

Pentalenliganden ist gegenüber dem in **5b** um 3° auf 150° aufgeweitet, wegen der größeren Standardabweichungen der Atompositionen (mittlere Standardabweichung der Zr-C-Abstände: 0.001 (**5b**), 0.008 Å (**8**)) sollte dies aber nicht überbewertet werden.

Die beiden in **8** gebundenen THF- und Chloroliganden können teilweise oder auch vollständig gegen diverse andere Liganden ausgetauscht werden.<sup>[18]</sup> Der neuen Zirconiumverbindung **8** als erstem einkernigen „Halbsandwichkomplex“ mit einem Pentalenliganden kommt daher eine Schlüsselrolle als Ausgangsverbindung in der noch jungen Pentalen-Zirconium-Chemie zu.

Eingegangen am 14. Februar 1997 [Z10124]

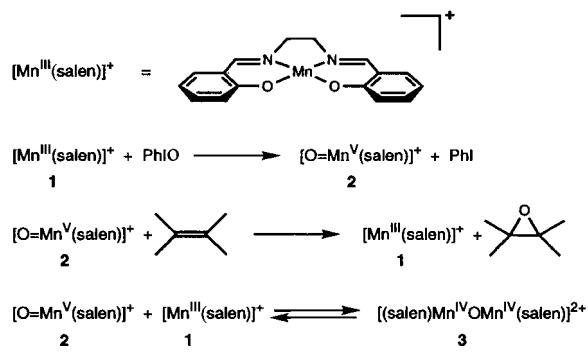
**Stichworte:** Einkernkomplexe · Hafnium · Pentalen · Titan · Zirconium

