

- [1] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3219 und zit. Lit.
- [2] a) D. J. Brauer, C. Krüger, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2511; b) C. Elschenbroich, J. Heck, W. Massa, E. Nun, R. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [3] a) W. Geibel, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 139; b) thermische Umlagerung von 3 führt auch zum Isomer 4 (vgl. G. Wilke in M. Tsutsui: *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 3, Plenum, New York 1978, S. 1; R. Goddard, C. Krüger in P. Coppens, G. Hall: *Electron Distributions and the Chemical Bond*, Plenum, New York 1982, S. 297).
- [4] **Arbeitsvorschrift:** Zur Suspension von 4,39 g (22.1 mmol) $\text{CrCl}_2 \cdot \text{THF}$ in 120 mL Tetrahydrofuran (THF) werden unter Rühren bei -25°C eine Lösung von 2.0 g (11 mmol) $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_8$ in 100 mL THF und nach 30 min 1.9 g (22 mmol) festes NaC_5H_5 gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und 2 h Sieden unter Rückfluß wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei 10^{-4} mbar sublimiert. Die erste Fraktion (60°C) enthält ein Gemisch aus Chromocen und η^5 -Cyclopentadienyl- η^6 -cyclooctatetraenchrom (1.92 g). Aus der zweiten, braun-schwarzen Fraktion (140°C) erhält man durch Extraktion mit 50 mL Petrolether 40/60 und Kristallisation (1 Woche bei 4°C) den Komplex 4 als schwarze Nadeln (185 mg (4.9%), Zers. $>180^\circ\text{C}$). EI-MS [m/z (%): 339 (10.2) ($M+1$) $^+$, 338 (17.9) M^+ , 221 (25.8) ($M-\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}$) $^+$, 195 (12.7) $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cr}^+$, 182 (65.6) $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cr}^+$, 117 (100) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^+$ etc.
- [5] a) „Offenes“ Chromocen: D. R. Wilson, J.-Z. Liu, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1120; U. Giannini, E. Pellino, M. P. Lachi, *J. Organomet. Chem.* 12 (1968) 551; b) vgl. F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982, und zit. Lit.

Synthese eines vierkernigen Mangan(IV)-Clusters mit Adamantan-Skelett: $[(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_4\text{Mn}_4\text{O}_6]^{4+}$

Von Karl Wieghardt*, Ursula Bossek und Walter Gebert

In wäßriger Lösung stabile Komplexe von Mangan(IV) sind kaum bekannt^[1]. Einige zweikernige μ -Oxo-mangan(IV)-Verbindungen wurden durch Oxidation von Mn^{II} mit O_2 in alkalischem Medium erhalten^[1a]. Im Zusammenhang mit der Photosynthese wird aber die Oxidation von H_2O zu molekularem Sauerstoff durch tetramere Komplexe von Mn^{IV} (4e-Acceptor) diskutiert, obwohl es für solche Verbindungen bisher kein Beispiel gibt^[1b].

Wir haben jetzt gefunden, daß wäßrige, alkalische Lösungen des cyclischen Amins 1,4,7-Triazacyclononan mit Mangandichlorid und Sauerstoff zu schwarzen Lösungen reagieren, aus denen nach Zugabe von NaBr schwarze Kri-

stalle von $[(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_4\text{Mn}_4\text{O}_6]\text{Br}_{3.5}\text{OH}_{0.5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 isoliert werden können^[2]. Die Röntgen-Strukturanalyse von 1 zeigt, daß ein vierkerniges, oxo-verbrücktes Kation entstanden ist (Fig. 1). Die vier Mn-Zentren besetzen die Ecken eines Tetraeders, sechs O-Brückenatome befinden sich oberhalb seiner Kantenmitten.

Die Mn_4O_6 -Einheit entspricht einem Adamantan-Skelett, wie es für $[\text{F}_{12}\text{Ta}_4\text{O}_6]^{4-}$ kürzlich beschrieben wurde^[3]. Jedes Mn-Atom ist verzerrt oktaedrisch von drei N-Atomen und drei O-Atomen umgeben. Die Mittelwerte der Mn-N- und Mn-O-Abstände stimmen mit denen in $[(\text{bpy})_2\text{Mn}^{IV}\text{O}_2\text{Mn}^{III}(\text{bpy})_2]^{3+}$ sehr gut überein^[4].

