

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen • Cyclisierungen • Olefinierungen • Polycyclen • Polyprenoide

- [1] P. Schaeffer, J. Poinot, V. Hauke, P. Adam, P. Wehrung, J.-M. Trendel, P. Albrecht, D. Dessort, J. Connan, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1166.
 [2] E. J. Corey, M. C. Noe, S. Lin, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8741.
 [3] E. J. Corey, S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8765.
 [4] E. J. Corey, G. Luo, L. S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9927.
 [5] E. J. Corey, S. Lin, G. Luo, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5771.
 [6] E. J. Corey, J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8873.
 [7] E. J. Corey, J. Lee, D. R. Liu, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9149.
 [8] D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 1574.
 [9] P. E. Eaton, G. R. Carlson, J. T. Lee, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 4071.
 [10] Wir danken Dr. Pierre Albrecht (Université Louis Pasteur, Strasbourg) für eine authentische Probe von **1**.
 [11] Hergestellt aus (6S)-6,7-Oxidogeranyl bromid, wie es für die Farnesyl-^[3] und Geranylgeranylhomologen^[4] beschrieben wurde.

Neuartige verzerrte pentagonal-pyramidale Koordination von anionischen Oxodiperoxo-Molybdän- und -Wolfram-Komplexen**

Jean-Yves Piquemal, Sabine Halut und Jean-Marie Brégeault*

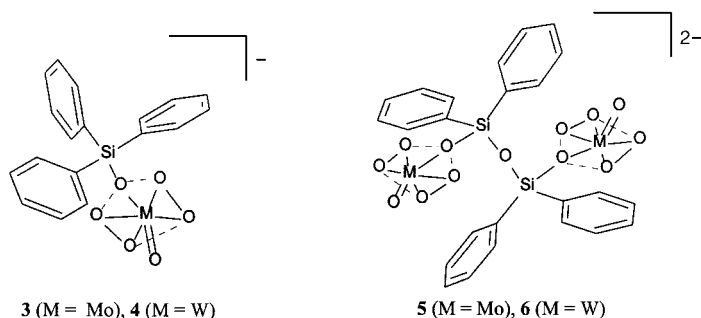
Gegenwärtig existiert großes Interesse an der Herstellung neuer Polyoxoperoxo-Metallate für die homogene Katalyse^[1] und heterogene Systeme,^[2] um die Chemie der Oberflächen-spezies und die Art der katalytisch aktiven Stellen von Übergangsmetall-enthaltenden Molekularsieben und anderen Materialien zu verstehen. Bei unseren Untersuchungen zu Oxidationen mit mesoporösen Materialien,^[1m] die als Katalysatoren und/oder Katalysatorträger von Interesse sein können,^[3] interessierten wir uns auch dafür, inwieweit anionische oder neutrale Oxoperoxo-Komplexe denen, die aus Siliciumdioxid und/oder Tonerde hergestellt werden können, ähneln oder sich von diesen unterscheiden. Aus Untersuchungen über Systeme aus wässrigen $[\text{MoO}_4]^{2-}$ - sowie $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ -Lösungen und Siliciumdioxid ist bekannt, daß die Mo^{VI} -Aufnahme durch SiO_2 bei $\text{pH} \geq 2$ recht gering ist und bei $\text{pH} \leq 2$ infolge der Bildung von $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ -Ionen, die teilweise in die Lösung desorbieren, etwas höher ist.^[4] Ferner wechselwirken Siliciumdioxid (spezifische BET-Oberfläche:

$263 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und Molybdän- (oder Wolfram-) Oxoperoxo-Spezies in wässrigem saurem Medium miteinander unter Bildung von Oberflächen-Peroxo-Spezies mit charakteristischen IR-Banden $\tilde{\nu}_{\text{O-O}}$ bei 870 cm^{-1} (für $\tilde{\nu}_{\text{O-O}}$ wird ein Bereich von $845 - 885 \text{ cm}^{-1}$ erwartet).^[1] Diese Befunde lassen darauf schließen, daß es möglich sein sollte, Oxoperoxo-heterosiloxane unter Einbeziehung der verschiedenen Funktionalitäten an der Siliciumdioxid-Oberfläche, d.h. freier, geminaler Silanole und vicinaler Silanole aus Siloxan-Brücken, zu synthetisieren.