- [1] a) H. Breil, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 898; H. Dietrich, M. Soltwisch, *ibid.* **1969**, *81*, 785 bzw. **1969**, *8*, 765; b) H. Lehmkuhl, K. Mehler, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *25*, C44–C46; c) H. O. van Oven, H. J. de Liefde Meijer, *ibid.* **1969**, *19*, 373–376; P. A. Kroon, R. B. Helmholdt, *ibid.* **1970**, *25*, 451–454; d) H. R. van der Wal, F. Overzet, H. O. van Oven, J. L. de Boer, H. J. de Liefde Meijer, F. Jellinek, *ibid.* **1975**, *92*, 329–340; e) L. B. Kool, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *ibid.* **1985**, *297*, 289–299.
  - [2] a) H.-J. Kablitz, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, 241–271; D. J. Brauer, C. Krüger, *ibid.* **1972**, *42*, 129–137; b) *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 3053–3056; c) P. Berno, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, *3085*–*3091*; d) D. M. Rogers, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *Organometallics* **1991**, *10*, 2419–2424; e) W. J. Highcock, R. M. Mills, J. L. Spencer, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, *821*–*827*; f) S. Stella, M. Chiang, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, *161*–*163*.
  - [3] a) H.-J. Kablitz, R. Kallweit, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, C49–C50; b) H. Lehmkuhl, S. Kintopf, K. Mehler, *ibid.* **1972**, *46*, C1–C2; c) P. Berno, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, *3093*–*3095*.
  - [4] a) R. G. Swisher, E. Sinn, R. N. Grimes, *Organometallics* **1984**, *3*, 599–605; b) D. Gourier, E. Samuel, B. Bachmann, F. Hahn, J. Heck, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 86–95.
  - [5] R. R. Schrock, L. J. Guggenberger, A. D. English, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 903–913.
  - [6] J. A. Segal, M. L. H. Green, J.-C. Daran, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 766–768.
  - [7] a) F. T. Edelmann, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 535–550; in Lit. [7c], S. 98–106; b) in Lit. [7c], S. 181–186; M. Ephritikhine, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 451–469; T. J. Marks, *Science* **1982**, *217*, 989–997; c) *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 4 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**.
  - [8] K. Jonas, B. Gabor, R. Mynott, K. Angermund, O. Heinemann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1790–1793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, Nr. 16.
  - [9] T. J. Katz, M. Rosenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 865–866; T. J. Katz, M. Rosenberger, R. K. O’Hara, *ibid.* **1964**, *86*, 249–252.
  - [10] Hergestellt in THF aus 2-Methyl-1,5-dihydropentalen [11] und zwei Moläquivalenten LiC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.
  - [11] A. G. Griesbeck, *Synthesis* **1990**, 144–147.
  - [12] P. D. Bartlett, B. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 581–584.
  - [13] Daten zur Kristallstrukturanalyse von **4**: C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>Ti, *M<sub>r</sub>* = 215.1, Kristallabmessungen: 0.04 × 0.56 × 0.46 mm<sup>3</sup>, *a* = 8.137(1), *b* = 10.425(1), *c* = 11.799(1) Å, *V* = 1000.8 Å<sup>3</sup>, *T* = 293 K, *ρ<sub>ber.</sub>* = 1.43 g cm<sup>-3</sup>, *μ* = 7.97 cm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 444 e, *Z* = 4, orthorhombisch, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>* (Nr. 19), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, *λ* = 0.71069 Å, *ω/2θ*-Scan, 1196 gemessene Reflexe (−*h*, +*k*, −*l*), [(sinθ)/λ]<sub>max</sub> = 0.62 Å<sup>-1</sup>, 1181 unabhängige und 786 beobachtete Reflexe, [*I*>2σ(*I*)], 127 verfeinerte Parameter; Direkte Methoden, H-Atom-Positionen berechnet, *R* = 0.041, *R<sub>w</sub>* = 0.039 [*w* = 1/σ<sup>2</sup>(*F<sub>o</sub>*)], max. Restelektronendichte 0.24 e Å<sup>-3</sup> [17b]. – Daten zur Kristallstrukturanalyse von **5a**: C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ClTi, *M<sub>r</sub>* = 250.6, Kristallabmessungen: 0.25 × 0.39 × 0.56 mm<sup>3</sup>, *a* = 10.599(1), *b* = 13.125(1), *c* = 7.586(1) Å, *V* = 1055.3 Å<sup>3</sup>, *T* = 293 K, *ρ<sub>ber.</sub>* = 1.58 g cm<sup>-3</sup>, *μ* = 10.16 cm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 512 e, *Z* = 4, orthorhombisch, Raumgruppe *Cmc2<sub>1</sub>* (Nr. 36), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, *λ* = 0.71069 Å, *ω/2θ*-Scan, 1808 gemessene Reflexe (±*h*, −*k*, −*l*), [(sinθ)/λ]<sub>max</sub> = 0.71 Å<sup>-1</sup>, 897 unabhängige und 854 beobachtete Reflexe, [*I*>2σ(*I*)], 98 verfeinerte Parameter; Direkte Methoden, H-Atom-Positionen gefunden und verfeinert, *R* = 0.023, *R<sub>w</sub>* = 0.030 [*w* = 1/σ<sup>2</sup>(*F<sub>o</sub>*)], max. Restelektronendichte 0.29 e Å<sup>-3</sup> [17b]. – Daten zur Kristallstrukturanalyse von **5b**: C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ClZr, *M<sub>r</sub>* = 293.9, Kristallabmessungen 0.23 × 0.49 × 0.56 mm<sup>3</sup>, *a* = 10.540(1), *b* = 13.627(1), *c* = 7.681(1) Å, *V* = 1103.2 Å<sup>3</sup>, *T* = 293 K, *ρ<sub>ber.</sub>* = 1.77 g cm<sup>-3</sup>, *μ* = 11.85 cm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 584 e, *Z* = 4, orthorhombisch, Raumgruppe *Cmc2<sub>1</sub>* (Nr. 36), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, *λ* = 0.71069 Å, *ω/2θ*-Scan,
- 940 gemessene Reflexe (+*h*, +*k*, +*l*), [(sinθ)/λ]<sub>max</sub> = 0.70 Å<sup>-1</sup>, 905 unabhängige und 875 beobachtete Reflexe, [*I*>2σ(*I*)], 98 verfeinerte Parameter; Direkte Methoden, H-Atom-Positionen gefunden und verfeinert, *R* = 0.020, *R<sub>w</sub>* = 0.021 [*w* = 1/σ<sup>2</sup>(*F<sub>o</sub>*)], max. Restelektronendichte 0.41 e Å<sup>-3</sup> [17b].
- [14] F. H. Allen, J. E. Davies, J. J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C. F. Macrae, E. M. Mitchell, G. F. Mitchell, J. M. Smith, D. G. Watson, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1991**, *31*, 187–204.
- [15] Siehe z. B. Lit. [2d], zit. Lit.
- [16] Bei dieser Temperatur sind die Signale von **7b** und **7c** noch sehr breit.
- [17] a) Daten zur Kristallstrukturanalyse von **8**: C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Zr, *M<sub>r</sub>* = 408.5, Kristallabmessungen 0.14 × 0.46 × 1.85 mm<sup>3</sup>, *a* = 7.366(1), *b* = 27.458(3), *c* = 8.418(1) Å, *β* = 98.88(1)°, *V* = 1682.2 Å<sup>3</sup>, *T* = 293 K, *ρ<sub>ber.</sub>* = 1.61 g cm<sup>-3</sup>, *μ* = 9.64 cm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 832 e, *Z* = 4, monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/a* (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, *λ* = 0.71069 Å, *ω/2θ*-Scan, 3770 gemessene Reflexe (+*h*, −*k*, ±*l*), [(sinθ)/λ]<sub>max</sub> = 0.62 Å<sup>-1</sup>, 3414 unabhängige und 2530 beobachtete Reflexe, [*I*>2σ(*I*)], 190 verfeinerte Parameter; Direkte Methoden, H-Atom-Positionen berechnet, *R* = 0.062, *R<sub>w</sub>* = 0.076 [*w* = 1/σ<sup>2</sup>(*F<sub>o</sub>*)], max. Restelektronendichte 0.76 e Å<sup>-3</sup>. b) Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100213“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [18] a) P. Kolb, K. Jonas, unveröffentlichte Ergebnisse; b) P. Kolb, Diplomarbeit, Universität Duisburg, **1996**.

