

in *n*-Hexan gelösten potentiellen Gästen mit einer ( $1 \times 10^{-3}$  M) wäßrig-salzauren Lösung des Wirts **1** ermöglichen (Wirt:Gast:Gast = 1:0.75:0.75). Folgende Substanzgemische wurden eingesetzt: I: Phenanthren/Anthracen; II: Phenanthren/Dihydrophenanthren; III: Pyren/Hexahydropyren; IV: Acenaphthylene/Acenaphthene; V: Triphenylene/Dodecahydrotriphenylene. Nach der Trennung wurden die Phasen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. (Die Hexanlösung wurde zu diesem Zweck eingedampft und der Rückstand in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen.) Dabei zeigte sich, daß aus den Gemischen III und V bei kontinuierlicher Extraktion der aromatische Kohlenwasserstoff (Pyren; Triphenylene) zu über 70% in die wäßrige Phase transferiert wird, während das jeweilige teilhydrierte Aren in der wäßrigen Phase durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nicht nachzuweisen ist. Dagegen erhält man für die Substanzgemische I, II und IV unter den angewendeten Bedingungen keinen nennenswerten Flüssig/Flüssig-Phasentransfer. Wir führen dies auf die weniger gut passende komplementäre Topologie dieser Gastsubstanzen zurück, die jedoch für einen Fest/Flüssig-Phasentransfer ausreicht: Aus den kristallinen Gemischen I–V wird mit einer wäßrigen Wirtlösung nach zweistündiger Ultrabeschallung jeweils nur die erste der angegebenen Komponenten in die wäßrige Wirtphase extrahiert<sup>[7]</sup>.

Damit sind unseres Wissens erstmals aromatische Verbindungen durch selektive molekulare Komplexierung mit synthetischen Wirtmolekülen präparativ von verwandten Verbindungen ähnlicher Moleküllmasse getrennt worden. Angesichts dieser Befunde fragen wir uns: Kann aus einer Lösung z.B. von Fluoranthen, Naphthalin, Anthracen, Chrysen und Adamantan in Paraffinöl eine der Komponenten – wie sie in Teeren vorliegen – selektiv extrahiert werden? Mit der salzauren Lösung von **1** wurde hieraus in der Tat durch einmaliges Ausschütteln (mehrständiges Röhren) ausschließlich reines Fluoranthen in 60proz. Ausbeute erhalten.

Weitere Trennungsmöglichkeiten ergeben sich aus dem selektiven Transport verschiedener Gastverbindungen nach der U-Rohr-Methode<sup>[8]</sup>. Ein in *n*-Hexan gelöstes 1:1-Gemisch Naphthalin/Phenanthren (je  $4 \times 10^{-2}$  mol/L) befindet sich in einem Schenkel des U-Rohrs. Der andere Schenkel enthält nur *n*-Hexan, das durch eine Schicht einer wäßrigen-salzauren Lösung von **1** von der Hexanlösung getrennt ist. Nach ca. 12 h Röhren findet man im zuvor „leeren“ Schenkel ausschließlich Phenanthren (25% der eingesetzten Menge), während Naphthalin nicht nachgewiesen werden konnte (<sup>1</sup>H-NMR).

Eingegangen am 13. April,  
veränderte Fassung am 27. Mai 1987 [Z 2201]

[1] Komplexbildung von Kohlenwasserstoffen der Benzol- und Naphthalin-Reihe in wäßriger Lösung: a) K. Mori, K. Odashima, A. Itai, Y. Itaka, K. Koga, *Heterocycles* 21 (1984) 388; b) F. Diederich, K. Dick, D. Griebel, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2273; c) S. B. Ferguson, F. Diederich, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1127; d) J. Franke, F. Vögtle, *ibid.* 97 (1985) 224 bzw. 24 (1985) 219; e) H.-J. Schneider, K. Philipp, J. Pöhlmann, *ibid.* 96 (1984) 907 bzw. 23 (1984) 908; f) M. A. Pettit, T. J. Sheppard, D. A. Dougherty, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 807.

[2] Komplexbildung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit mindestens drei Ringen: siehe [1b].