Es wurde über zahlreiche erfolglose Versuche berichtet, Heterosiloxane von Molybdän oder Wolfram durch konventionelle Methoden zu synthetisieren.^[5] Verbindungen, die jedoch Mo-O-Si-Einheiten enthalten, können durch die Reaktion von Natriumtriphenylsilanolat mit dem Dimethylformamid-Komplex von $[\text{MoO}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ erhalten werden.^[6] Was die Silandiole betrifft, so konnte das achthgliedrige Metallasiloxan $[(t\text{Bu})_2\text{SiO}_2\text{Mo}(\text{=O})_2]_2$, das als Modell für auf Siliciumdioxid-Oberflächen fixierte Metalloxide betrachtet werden kann, durch Roesky et al. isoliert werden.^[7] Durch Verwendung des Dilithiumsalzes $[\text{LiOSi}(t\text{Bu})_2]_2\text{O}$ und MoO_2Cl_2 wurde das 12gliedrige cyclische Molybdän(vi)-Siloxan $[\text{MoO}_2(\text{OSi}(t\text{Bu})_2\text{OSi}(t\text{Bu})_2\text{O})]_2$ hergestellt.^[8] Die beiden Molybdänzentren sind über zwei Disilanolat-einheiten verbrückt.

Diphenylsilandiol $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ und 1,1,3,3-Tetraphenyldisiloxan-1,3-diol $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})]_2\text{O}$ tendieren in Reaktionen mit Metallderivaten zur Selbstkondensation; dagegen reagiert Tris(neopentyl)nitridomolybdän(vi) mit Ph_3SiOH oder $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})]_2\text{O}$ bei 60°C zu Imidotris(neopentyl)-Komplexen.^[9] Kürzlich wurden zwei anionische Polyoxoperoxo-Spezies, $[\text{PPh}_4][\text{Ph}_2\text{SiO}_2\{\text{MoO}_2(\mu\text{-O})_2(\text{O}_2)_2\}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), in hohen Ausbeuten durch einfache Reaktion von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{MO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit PPh_4Cl erhalten.^[10] Diese Spezies wurden als Modelle für neutrale $\{\text{M}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{O}_2)_2\}$ -Einheiten vorgeschlagen, die über geminale Silanolgruppen auf der Siliciumdioxid-Oberfläche fixiert wurden. So können Organosilanole als Modelle für auf Siliciumdioxid-Trägern gebundene Metall-Oxoperoxo-Spezies verwendet werden; die neuartigen anionischen Spezies sollten durch einfache Reaktionen an den verschiedenen Silanolgruppen von Siliciumdioxid-Materialien synthetisiert werden können.

Die Reaktionen von Triphenylsilanol Ph_3SiOH **1** und 1,1,3,3-Tetraphenyldisiloxan-1,3-diol **2** mit $[\text{MO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) in wässrigem H_2O_2 führten zu den einkernigen anionischen Diperoxo-Spezies **3** und **4** bzw. zu den zweikernigen Komplexen **5** und **6** in guten bis quantitativen



[*] Prof. Dr. J.-M. Brégeault, J.-Y. Piquemal
 Systèmes Interfaciaux à l'Echelle Nanométrique
 ESA 7069 CNRS, Département de Chimie
 Université Pierre et Marie Curie
 Tour 54, case 196, 4 place Jussieu, F-75252 Paris cedex 05 (Frankreich)
 E-mail: bregeault@ccr.jussieu.fr

Dr. S. Halut
 Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition
 URA 419 CNRS, Département de Chimie
 Université Pierre et Marie Curie
 bât. 74, case 42, 4 place Jussieu, F-75252 Paris cedex 05 (Frankreich)

[**] Wir danken Dr. J. S. Lomas für hilfreiche Diskussionen.