## Direkter Nachweis von Mn<sup>V</sup>-oxo-salen-Komplexen\*\*

Derek Feichtinger und Dietmar A. Plattner\*

Eine Vielzahl von Übergangsmetallen der ersten Reihe ist in der Lage, Sauerstoff auf organische Substrate zu übertragen,<sup>[1, 2]</sup> wobei der Epoxidierung von Olefinen besondere Bedeutung in der Synthese zukommt.<sup>[3]</sup> Als reaktive Spezies wird dabei in vielen Fällen ein Komplex mit terminaler Metall-Oxo-Mehrfachbindung formuliert; die Isolierung und Charakterisierung solcher Verbindungen gelang allerdings nur in Ausnahmefällen. Kochi und Mitarbeiter<sup>[4, 5]</sup> zeigten, daß kationische Mn<sup>III</sup>-Komplexe mit dem planaren, vierzähligen Liganden salen (salen = *N,N'*-Bis(salicylidien)ethylenediamin) als Katalysatoren für die Epoxidierung mit so unterschiedlichen Oxidationsmitteln wie PhIO, NaOCl, MCPBA, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *t*BuOOH etc. besonders gut geeignet sind. Aus den Reaktionsmustern schloß man auf einen intermediär auftretenden, hochreaktiven Mn<sup>V</sup>-oxo-salen-Komplex **2** als die für die Epoxidierung verantwortliche Spezies.



