.6), 490 (5.2), 553 (5.1), 605 (5.1).

2(Ce,Gd): Ausbeute 110 mg (81%); korrekte C,H,N-Analyse; MS (FAB $^+$): m/z (%): 1954 (100) [M^+]; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 351 (5.4), 395 (5.3), 420 (5.4), 465 (4.8), 516 (5.2), 595 (4.8).

1(Ce,Lu): Ausbeute 91 mg (64%); korrekte C,H,N-Analyse; MS (FAB $^+$): m/z (%): 2052 (100) [M^+]; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 350 (5.5), 413 (5.6), 424 (5.6), 489 (5.3), 558 (5.1), 608 (5.2).

1(Ce,Y): Ausbeute 96 mg (70%); korrekte C,H,N-Analyse; MS (FAB $^+$): m/z (%): 1966 (100) [M^+]; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 350 (5.5), 415 (5.6), 424 (5.6), 488 (5.3), 558 (5.1), 607 (5.2).

1(La,Y): Ausbeute 94 mg (69%); korrekte C,H,N-Analyse; MS (FAB $^+$): m/z (%): 1965 (100) [M^+]; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 350 (5.5), 414 (5.6), 424 (5.6), 487 (5.3), 558 (5.2), 607 (5.3); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 10.3 (d, 4H), 9.48 (m, 8H), 8.44 (m, 8H), 8.35 (t, 4H), 7.75 (t, 4H), 7.71 (s, 8H), 7.51 (t, 4H), 7.37 (t, 4H), 7.11 (t, 4H), 6.94 (s, 8H), 6.84 (t, 4H), 6.57 (d, 4H), 6.30 (d, 4H), 5.48 (d, 4H).

Eingegangen am 16. Oktober 1995,
ergänzte Fassung am 26. Januar 1996 [Z 8476]

Stichworte: Lanthanoide · Phthalocyanine · Porphyrinoide · Sandwichkomplexe

- [1] a) J. W. Buchler, B. Scharbert, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4272–4276; b) J. W. Buchler, H. G. Kapellmann, M. Knoff, K. L. Lay, S. Pfeifer, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1339–1345; c) J. W. Buchler, P. Hammerschmitt, I. Kaufeld, J. Löffler, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2151–2159.
- [2] D. Chabach, M. Tahiri, A. De Cian, J. Fischer, M. El Malouli-Bibout, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8548–8556.
- [3] a) J. W. Buchler, M. Knoff in *Optical Properties and Structure of Tetrapyrroles* (Hrsg.: G. Blauer, H. Sund), De Gruyter, Berlin, **1985**, S. 91–105; b) J. W. Buchler, K. Elsässer, M. Kihn-Botulinski, B. Scharbert, S. Tansil, *ACS Symp. Ser.* **1986**, *321*, 94–104; c) J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, M. Kihn-Botulinski, H. Paulus, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3652–3659; d) J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, M. Kihn-Botulinski, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 339–345; e) J. W. Buchler, M. Kihn-Botulinski, J. Löffler, M. Wichołas, *ibid.* **1989**, *28*, 3770–3772; f) J. W. Buchler, M. Kihn-Botulinski, J. Löffler, B. Scharbert, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 545–553.
- [4] a) D. Chabach, M. Lachkar, A. De Cian, J. Fischer, R. Weiss, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 431–433; b) D. Chabach, Dissertation, Université Louis Pasteur, **1994**.
- [5] T. H. Tran-Thi, T. Mattioli, D. Chabach, A. De Cian, R. Weiss, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8279–8288.
- [6] Kristalldaten von **2(Ce,Gd)**: $2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \cdot \text{C}_{112}\text{H}_{88}\text{N}_{16}\text{CeGd} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $M = 2180.5$, triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, $a = 17.212(5)$, $b = 19.777(6)$, $c = 15.050(5)$ Å, $\alpha = 91.10(2)$, $\beta = 104.46(2)$, $\gamma = 89.63(2)$, $V = 4959.8$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.460$ g cm $^{-3}$, $Z = 2$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 36.18$ cm $^{-1}$, Graphit-Monochromator. 10922 Reflexe wurden auf einem Philips-PW-1100/16-Diffraktometer bei -100 °C gemessen. Die Daten wurden mit dem Enraf-Nonius-SDP/VAX-Programmsystem analysiert. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und unter Verwendung von 8056 Reflexen ($I > 3\sigma(I)$) zu $R(F) = 0.046$ ($Rw(F) = 0.074$) verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-10“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, CB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: tecched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [7] ORTEP-II: C. K. Johnson, **1976**, ORNL-5138.
- [8] Die Abstände zwischen den mittleren Ebenen durch die koordinierenden Stickstoffatome und den mittleren Ebenen durch die 24 inneren Ringatome der oep-, tpp- und pc-Liganden sind 0.208(4), 0.196(4) bzw. 0.077(4) Å.
- [9] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 828–829.
- [10] a) K. Kim, W. S. Lee, H. J. Kim, S. H. Cho, G. S. Girolami, P. A. Gorlin, K. S. Sushlick, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2652–2656; b) J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, P. Hammerschmitt, R. Weiss, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1051–1058.
- [11] J. W. Buchler, A. De Cian, S. Elschner, J. Fischer, P. Hammerschmitt, R. Weiss, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 107–115.
- [12] T. Fournier, Dissertation, Université de Paris IX, **1994**.