Ausbeuten. Die neuen Molybdän- und Wolframsiloxane wurden durch Elementaranalyse, Schwingungs- und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert.^[11] Die Struktur der Komplexanionen **3** (M=Mo) und **4** (M=W) im Kristall ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Das Metallzentrum in **3** und **4**

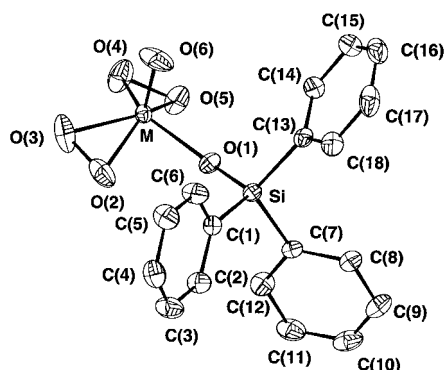


Abb. 1. CAMERON-Darstellung^[22] von $[\text{Ph}_3\text{SiO}\{\text{MO}(\text{O}_2)_2\}]^-$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **3** (M=Mo) [**4** (M=W)]: M-O(1) 1.933(4) [1.925(4)], M-O(2) 1.886(6) [1.898(8)], M-O(3) 1.895(6) [1.892(7)], M-O(4) 1.920(5) [1.925(7)], M-O(5) 1.907(5) [1.897(6)], M-O(6) 1.680(4) [1.690(6)], O(2)-O(3) 1.407(9) [1.38(1)], O(4)-O(5) 1.421(7) [1.422(9)], Si-O(1) 1.617(4) [1.616(5)], Si-C(1) 1.872(6) [1.882(8)], Si-C(7) 1.860(5) [1.860(7)], Si-C(13) 1.869(6) [1.851(7)]; O(1)-M-O(2) 84.6(3) [84.2(3)], O(1)-M-O(5) 84.2(2) [84.7(3)], O(3)-M-O(4) 87.4(3) [88.0(3)], O(2)-M-O(3) 43.7(3) [42.8(3)], O(4)-M-O(5) 43.6(2) [43.7(3)], Si-O(1)-M 145.4(3) [147.8(3)].

ist jeweils von einem Silanatligenanden $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}$ und zwei η^2 -seitengebundenen Peroxogruppen umgeben. Ein interessantes Merkmal dieser recht ungewöhnlichen anionischen Komplexe ist die leicht verzerrte pentagonal-monopyramidale Konfigurationsumgebung der sechsfach koordinierten Mo- (oder W-) Atome, während Molybdän(vi)- oder Wolfram(vi)-Zentren in den meisten Oxodiperoxo-Komplexen siebenfach koordiniert sind.^[12] Bisher gibt es lediglich zwei Berichte über Verbindungen mit sechsfach koordiniertem Metallzentrum, bei denen es sich um Oxodiperoxo-Vanadate(1 –) handelt.^[13] Die Koordination von Zwei-Elektronen-Donorliganden L (gewöhnlich H_2O , Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) etc.) tritt nicht auf, auch wenn das zur Kristallisation eingesetzte Lösungsmittel geringe Mengen an Wasser enthält.

Die axiale Position ist durch einen Oxoliganden mit üblicher M-O-Bindungslänge besetzt.^[12] Die M-Atome liegen nicht in der mittleren Ebene der Grundfläche, die durch die Sauerstoffatome der beiden Peroxogruppen und dem Sauerstoffatom der Silanolatgruppe definiert wird (Abweichung 0.55 [0.56] Å für Mo(1) [W(1)], dieser Abstand beträgt etwa 0.38 Å in einem Komplex mit siebenfach koordiniertem Metallatom). Die Sauerstoffatome haben zur mittleren Ebene der Grundfläche einen Abstand von 0.15 [0.16] Å. Die Si-O- und die Si-C-Bindungslängen sind denen in Metallasiloxanen ähnlich.^[14] Die O-O-Bindungslängen in den Peroxogruppen (1.38(1) und 1.423(9) Å) in **4** entsprechen Literaturwerten,^[12] sind aber signifikant kleiner als die in $[\text{AsO}_4\{\text{W}_2\text{O}_2(\mu\text{-O}_2)_2(\text{O}_2)_2\}]^{3-}$ (1.45(2)–1.56(2) Å);^[15] derart lange Bindungen scheinen für die leichte Übertragung von aktivem Sauerstoff auf olefinische Substrate notwendig zu sein.