[\*] Dr. D. A. Plattner, Dipl.-Naturwissenschaftler D. Feichtinger  
Laboratorium für Organische Chemie  
Eidgenössische Technische Hochschule  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. +1/632-1280  
E-mail: plattner@org.chem.ethz.ch

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der ETH Zürich und dem Schweizerischen Nationalfonds gefördert. Prof. Peter Chen danken wir für finanzielle Unterstützung.

zies. Es wurde postuliert, daß die Konzentration des Oxo-Komplexes **2** durch ein Gleichgewicht zwischen dem Mn<sup>III</sup>-salen-Komplex **1** und der reaktiven Spezies einerseits sowie einem  $\mu$ -Oxo-verbrückten Dimer **3** andererseits bestimmt wird. Eine enantioselektive Variante dieser Reaktion wurde später von Jacobsen et al.<sup>[6]</sup> sowie von Katsuki et al.<sup>[7]</sup> entwickelt. Bei den Modellen, die zur Erklärung der beobachteten Enantioselektivitäten aufgestellt wurden,<sup>[6c, 8]</sup> nahm man jeweils an, daß ein reaktiver Mn<sup>V</sup>-oxo-Komplex vorliegt, dessen Struktur analog der des Oxochrom-Komplexes sein sollte.<sup>[8]</sup> Schließlich wurde kürzlich eine Lewis-Säure-katalysierte Diels-Alder-Reaktion beschrieben, bei der ein Mn<sup>V</sup>-oxo-salen-Komplex als Katalysator postuliert wurde.<sup>[9]</sup> Allen Reaktionen gemeinsam ist, daß die reaktiven Spezies bislang weder isoliert noch charakterisiert werden konnte.

Wir berichteten unlängst über die direkte Beobachtung der reaktiven Spezies bei der C-H-Aktivierung durch den Komplex [CpIr(PMe<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> mit Elektrospray(ES)-Tandem-Massenspektrometrie.<sup>[10]</sup> Für diese Experimente und für die im folgenden beschriebenen verwendeten wir ein mit einer kommerziellen Elektrospray-Quelle ausgestattetes, leicht modifiziertes Finnigan-MAT-TSQ7000-Massenspektrometer mit einer Octopol/Quadrupol/Octopol/Quadrupol-Anordnung.<sup>[11]</sup> Für den Nachweis der gesuchten kurzlebigen Mn-Oxokomplexe eignet sich dieses Verfahren sehr gut, da einerseits die in Betracht kommenden Spezies bereits ionisch vorliegen und andererseits Lösungen, wie sie für die präparative Epoxidierung verwendet werden, direkt beim Elektrospray-Experiment eingesetzt werden können, also die in flüssiger Phase existierenden Spezies direkt der Untersuchung in der Gasphase zugeführt werden.