Chemo- und diastereoselektive Epoxidierung von chiralen Allylalkoholen mit dem Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Addukt (UHP), katalysiert durch das Titansilicalit TS-1**

Waldemar Adam*, Rajiv Kumar, T. Indrasena Reddy und Michael Renz

Titansilicate können als heterogene Oxidationskatalysatoren mit wäßriger Wasserstoffperoxidlösung als relativ billiger Sauerstoffquelle eine Vielzahl organischer Moleküle oxidieren. Speziell TS-1, das Ti-Analogon zum Zeolithen ZSM-5, beliebig oft recycelbar, ohne an Aktivität zu verlieren, kann C-H-Insertion^[1], Epoxidierung^[2], Aren-Oxidation^[3] und im Falle von Aminen^[4] und Sulfiden^[5] Heteroatom-Oxidation katalysieren.

Die hohe Reaktivität des Katalysators kann aber auch zum Nachteil gereichen, z.B. hinsichtlich der Produktselektivität in Epoxidierungen. Im Falle von α -Methylstyrol erhält man nur zu 15% das Epoxid, der Rest geht Folgereaktionen wie Epoxidöffnungen und Umlagerungen ein^[6]. Ein wichtiges Ziel sind diastereoselektive Umsetzungen. Über sie wird trotz der intensiven Forschungsaktivität auf diesem Gebiet nur wenig berichtet. Tatsumi et al.^[2d] beschrieben Epoxidierungen einiger chiraler Allylalkohole, vernachlässigen es jedoch, die Diastereoselektivität der Reaktionen zu bestimmen. Als einzige Beispiele sind die Epoxidierungen von zwei cyclischen Allylalkoholen mit hohen Diastereoselektivitäten bekannt^[7].

Wir beschäftigen uns mit der selektiven katalytischen Oxyfunktionalisierung organischer Substrate^[8] und berichten hier von den ersten diastereoselektiven Epoxidierungen acyclischer Verbindungen. Deren Effizienz und Diastereoselektivitäten werden mit den relevanten bekannten Methoden verglichen. Die so erhaltenen Epoxyalkohole mit definierten Konfigurationen sind wertvolle Synthesebausteine für oxyfunktionalisierte Naturstoffe^[9].

Zu Beginn unserer Untersuchungen mit TS-1 ergab sich, wenn wie üblich die verdünnte wäßrige 30proz. Wasserstoffperoxidlösung verwendet wurde, das Problem der Wanderung der Doppelbindung und/oder der Substitution der Hydroxygruppe (Schema 1, Weg a). Die unerwünschten Reaktionen werden vermutlich durch allylstabilisierte kationische Zwischenstufen begünstigt, wie sie für ähnliche Substrate für H-ZSM-5 diskutiert werden^[10]. Verwendet man jedoch stattdessen die konzentrierte 85proz. H_2O_2 -Lösung in Gegenwart von Magnesiumsulfat oder filtriert über dieses Salz, so erhält man bei komplettem Umsatz und in sehr guter Ausbeute das gewünschte Epoxid **2f** (Schema 1, Weg b). Obwohl in anderen Fällen die Anwesenheit einer großen Menge an Wasser keinen Unterschied ausmacht, da TS-1 als hydrophob gilt^[11], führt es im Falle der Allylalkohole zu unerwünschten Nebenreaktionen. Das hochkonzentrierte und damit auch explosive Wasserstoffperoxid kann auch durch das wasserfreie, kristalline und leicht handhabbare Harnstoff-Addukt des Wasserstoffperoxids (urea hydrogen peroxide, UHP) ersetzt werden. So erhält man ebenfalls mit hoher Produktselektivität die Epoxyalkohole (Schema 1, Weg c), nur in Spuren findet man

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. T. I. Reddy, Dipl.-Chem. M. Renz
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. +49/931 888 4756
E-mail: Adam@chemie.uni-wuerzburg.de

Dr. R. Kumar
Catalysis Division, National Chemical Laboratory, Pune – 411 008 (Indien)
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347: „Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.