Die Reaktion von **2** mit $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ in wässrigem H_2O_2 führte zur dianionischen Spezies **5**, bei der die beiden Mo-Atome ebenfalls durch Sauerstoffatome in einer pentagonalen *monopyramidalen* Anordnung sechsfach koordiniert sind (Abb. 2). Jede Grundfläche ist wieder durch zwei

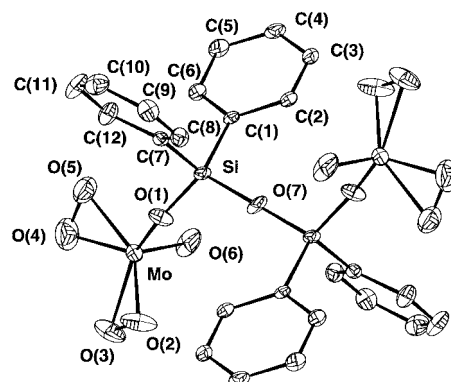


Abb. 2. CAMERON-Darstellung^[22] von $[(\text{Ph}_3\text{SiO}\{\text{MoO}(\text{O}_2)_2\})_2\text{O}]^{2-}$ **5**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo-O(1) 1.925(3), Mo-O(2) 1.907(5), Mo-O(3) 1.915(4), Mo-O(4) 1.840(6), Mo-O(5) 1.876(6), Mo-O(6) 1.697(4), O(2)-O(3) 1.439(7), O(4)-O(5) 1.353(8), Si-O(1) 1.600(3), Si-C(1) 1.863(4), Si-C(7) 1.856(5), Si-O(7) 1.609(1); O(1)-Mo-O(2) 84.5(2), O(1)-Mo-O(5) 84.1(2), O(3)-Mo-O(4) 85.7(3), O(2)-Mo-O(3) 44.2(2), O(4)-Mo-O(5) 42.7(3), Si-O(1)-Mo 150.7(2).

Peroxogruppen und das Sauerstoffatom des $\mu\text{-OSiPh}_2\text{O-SiPh}_2\text{O}$ -Liganden definiert. Eine der O-O-Bindungen weist mit 1.353(8) Å eine der kürzesten bisher beschriebenen Bindungslängen auf.^[12] Die Sauerstoffatome liegen maximal 0.16 Å ober- oder unterhalb der mittleren Ebene der durch sie definierten Grundfläche. Die apicale Position ist durch den terminalen Oxoliganden O^{2-} besetzt. Wie bei der oktaedrischen Koordination in Polyoxometallaten sind die Mo-Atome um 0.58 Å in Richtung auf den Oxoliganden versetzt. Eine Seite des Anions steht über ein Inversionszentrum in O(7) in Beziehung zur anderen. Die Koordinationsumgebung der Siliciumatome ist tetraedrisch. Ein analoger Komplex wurde aus $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ synthetisiert, jedoch konnten durch Kristallisation keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden. Ein Vergleich der $\tilde{\nu}(\text{O-O})$ - und der $\tilde{\nu}(\text{Si-O})$ -Schwingungen (IR und Raman) im Festkörper und in MeCN-Lösungen deutet darauf hin, daß die Gesamtstruktur der vier Anionen in Lösung erhalten bleibt.

Die Mo^{VI} - und W^{VI} -Oxoperoxo-Komplexe **3–6** sind auch aktive Spezies in der Olefinoxidation und geben als primäre Produkte Epoxide; dabei ist es erforderlich, auf 40–60 °C zu erwärmen, um die Anionen **3–6** zu aktivieren. In allen Fällen hängt das Ausmaß der Aktivitätssteigerung von homogenen („ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/t\text{BuOH}$ “-Systeme) oder von Phasentransfer-Katalysesystemen vom Silicium-Hilfsanion ab. Mit Alkyl- statt der Phenylgruppen wird die Reaktion begünstigt, ebenso durch Phasentransfer-Reagentien mit langen Alkylketten ($\text{C}_{16}\text{–C}_{18}$). Die Ausbeuten und Turnover-Zahlen der Reaktion hängen unter anderem vom Verhältnis $[\text{M}]:[\equiv\text{Si-O-Ligand}]:[\text{Oniumsalz}]$ ab, wobei ein großer Überschuss des Oniumsalzes allerdings vermieden werden sollte.^[1c, 16] Wie spektroskopisch (Raman und/oder NMR) gezeigt wurde, können die Komplexe ohne jede Veränderung zurückgewonnen werden,

wenn H_2O_2 im Überschuß verwendet wird. Derzeit beschäftigen wir uns damit, die Umsätze und Selektivitäten zu optimieren und die Komplexe mit analogen Verbindungen aus der Chemie modifizierter Siliciumdioxid-Oberflächen und mesoporöser Materialien zu vergleichen.^[1m]