[3] Arbeitsvorschrift für **1–3**: In 2 L wasserfreies Benzol werden bei Raumtemperatur innerhalb von 8 h 4.78 g (18.0 mmol) 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretrichlorid und 13.74 g (54.0 mmol) 4,4'-Bis(*N*-methylaminomethyl)diphenylmethan, gelöst in jeweils 250 mL wasserfreiem Benzol, synchron getropft. Die Hydrochlorid-Ausfällung wird abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand gut getrocknet. Zwecks Charakterisierung wurde das Roh-Hexalactam **3** (20% Ausbeute) säulenchromatographisch an SiO<sub>2</sub> (Laufmittel: Dichlormethan/Ethanol 20:1) gereinigt: 4% Reinausbeute, *Fp* = 221–226°C. Das rohe **3** wird mit 90 mL 1 M Boran-Tetrahydrofuran-Lösung 7 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit Wasser vorsichtig hydrolysiert, das THF abdestilliert, der Rück-

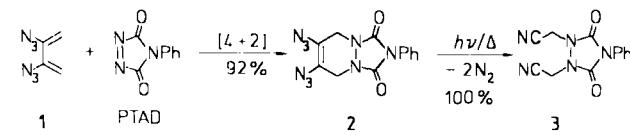
stand mit 15proz. Salzsäure angesäuert und weitere 2 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird mit festem Natriumhydroxid alkalisch gestellt und fünfmal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Dichlormethan-Extrakte werden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der feste Rückstand wird an einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule (basisch) mit Dichlormethan/Ethanol (100:35) als Elutionsmittel getrennt. Ausbeute an **1**: 359 mg (2%), *Fp* = 78°C (Zers.). In einigen Fällen fiel aus der salzauren Lösung vor der Neutralisation das Hydrochlorid **2** aus; Zersetzung ab 20°C. Korrekte Elementaranalysen sowie <sup>1</sup>H-NMR- und MS-Daten von **1–3** liegen vor.

- [4] Fluoreszenzmessungen bei 20°C mit Perkin-Elmer Model 204-A. Anregungswellenlänge 440 nm, Emissionswellenlänge 470 nm (Perylen). Die Konzentration des Fluoreszenzindikators betrug  $1 \times 10^{-8}$  M, die Wirkkonzentration wurde von 0 bis  $10^{-3}$  M variiert. Als Lösungsmittel diente Methanol.
- [5] Micellenbildung konnte bei einer Wirkkonzentration von  $< 3 \times 10^{-2}$  M nicht beobachtet werden (<sup>1</sup>H-NMR-Messungen bei verschiedenen Konzentrationen).
- [6] Vgl. F. Vögtle, W. M. Müller, *Angew. Chem.* 96 (1984) 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 712.
- [7] Die Unterschiede zwischen Fest/Flüssig- und Flüssig/Flüssig-Extraktion sind auf Wirt/Gast-Solvations/Desolvationseffekte, Grenzflächenefekte, Kristallgitter-Kräfte usw. zurückzuführen.
- [8] Vgl. F. Diederich, K. Dick, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 8024.

## [4+2]-Cycloadditionen von 2,3-Diazido-1,3-butadienen: Ein neuer Zugang zu vicinalen Vinyldiaziden und 1,4-Dicyanverbindungen\*\*

Von Klaus Banert\*

Vinyldiazide interessieren aufgrund ihrer vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten<sup>[1]</sup>. Kürzlich wurde über einfache Synthesen für 2,3-Diazido-1,3-butadiene (**1**, **9**, **10**, **13–16**) berichtet<sup>[2–4]</sup>, die durch Photolyse oder Thermolyse interessante Azirine und Biazirinyle zugänglich machen<sup>[3,4]</sup>. In der vorliegenden Arbeit werden [4+2]-Cycloadditionen der 2,3-Diazido-1,3-butadiene vorgestellt, die einen neuen Weg zu vicinalen Vinyldiaziden und 1,4-Dicyanverbindungen weisen.