Die Herstellung von [(salen)Mn<sup>III</sup>Cl] erfolgte nach der Methode von Zhang und Jacobsen<sup>[6d]</sup> durch Umsetzung des salen-Liganden mit Mn(OAc)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O und LiCl unter Luftoxidation. Der kationische Komplex [(salen)Mn<sup>III</sup>(NCCH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> **1** · CH<sub>3</sub>CN wurde im Anschluß durch Abspaltung des Chloro-Liganden mit AgClO<sub>4</sub> in Acetonitril erhalten. Acetonitril wurde als zusätzlicher axialer Ligand gewählt, weil nach unseren bisherigen Erfahrungen mit diversen Mn- und Ir-Komplexen das Ausmaß des Abdissoziierens des Neutralliganden bequem über die Spraybedingungen gesteuert werden kann. Beim Elektrospray von verdünnten Lösungen des Komplexes [(salen)Mn<sup>III</sup>(NCCH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (ClO<sub>4</sub>) in Acetonitril (ca. 10<sup>-5</sup> M) detektiert man neben dem Kation [(salen)Mn<sup>III</sup>(NCCH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (*m/z* = 362) je nach Einstellung des Feldlinsenpotentials vor dem ersten Octopol, mit dem man das Ausmaß der Stoßaktivierung und somit der Desolvatisierung steuern kann, noch einen Anteil an [Mn<sup>III</sup>(salen)]<sup>+</sup> **1** (*m/z* = 321). Für die Erzeugung der oxidierenden Spezies wurden die beiden am häufigsten beschriebenen Methoden verwendet: 1) Zugabe der Komplexlösung zu einer Aufschämmung von Iodosobenzol<sup>[12]</sup> in Acetonitril unmittelbar vor dem Elektrospray-Experiment und 2) Oxidation des Mn<sup>III</sup>-Komplexes in dem Zweiphasensystem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O mit 30%iger wäßriger NaOCl-Lösung. Durch ein Kontrollexperiment wurde für den Fall der Herstellung nach Methode 1 sichergestellt, daß unter diesen Bedingungen tatsächlich ein epoxidierungsaktiver Komplex vorliegt: Cyclohexen wurde in Acetonitril zu Cyclohexenoxid epoxidiert (das Produkt wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe gaschromatographisch identifiziert). Die qualitative massenspektrometrische Analyse der durch Elektrospray von der organischen in die Gasphase transferierten Ionen ergab, daß sich Zahl und Art der in Lösung vorliegenden ionischen Metallkomplexe durch die Zugabe des Oxidationsmittels drastisch verändern, wobei die neu auftretenden Spezies in beiden Fällen teilweise gleich sind. Die beiden Mn<sup>III</sup>-Komplexe [(salen)Mn<sup>III</sup>(NCCH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> und [Mn<sup>III</sup>(salen)]<sup>+</sup> sind

noch immer vorhanden, nehmen aber nur noch eine untergeordnete Rolle ein; eine weitere Mn<sup>III</sup>-Spezies, die im Falle der Oxidation mit PhIO in geringer Konzentration vorhanden ist, ist der Komplex [(salen)Mn(OIPh)]<sup>+</sup> **1** · PhIO, bei dem das neutrale Oxidans offenbar als axialer Ligand koordiniert ist.

Von entscheidender Bedeutung ist jedoch, daß zusätzlich zu den genannten Komplexen jeweils eine Spezies mit einer um 16 Masseneinheiten höheren Masse auftritt. Alle Befunde deuten darauf hin, daß es sich hierbei um die gesuchten Mn<sup>V</sup>-oxo-Komplexe handelt. Die Koordination des Iodosobenzols an das Metallzentrum ist nicht überraschend, wenn man die Reaktionen der Tetraphenylporphyrin-Mn<sup>III</sup>-Komplexe mit Iodosobenzol zum Vergleich heranzieht.<sup>[13, 14]</sup> Hill und Mitarbeiter fanden, daß bei der Oxidation eines (Tetraphenylporphinato)Mn<sup>III</sup>-Komplexes ein Dimer mit einem Molekül Iodosobenzol pro Mn-Atom entsteht; aus den spektroskopischen Daten wurde auf eine axiale Koordination des Iodosobenzol-Liganden geschlossen. In Analogie zu dem entsprechenden Dimer mit axialen Azido-Liganden, dessen Konstitution durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist, wurde auch in diesem Fall ein antiferromagnetisch gekoppelter,  $\mu$ -Oxo-verbrückter dinuklearer Mn<sup>IV</sup>-Komplex mit linearer Mn-O-Mn-Anordnung angenommen.<sup>[15]</sup> Tatsächlich tritt auch im Fall des vorliegenden salen-Systems, in Einklang mit den Ergebnissen der Untersuchungen von Kochi et al.,<sup>[4, 5]</sup> ein analoges Dimer prominent im Spektrum in Erscheinung. Das Signal erscheint bei *m/z* = 549 und weist die für die zweifache Ladung des Ions charakteristischen Isotopenpeaks im Abstand von halben Masseneinheiten auf. Einen weiteren Beleg für die Konstitution dieses Ions bietet das Tochterionenspektrum (Abb. 1): Das Dimer **3** · 2PhIO