Redox titration von 1 mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ bei $\text{pH}=5$ ergibt einen Verbrauch von zwei Äquivalenten pro Mn^{IV} ; das entspricht der Zweielektronenreduktion zu Mn^{II} . Das Lichtabsorptionsspektrum zeigt zwei Maxima bei 552 ($\epsilon=2.6 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pro tetramere Einheit) und 336 nm ($1.7 \cdot 10^4$). Im IR-Spektrum ist eine starke Bande bei 730 cm^{-1} charakteristisch für Schwingungen des Mn_4O_6 -Clusters^[5]. Das magnetische Moment von 1 befolgt das Curie-Weiss-Gesetz im Bereich 93–293 K mit $\theta=37 \text{ K}$ und $\mu_{\text{eff}}=3.96(2) \mu_B$ pro Mn^{IV} ; dies entspricht dem „spin-only“-Wert für eine d^3 -Elektronenkonfiguration der Mn^{IV} -Zentren. Das Kation von 1 ist in neutraler und alkalischer Lösung stabil.

Eingegangen am 9. Dezember 1982 [Z 220]

- [1] a) M. E. Bodini, L. A. Willis, T. L. Reichel, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1538; b) D. T. Sawyer, M. E. Bodini, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6588; c) M. M. Morrison, D. T. Sawyer, *ibid.* 99 (1977) 257; L. J. Boucher, C. G. Coe, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1289; D. L. Hoof, D. G. Tisley, R. A. Walton, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 9 (1973) 571.
- [2] **Arbeitsvorschrift:** Zur Lösung von 0.8 g (4 mmol) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 20 mL H_2O gibt man 0.6 g (4 mmol) 1,4,7-Triazacyclononan und leitet 2 h bei 20°C Luft durch das Gemisch, wobei eine klare, schwarze Lösung entsteht. Nach Zugabe von 3 g NaBr und Einstellen des pH-Wertes auf 8 wachsen bei 0°C schwarze, nadelförmige Kristalle von 1 (0.6 g, 48% Ausbeute). Das schwerlösliche Perchlorat $[(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_4\text{Mn}_4\text{O}_6](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kann aus wäßriger Lösung von 1 durch Zugabe von NaClO_4 gefällt werden.
- [3] J. Sala-Pala, J. E. Guerschais, A. J. Edwards, *Angew. Chem.* 94 (1982) 876; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 870.
- [4] P. M. Plaksin, R. C. Stoufer, M. Mathew, G. L. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2121.

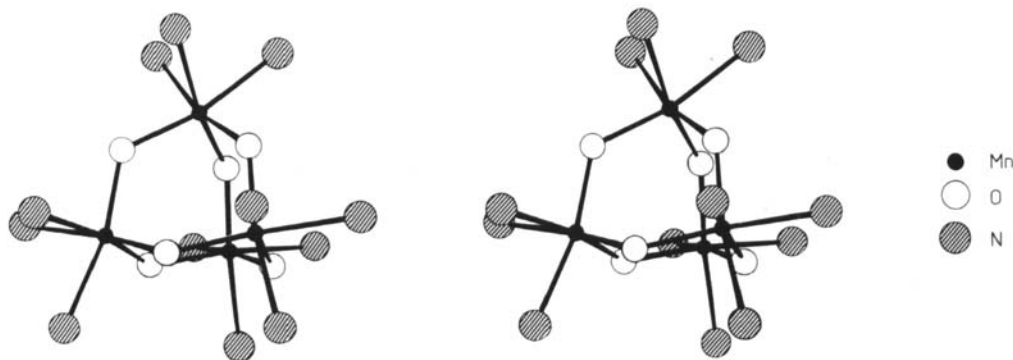


Fig. 1. Struktur von $[(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_4\text{Mn}_4\text{O}_6]^{4+}$ im Kristall 1 als Stereobild (das nur das Gerüst aus N-, O- und Mn-Atomen zeigt). Abstände und Winkel (Mittelwerte): Mn–O 1.79(1), Mn–N 2.08(1), Mn...Mn 3.21(1) Å; MnOMn 128.7(8), NMnN 81(1), OMnO 98(1) $^\circ$. – Raumgruppe $P2_1/n$, $a=17.52(1)$, $b=13.05(1)$, $c=21.58(1)$ Å, $\beta=105.64(3)^\circ$, $Z=4$; 6404 unabhängige Reflexe ($I>3\sigma(I)$), $R=0.108$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50374, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, U. Bossek
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum
Dr. W. Gebert
Institut für Mineralogie der Universität Bochum

[5] Interessanterweise werden ähnliche Banden für die neuartigen Cluster $\text{Cp}_6\text{Ti}_6\text{O}_6$, $\text{Cp}_5\text{V}_5\text{O}_6$, $\text{Cp}_4\text{Cr}_4\text{O}_4$ (Cp^- = Cyclopentadienid) gefunden: F. Bottomley, D. E. Paez, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5651. Auf die strukturelle Verwandtschaft dieser Cluster mit dem Kation von 1 sei hingewiesen.