2,3-Diazido-1,3-butadien **1** reagiert mit 4-Phenyl-1,2,4-triazol-3,5-dion (PTAD) zum Diels-Alder-Produkt **2**, das photolytisch oder thermisch in die 1,4-Dicyanverbindung **3** umgewandelt werden kann (Tabelle 1)<sup>[5]</sup>. Für den Zerfall von vicinalen Vinyldiaziden zu Dinitrilen existieren bereits zahlreiche Beispiele<sup>[6–9]</sup>. Gezielte Synthesen waren bisher aber nur für solche vicinalen Diazide bekannt<sup>[10]</sup>, bei denen zwei flankierende, elektronenziehende Substituenten die Einführung der beiden Azidgruppen erleichtern<sup>[9,11]</sup> oder bei denen die Azidgruppen *ortho*-ständig in einem aromatischen System angeordnet sind<sup>[8,12]</sup>. Das Diazid **1** setzt sich nicht nur mit PTAD, sondern auch mit Tetracyanethylen (TCNE), Tricyanethylencarbonsäure-methyl-ester<sup>[13]</sup>, Dicyanumfumarsäure-dimethylester<sup>[14]</sup>, Maleinsäure-anhydrid, *N*-Phenylmaleimid oder Fumarsäuredichlorid in einer [4+2]-Cycloaddition um. Besonders hohe Ausbeuten erhält man mit TCNE. Zunächst entsteht das vicinale Vinyldiazid **4**, das durch Thermolyse oder Photolyse in die Hexacyanverbindung **5** übergeführt wird (Tabelle

[\*] Dr. K. Banert  
Fachbereich 8, Organische Chemie II  
der Universität – Gesamthochschule  
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

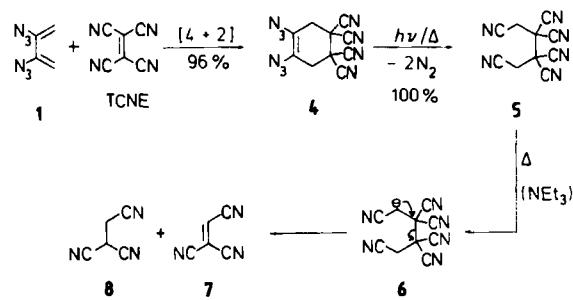
[\*\*] Reaktionen ungesättigter Azide. 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Frau R. Stözel sei für die Unterstützung bei einigen Synthesen gedankt. – 3. Mitteilung: [4].

1). Diese Reaktionen sind genauso wie die Sequenz **1** + PTAD  $\rightarrow$  **2**  $\rightarrow$  **3** eine *cis*-Addition zweier NC-CH<sub>2</sub>-Gruppen an ein elektronenarmes Dienophil. Bei längerer Thermolyse zerfällt **5** in die Bruchstücke **7**<sup>[15]</sup> und **8**<sup>[15]</sup>. Da diese Spaltung durch Basen (wie NEt<sub>3</sub>) katalysiert wird, erscheint die Zwischenstufe **6** plausibel.

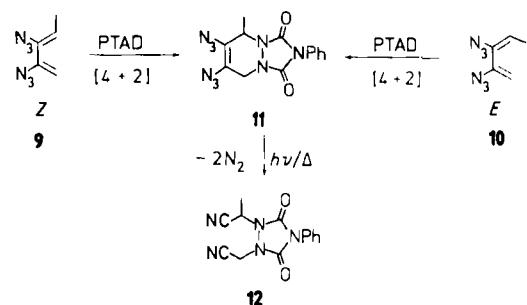
Tabelle 1. Einige physikalische Daten der neuen Verbindungen **2**–**5**, **11**, **12** und **17**–**20**. <sup>1</sup>H-NMR bei 400 MHz, <sup>13</sup>C-NMR bei 100 MHz, Spektren von **2**, **3**, **11** und **12** in CDCl<sub>3</sub>; Spektren von **17**–**20** in [D<sub>6</sub>]Aceton.