Im Festkörper sind die meisten Diperoxo- und einige Monoperoxo-Komplexe pentagonal-bipyramidal aufgebaut. In Lösung wird, laut Ab-initio-Rechnungen^[17] und spektroskopischen Daten, eine verzerrte oktaedrische Umgebung bevorzugt. Wir haben für Molybdän- und Wolframverbindungen gezeigt, daß andere Strukturtypen sowohl im festen Zustand als auch in Lösung stabilisiert sein können, wie dies auch für Vanadium(v)-Oxidiperoxo-Spezies der Fall ist.^[13]

Experimentelles

1,1,3,3-Tetraphenyldisiloxan-1,3-diol, $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})]_2\text{O}$ **2** wurde wie in Lit.^[18] beschrieben synthetisiert.

(Ph_4P) -**3** [(Ph_4P) -**4**]: MoO_3 (0.72 g, 5 mmol) [$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.25 g, 5 mmol)] wurde zu einer 30proz. Wasserstoffperoxid-Lösung (4 mL, 35 mmol) gegeben. Nach 1 h bei 60 °C wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gekühlt [anschließend zentrifugiert (15 min bei 2000 U min^{-1})] und dann langsam zu einer Lösung von Ph_3SiOH **1** (1.38 g, 5 mmol) in Ethanol (16 mL) gegeben. NaOH (5 M, 1 mL) wurde zugetropft und die Lösung 45 min gerührt, bevor der Komplex durch langsame Zugabe von PPh_4Cl (1.87 g, 5 mmol) in Ethanol (2 mL) ausgefällt wurde. Der schwach gelbe [farblose] Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser und Et_2O gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 85% [87%]. Korrekte Elementaranalysen.

$(\text{Ph}_4\text{P})_2$ -**5** [$(\text{Ph}_4\text{P})_2$ -**6**]: MoO_3 (0.36 g, 2.5 mmol) [$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.62 g, 2.5 mmol)] wurde mit 30proz. Wasserstoffperoxid-Lösung umgesetzt (2 mL, 17 mmol). Nach 1 h bei 60 °C, anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur [Zentrifugieren (15 min bei 2000 U min^{-1})], tropfenweiser Zugabe einer Lösung von 1,1,3,3-Tetraphenyldisiloxan-1,3-diol **2** (0.52 g, 1.25 mmol) in Ethanol (4 mL) und NaOH (5 M, 1 mL) wurde die erhaltene Lösung 45 min gerührt. Durch langsame Zugabe von PPh_4Cl (0.94 g, 2.5 mmol) in Ethanol (1 mL) wurde ein schwach gelber [farbloser] Feststoff ausgefällt, der wie oben abfiltriert, gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute 95% [60%]. Korrekte Elementaranalysen.

Eingegangen am 22. Oktober 1997 [Z11069]

Stichwörter: Molybdän • Peroxokomplexe • Si-Liganden • Wolfram

- [1] a) N. M. Gresley, W. P. Griffith, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 89–92; b) N. M. Gresley, W. P. Griffith, B. C. Parkin, A. J. P. White, D. J. Williams, *ibid.* **1996**, 2039–2045; c) N. M. Gresley, W. P. Griffith, A. C. Laemmel, H. I. S. Nogueira, B. C. Parkin, *J. Mol. Catal.* **1997**, 117, 185–198; d) R. Neumann, A. M. Khenkin, D. Juwiler, H. Miller, M. Gara, *ibid.* **1997**, 117, 169–183; e) L. I. Kuznetsova, L. G. Detusheva, N. I. Kuznetsova, M. A. Fedotov, V. A. Likhonov, *ibid.* **1997**, 117, 389–396; f) W. R. Thiel, *ibid.* **1997**, 117, 449–454; g) L. Salles, J.-Y. Piquemal, R. Thouvenot, C. Minot, J.-M. Brégeault, *ibid.* **1997**, 117, 375–387; h) L. Salles, C. Aubry, R. Thouvenot, F. Robert, C. Dorémieux-Morin, G. Chottard, H. Ledon, Y. Jeannin, J.-M. Brégeault, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 871–878; i) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1706–1709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1638–1641; j) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch, *ibid.* **1993**, 105, 1209–1212 bzw. **1993**, 32, 1157–1160; k) K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8310–8311; l) M. Schulz, T. J. Henrique, J. Sundermeyer (BASF AG), DE-A 19533331 A1, **1997** [*Chem. Abstr.* **1997**, 126, 279289q]; m) J.-Y. Piquemal, P. Beaunier, J.-M. Manoli, G. Chottard, C. Bois, J.-M. Brégeault, E. Duprey, *Abstract Papers of 3rd World Congress on Oxidation Catalysis*, San Diego, CA (USA), **1997**, L12.