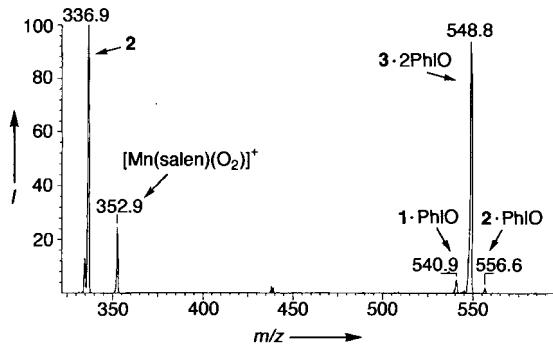


Abb. 1. Tochterionenspektrum des  $\mu$ -Oxo-verbrückten, zweifach geladenen Dimers **3** · 2PhIO (*m/z* = 549).

fragmentiert zu [(salen)Mn(OIPh)]<sup>+</sup> (*m/z* = 541) sowie den Oxokomplexen [(salen)Mn(O)(OIPh)]<sup>+</sup> (*m/z* = 557) und [(salen)Mn=O]<sup>+</sup> **2** (*m/z* = 337); daneben entsteht in geringem Anteil noch [(salen)Mn(O<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> (*m/z* = 353), das möglicherweise eine Mn-peroxy-Struktur hat.

Den wichtigsten Hinweis auf das Vorliegen von Mn<sup>V</sup>-oxo-Komplexen liefert schließlich deren Reaktivität bei der Kollision mit möglichen Reaktionspartnern. Selektiert man die Masse von [(salen)Mn=O]<sup>+</sup> **2** im ersten Quadrupol und bringt das Ion im zweiten Octopol mit einem Inertgas (ca. 1 mTorr Ar) zur Kollision, wird in einem Bereich zwischen 2 und 20 eV Kollisionsenergie keinerlei Fragmentierung beobachtet. Dieses Verhalten ist mit der Struktur des Oxokomplexes in Einklang, da nicht zu erwarten ist, daß beim Stoßexperiment alle Bindungen zwischen Metallzentrum und salen-Liganden oder die stabile Metall-Oxo-Bindung gebrochen werden.<sup>[16, 17]</sup> Gerade diese Eigenschaft machten wir uns zunutze, um die Reaktivität gegen-

über den zu oxidierenden Substraten zu untersuchen. Für unsere Oxidationsversuche wählten wir Verbindungen, die in Lösung unter den genannten Bedingungen rasch oxidiert werden, wie elektronenreiche Olefine oder Sulfide.<sup>[6e]</sup> Ohne zusätzlichen Ionisierungsschritt gibt es bei diesem MS-Experiment keine Möglichkeit, das entstehende Epoxid oder Sulfoxid zu detektieren. Deshalb ist es notwendig, den Umsatz mit dem Verschwinden des Oxokomplexes und/oder dem Erscheinen des (salen)Mn<sup>III</sup>-Komplexes im Spektrum zu korrelieren. Bei einem Druck von ca. 0.5 mTorr 2,3-Dihydrofuran, Dimethylsulfid oder Methylphenylsulfid im zweiten Octopol erscheint bei einer Kollisionsenergie von 2–5 eV neben dem Signal von [(salen)Mn=O]<sup>+</sup> 2 zu einem erheblichen Anteil auch das Signal der reduzierten Spezies [(salen)Mn]<sup>+</sup> 1, was einzig durch die Oxidation des Substrats erklärt werden kann. Verwendet man hingegen Tetrahydrofuran als Stoßgas, wird bei Kollisionsenergien bis zu 20 eV bis auf einen leichten Intensitätsabfall wiederum keine Veränderung im Spektrum beobachtet.