- 2:** Hellgelber Feststoff; IR:  $\bar{\nu}$  = 2110, 1715, 1420 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 4.22 (s, 4 H), 7.49 (m, 5 H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 43.4 (t, 144 Hz), 116.3 (s), 125.3 (d, 164 Hz), 128.5 (d, 162 Hz), 129.3 (d, 162 Hz), 130.7 (s), 152.2 (s)
- 3:** Farbloser Feststoff; IR:  $\bar{\nu}$  = 1740, 1500, 1415 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 4.61 (s, 4 H), 7.51 (s, 5 H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 36.2 (t, 151 Hz), 112.2 (t, 7 Hz), 125.4 (ddd, 165, 7 und 6 Hz), 129.5 (dt, 162 und 7 Hz), 129.6 (dd, 163 und 8 Hz), 129.9 (t, 9 Hz), 153.7 (t, 4 Hz)
- 4:** Hellbrauner Feststoff; IR (THF):  $\bar{\nu}$  = 2110 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]THF):  $\delta$  = 3.60 (s); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]THF):  $\delta$  = 32.2 (t, 140 Hz), 39.7 (tt, 6 und 5 Hz), 111.3 (s), 116.3 (s); <sup>15</sup>N-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> als externer Standard):  $\delta$  = -290.4, -146.1, -142.3, -113.8 (CN)
- 5:** <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]THF):  $\delta$  = 4.14 (s); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]THF):  $\delta$  = 26.3 (t, 145 Hz), 42.7 (s), 109.3 (t, 4 Hz), 112.9 (t, 11 Hz); <sup>15</sup>N-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = -116.6 (2CN), -106.0 (4CN)
- 11:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.48 (d, 6.3 Hz, 3 H), 4.08 (dd, 15.0 und 1.6 Hz, 1 H), 4.40 (d, 15 Hz, 1 H), 4.54 (q, br, 6.3 Hz, 1 H), 7.4–7.55 (m, 5 H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 16.0 (q), 43.7 (t), 50.7 (d), 116.1 (s), 121.8 (s), 125.2 (d), 128.4 (d), 129.2 (d), 130.8 (s), 151.3 (s), 153.0 (s)
- 12:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.73 (d, 7 Hz, 3 H), 4.66 (s, 2 H), 5.21 (q, 7 Hz, 1 H, CHMe), 7.4–7.55 (m); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 16.5 (qd, 132 und 5 Hz), 37.3 (t, 151 Hz), 45.5 (dq, 147 und 4 Hz), 112.4 (t, 7 Hz), 116.2 (dq, 9 und 6 Hz), 125.4 (dt, 165 und 6 Hz), 129.4 (dt, 162 und 7 Hz), 129.5 (dd, 164 und 9 Hz), 130.0 (t, 10 Hz), 153.5 (d, 3 Hz), 154.4 (t, 4 Hz)
- 17:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.72 (d, 7 Hz, 6 H), 3.89 (m, 2 H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 16.4 (q), 38.3 (d), 44.5 (s), 111.0 (s), 112.0 (s), 122.8 (s)
- 18:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.74 (d, 7 Hz, 6 H), 3.87 (m, 2 H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 15.6 (q), 38.5 (d), 46.7 (s), 109.4 (s), 111.8 (s), 123.9 (s)
- 19:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 2.03 (d, 7 Hz, 6 H), 4.61 (q, 7 Hz, 2 H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 17.2 (q), 35.1 (d), 47.2 (s), 108.8 (s), 109.3 (s), 115.9 (s)
- 20:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 2.05 (d, 7 Hz, 6 H), 4.62 (q, 7 Hz, 2 H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 17.1 (q), 35.0 (d), 46.9 (s), 108.5 (s), 108.7 (s), 115.4 (s)

belle 1). Die Ausbeute (bezogen auf **9** oder **10**) beträgt 91%. Die *Z*-ständige Methylgruppe bewirkt, daß **9** bei der Cycloaddition schneller als **1** reagiert, da **9** noch elektronenreicher als **1** ist. Dagegen behindert die *E*-ständige Me-