- [2] a) T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* **1996**, V41, 113–252; b) I. V. Kozhevnikov, *Catal. Res. Sci. Eng.* **1995**, 37, 311–352.
- [3] a) J. S. Beck, J. C. Vartuli, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, 1, 76–87; b) T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature* **1995**, 378, 159–162.
- [4] a) H. Knözinger, *Proceedings of the 9th International Congress on Catalysis*, Calgary (Kanada), **1988**, V5, 20–53; b) R. Thouvenot, M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 2829–2835.
- [5] F. Schindler, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 697–708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 683–694.
- [6] M. M. Chamberlain, G. Kenn, G. A. Jabs, D. Germanas, A. Greene, K. Brain, B. B. Wayland (US Dept. Commerce, Office Techn. Serv.), PB Rep. 152086, **1950** [*Chem. Abstr.* **1963**, 58, 2508].
- [7] H.-J. Gosink, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, C. Freire-Erdbrügger, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 279–283.
- [8] H.-J. Gosink, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, E. Irmer, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1990**, 13, 3420–3426.
- [9] W. A. Herrmann, A. W. Stumpf, T. Priermeier, S. Bogdanovic, V. Dufaud, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2978–2980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2803–2805.
- [10] J.-Y. Piquemal, C. Bois, J.-M. Brégeault, *Chem. Commun.* **1997**, 473–474.
- [11] Kristallstrukturanalysen: Einkristalle von (Ph_4P) -**3**, (Ph_4P) -**4** und $(\text{Ph}_4\text{P})_2$ -**5** wurden aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ bei 5 °C erhalten. – (Ph_4P) -**3**: $\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{PSiMo}$, $M_r = 790.74$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $a = 1086.6(2)$, $b = 1742.7(3)$, $c = 1995.0(2)$ pm, $\beta = 100.01(1)^\circ$, $V = 3.720(1) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.41 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1617$, $\lambda = 71.069$ pm, $T = 293$ K, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.462 \text{ mm}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.4 \times 0.3 \times 0.25 \text{ mm}^3$, $2 \leq 2\theta \leq 50^\circ$; 7153 gemessene Reflexe, davon 6525 unabhängig, 462 Parameter bei voller Matrix verfeinert, $R1 = 0.039$ mit 3411 Reflexen ($I > 3\sigma(I)$), $wR2 = 0.041$, $w = 1$, min./max. Restelektrodenichte $-290/480 \text{ e nm}^{-3}$. – (Ph_4P) -**4**: $\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{PSiW}$, $M_r = 878.644$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $a = 1089.2(2)$, $b = 1744.0(4)$, $c = 1989.7(3)$ pm, $\beta = 100.05(1)^\circ$, $V = 3.722(2) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.57 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1747$, $\lambda = 71.069$ pm, $T = 293$ K, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.462 \text{ mm}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.25 \times 0.25 \times 0.15 \text{ mm}^3$, $2 \leq 2\theta \leq 56^\circ$; 7144 gemessene Reflexe, davon 6519 unabhängig, 462 Parameter bei voller Matrix verfeinert, $R1 = 0.032$ mit 4031 Reflexen ($I > 3\sigma(I)$), $wR2 = 0.037$, $w = 1$, min./max. Restelektrodenichte $-910/790 \text{ e nm}^{-3}$. – $(\text{Ph}_4\text{P})_2$ -**5**: $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{O}_{13}\text{P}_2\text{Si}_2\text{Mo}_2$, $M_r = 1443.261$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $a = 1305.0(2)$, $b = 1560.2(3)$, $c = 1676.9(6)$ pm, $\beta = 103.90(2)^\circ$, $V = 3.314(1) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.45 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1469$, $\lambda = 71.069$ pm, $T = 293$ K, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 1.025 \text{ mm}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.5 \times 0.6 \times 0.2 \text{ mm}^3$, $2 \leq 2\theta \leq 56^\circ$; 8624 gemessene Reflexe, davon 7973 unabhängig, 503 Parameter bei voller Matrix verfeinert, $R1 = 0.045$ mit 4724 Reflexen ($I > 3\sigma(I)$) und $wR2 = 0.047$, $w = 1$, min./max. Restelektrodenichte $-640/870 \text{ e nm}^{-3}$. – Die Daten wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer (ω - 2θ -Scans) gesammelt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt; zwei Standardreflexe zeigten keine nennenswerten Abweichungen in der Intensität. Korrekturen für Lorentz- und Polarisations-effekte; Extinktionskorrektur wurde angewendet;^[19] eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von ψ -Scan-Daten wurde eingeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-86)^[20] und nachfolgenden Fourier-Differenz-Techniken gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert; ihre Positionen wurden nicht verfeinert, und es wurde ein isotropischer thermischer Gesamtparameter verwendet. Verfeinerungen wurden durch Minimierung der Gleichung $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ durchgeführt (Programm CRYSTALS).^[21] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100828“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] a) H. Mimoun in *The Chemistry of Functional Groups, Peroxides* (Hrsg. S. Patai), Wiley, New York, **1983**, Kap. 15; b) K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 431–458; c) A. Butler, M. J. Clague, G. E.