Die Untersuchung des Mechanismus der Mn-salen-katalysierten Oxidation mit Elektrospray-Tandem-Massenspektrometrie ergab, daß diskrete Mn<sup>V</sup>-Komplexe mit terminaler Oxo-Gruppe vorliegen, deren Oxidationsaktivität gegenüber Olefinen und Sulfiden belegt werden konnte. Zusätzlich tritt ein dimerer,  $\mu$ -Oxo-verbrückter Komplex als Reservoirspezies auf. Weitere Untersuchungen an den in ihrer chemischen Reaktivität analogen Mn- und Fe-Porphyrinkomplexen werden derzeit durchgeführt.

Eingegangen am 18. Februar 1997 [Z 10132]

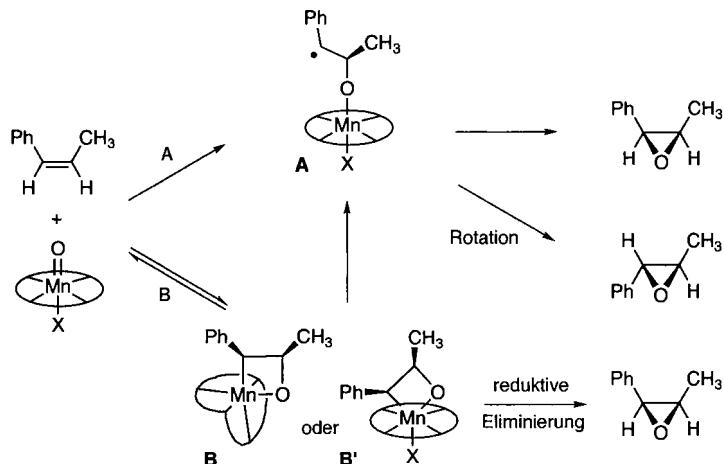
**Stichworte:** Epoxidierungen · Mangan · Massenspektrometrie · Oxidationen

- [1] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1981.
- [2] R. H. Holm, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1401.
- [3] K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431.
- [4] K. Srinivasan, P. Michaud, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2309.
- [5] K. Srinivasan, S. Perrier, J. K. Kochi, *J. Mol. Cat.* **1986**, *36*, 297.
- [6] a) W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801; b) E. N. Jacobsen, W. Zhang, M. L. Güler, *ibid.* **1991**, *113*, 6703; c) E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *ibid.* **1991**, *113*, 7063; d) W. Zhang, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2296; e) M. Palucki, P. Hanson, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7111; f) M. Palucki, P. J. Pospisil, W. Zhang, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9333; g) P. J. Pospisil, D. H. Carsten, E. N. Jacobsen, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 974.
- [7] R. Irie, K. Noda, Y. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1055.
- [8] T. S. Siddall, N. Miyaura, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1185; E. G. Samsel, K. Srinivasan, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7606.
- [9] Y. Yamashita, T. Katsuki, *Synlett* **1995**, 829.
- [10] C. Hinderling, D. A. Plattner, P. Chen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 243.
- [11] Eine genaue Beschreibung der experimentellen Anordnung findet sich in: C. Hinderling, D. Feichtinger, D. A. Plattner, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [12] Die Herstellung erfolgte nach: H. Saltzman, J. G. Sharefkin, *Org. Synth.* **1963**, *43*, 60.
- [13] B. C. Schardt, F. J. Hollander, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3964.
- [14] J. A. Smegal, B. C. Schardt, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3510; J. A. Smegal, C. L. Hill, *ibid.* **1983**, *105*, 3515.
- [15] Für eine Diskussion der möglichen Rolle von Mn<sup>IV</sup>-oxo-Komplexen bei der Epoxidierung siehe Lit. [5]; beim Mn-Porphyrin-System wurde die Reaktivität der Mn<sup>IV</sup>-Oxo-Spezies ausführlich studiert, siehe: J. T. Groves, M. K. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8628.
- [16] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, 1988.
- [17] Vgl. die bislang charakterisierten Mn-Komplexe mit terminaler Oxo-Funktionalität: T. J. Collins, S. W. Gordon-Wylie, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4511; T. J. Collins, R. D. Powell, C. Sledodenick, E. S. Uffelman, *ibid.* **1990**, *112*, 899; F. M. MacDonnell, N. L. P. Fackler, C. Stern, T. V. O'Halloran, *ibid.* **1994**, *116*, 7431.