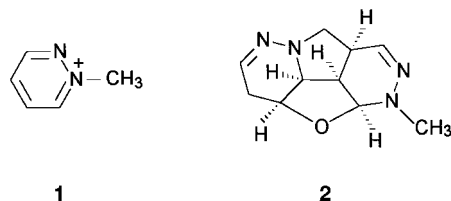
- Meister, *ibid.* **1994**, 94, 625–638; d) M. H. Dickman, M. T. Pope, *ibid.* **1994**, 94, 569–584.
- [13] a) D. C. Crans, A. D. Keramidis, H. Hoover-Litty, O. P. Anderson, M. M. Miller, L. M. Lemoine, S. Pleasic-Williams, M. Vandenberg, A. J. Rossomando, L. J. Sweet, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5447–5448; b) R. E. Drew, F. W. B. Einstein, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1079–1083.
- [14] a) R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2205–2236; b) N. M. Rutherford, Dissertation, University of California, Berkeley, CA (USA), **1987**.
- [15] J.-Y. Piquemal, L. Salles, C. Bois, J.-M. Brégeault, *New. J. Chem.* **1998**, im Druck.
- [16] J.-M. Brégeault, R. Thouvenot, S. Zoughebi, L. Salles, A. Atlamsani, E. Duprey, C. Aubry, F. Robert, G. Chottard, *New Developments in Selective Oxidation II* (Hrsg.: V. Cortès Corberán, S. Vic Bellón), Elsevier, Amsterdam, **1994**, S. 571–581.
- [17] V. Conte, F. Di Furia, S. Moro, *J. Mol. Catal.* **1997**, 117, 139–149.
- [18] G. I. Harris, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5978–5982.
- [19] A. C. Larson in *Crystallographic Computing* (Hrsg.: F. R. Ahmed, S. R. Hall, C. P. Huber), Munksgaard, Kopenhagen, **1970**, S. 291–294.
- [20] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for the solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1985**.
- [21] D. T. Watkin, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, *CRYSTALS, An Advanced Crystallographic Program System*, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, **1989**.
- [22] D. T. Watkin, C. K. Prout, L. J. Pearce, *CAMERON*, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, **1996**.

Ein neuer Tetracyclus durch Dimerisierung des *N*-Methylpyridazinium-Ions in wäßriger Lösung

Charles R. Clark,* Allan G. Blackman,*
Akbar Mobinikhaledi, Wayne A. Redmond und
Rex T. Weavers*

Professor David A. Buckingham
zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei einer Untersuchung des OD[−]-katalysierten H-D-Austauschs im *N*-Methylpyridazinium-Ion **1** stellten wir fest, daß sich in wäßriger alkalischer Lösung stereospezifisch das Tetraazafluoren **2** bildet.^[1] Trotz einer ausgedehnten Literaturrecherche konnten wir weder einen Hinweis auf die



[*] Dr. C. R. Clark, Dr. A. G. Blackman, Dr. R. T. Weavers,
A. Mobinikhaledi, W. A. Redmond
Chemistry Department, University of Otago
PO Box 56, Dunedin (Neuseeland)
Fax: (+64) 3-4797-906
E-mail: charles.clark@stonebow.otago.ac.nz

[**] Wir danken Professor W. T. Robinson, University of Canterbury, für die Aufnahme der Röntgenstrukturdaten.

Dimerisierung verwandter *N*-Alkylazinium- oder Diazinium-Ionen finden, noch wurde in früheren Arbeiten über einen Tetracyclus mit den Struktureigenschaften von **2** berichtet. Jedoch ist die 1,3-Dipolare Cycloaddition von Acetylenverbindungen an Pyridazinium-Ylide ein gängiger Weg zu Azaindolizinen,^[2] und von einigen *N*-Ethyltriazinium-Ionen weiß man auch, daß sie zu Hexaazaphenanthren-Tricyclen dimerisieren.^[3] Verfolgt man die Dimerisierung von **1** ¹H-NMR-spektroskopisch (D₂O-Lösung, 25.0 °C), so kann man nicht weniger als vier separate aufeinanderfolgende Schritte beobachten, und auf diese Weise war es möglich, den Mechanismus der Bildung von **2** im Detail zu beschreiben.

Bei der Umsetzung des I[−]- oder ClO₄[−]-Salzes von **1** mit stark alkalischer Lösung bei Raumtemperatur bildet sich rasch der Tetracyclus. So erhält man mit dem I[−]-Salz von **1** in einer Eintopfsynthese **2** in 58% Ausbeute,^[4] wenn man die Reaktion bei Raumtemperatur in wäßriger 1M NaOH durchführt und nach 15 min aufarbeitet. Die Struktur von **2** wurde zunächst mit einer Kombination der spektroskopischen Methoden COSY, HETCOR und NOE ermittelt und später durch Röntgenkristallographie bestätigt. Die Struktur eines der vier unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit (Abb. 1) weist all-*cis*-Ringverknüpfungen auf; daher

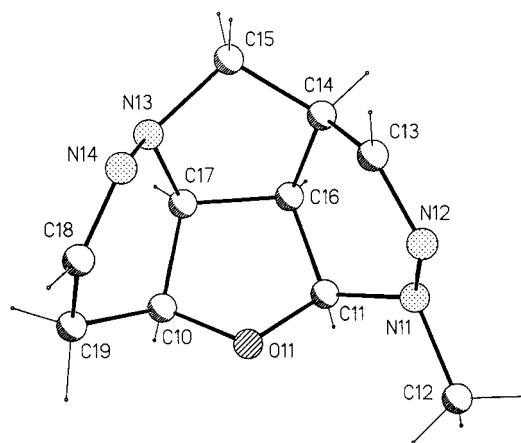


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall sowie Atomnumerierung.

verfügt das Molekül über einen Hohlraum mit einem Durchmesser von ca. 4 Å und einer Tiefe von 2 Å. Alle H-Atome befinden sich auf der Außenseite des Moleküls, mit Ausnahme der H-Atome der CH₃-Gruppe.

Alles deutet darauf hin, daß die Dimerisierung über die in Schema 1 gezeigten Schritte verläuft. Die erste Reaktion von **1**, die man ¹H-NMR-spektroskopisch in alkalischem D₂O nachweisen kann, ist der H-D-Austausch in der *ortho*-Position (H-6, δ = 9.67, Gleichgewicht A in Schema 1), der letztlich zum Einbau von Deuterium an C₁₁ und C₁₇ (Atomnumerierung der Struktur im Kristall) in **2** führt. Vermutlich greift beim Austausch OD[−] am *ortho*-C-Atom an (Zwischenprodukt **3**), der folgende H-Transfer wird durch die Beteiligung des nichtmethylierten Stickstoffatoms in einem konzertierten Prozeß erleichtert.

Die zweite Reaktion verfolgt man leicht bei pD > 11.5, wobei die Protonensignale von **1** bei δ = 9.48 (1H, d), 8.56 (2H, m) und 4.66 (3H, s) gleichermaßen abklingen; gleich-