## Zum Auftreten von oxamettallacyclischen Intermediaten in der [Mn(salen)]-katalysierten asymmetrischen Epoxidierung\*\*

Nathaniel S. Finney, Paul J. Pospisil, Sukbok Chang, Michael Palucki, Reed G. Konsler, Karl B. Hansen und Eric N. Jacobsen\*

Der Mechanismus der Sauerstoffatomübertragung von einem hochoxidierten Oxometall-Intermediat auf organische Substrate ist von großem Interesse, da er für viele synthetisch und biologisch wichtige katalytische Reaktionen relevant ist.<sup>[1]</sup> Zwei grundsätzlich unterschiedliche Mechanismen für diesen Reaktionstyp sind bisher betrachtet worden: der Angriff des Substrats direkt am Oxoliganden mit konzertiert oder sequentiell ablaufenden C-O-bindungsbildenden Schritten und der Angriff des Substrats sowohl am Metall- als auch am Sauerstoffatom unter Bildung eines Oxamettallacyclus.<sup>[2]</sup> Für die Alken-Epoxidierung, die von [M(salen)]- und [M(porphyrin)]-Komplexen ( $M = Cr, Fe, Mn$ ; salen = *N,N'*-Bis(salicylidene)ethylendiamin-Dianion) katalysiert wird, wurde eine Vielzahl von Befunden vorgelegt, die den Angriff des Alkens am Sauerstoffzentrum als Mechanismus für die Epoxidierung von konjuguierten Alkenen stützt (Weg A, Schema 1). Dieses Modell wurde anhand von



Schema 1. Vorgeschlagene Mechanismen für die [Mn(salen)]-katalysierte Epoxidierung von *cis*- $\beta$ -Methylstyrol.

Stereoselektivitätsdaten verfeinert: Es beinhaltet einen Seitenangriff des Alkens an das Sauerstoffatom unter Bildung eines Radikalintermediats, das – eventuell nach Rotation – zu einer Mischung aus dem *cis*- und dem *trans*-Epoxid reagiert.<sup>[3]</sup> Die kürzlich veröffentlichten Rechnungen<sup>[4]</sup> und Experimente,<sup>[5]</sup> welche die Bildung von intermedialen Oxamettallacylen (Weg B) zu stützen scheinen, müssen deshalb im Detail untersucht werden, nicht zuletzt weil diese Reaktion die zur Zeit effektivste Methode für die Synthese von optisch aktiven Epoxiden durch Sauerstoffatomübertragung ist.<sup>[1c, 6]</sup> Hier bewerten

[\*] Prof. E. N. Jacobsen, N. S. Finney, P. J. Pospisil, S. Chang, M. Palucki, R. G. Konsler, K. B. Hansen  
Harvard University, Department of Chemistry and Chemical Biology  
12 Oxford Street, Cambridge, MA 02138 (USA)  
Telefax: Int. + 617/496-1880  
E-mail: jacobsen@chemistry.harvard.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 43214) gefördert. Wir danken den National Institutes of Health für ein Postdoktorandenstipendium an N. S. F. (GM 16639) und der Organic Division of the American Chemical Society für ein Boehringer-Ingelheim-Pharmaceuticals-Stipendium an K. B. H.