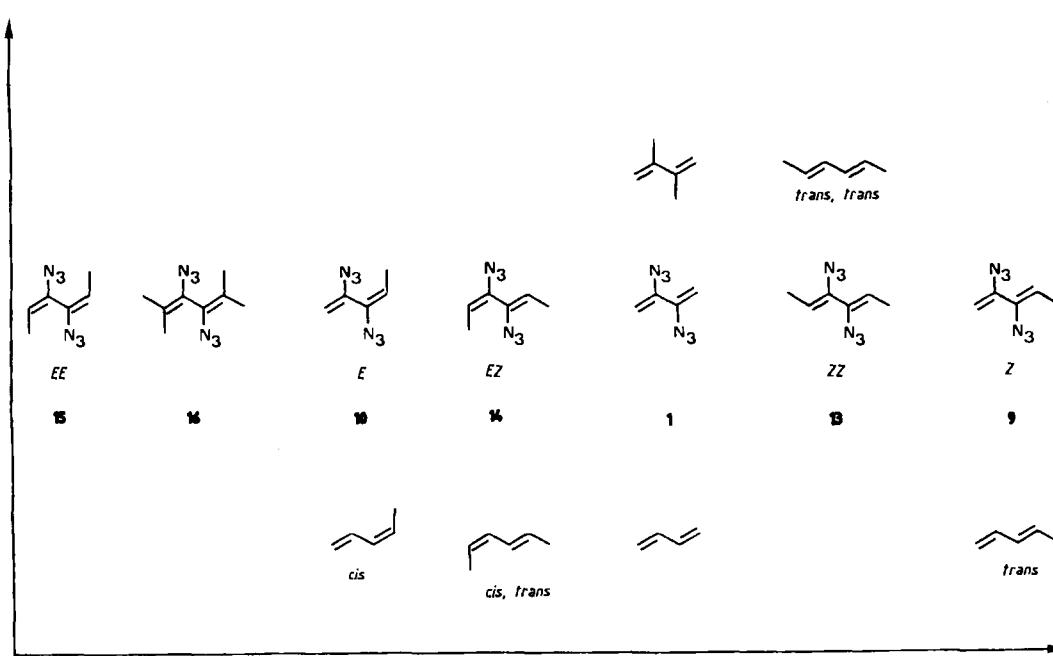


thylgruppe bei **10** eine cisoide Anordnung des Diens. Deshalb reagiert **10** bei Diels-Alder-Reaktionen langsamer als **1**. Ähnliche Geschwindigkeitsunterschiede beobachtet man bei den [4+2]-Cycloadditionen von **13**–**16** mit TCNE: So setzt sich **13** erheblich schneller um als **14**, während **15** ebenso wie **16** keine Diels-Alder-Reaktion mehr eingeht<sup>[16, 17]</sup>. Die Reaktion **16**–**22** erfordert drei Monate bei Raumtemperatur. Die Stereospezifität der Cycloaddition an **13** und **14** zeigt sich daran, daß die Diaste-

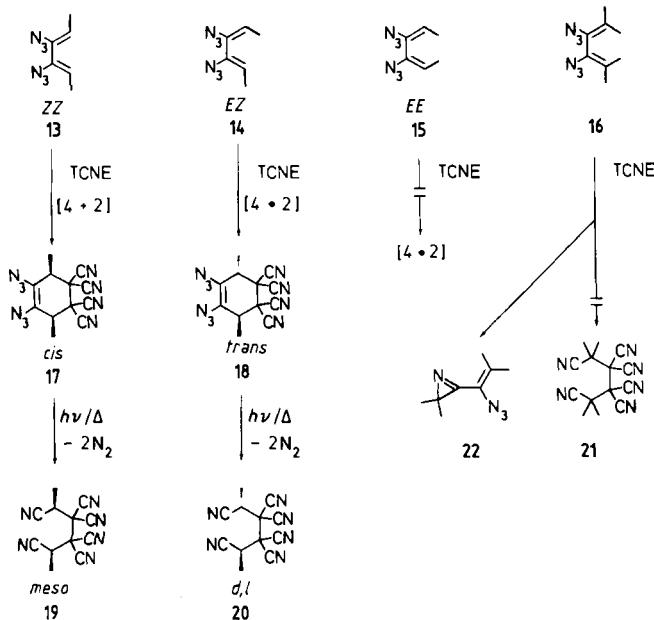


reomere **17** bzw. **18** (Folgeprodukte **19** bzw. **20**) (Tabelle 1) mit > 95% *de* (NMR) entstehen.

Die Reaktivitäten der Diene **1**, **9**, **10** und **13**–**16** lassen sich durch Konkurrenzversuche miteinander vergleichen, wobei einige Kohlenwasserstoffe das Bild ergänzen<sup>[18]</sup>.



Schema 1. Reaktivität bei [4+2]-Cycloadditionen mit TCNE oder PTAD, qualitativer Vergleich. Die Reaktivität steigt in Richtung der beiden Pfeile.



Schema 1 faßt die Ergebnisse qualitativ zusammen. Bei den Aziden hemmen *E*-ständige Methylgruppen die [4+2]-Cycloadditionen, während *Z*-ständige Methylgruppen beschleunigend wirken. Der Vergleich der Diazide mit den analogen Kohlenwasserstoffen zeigt, daß die zusätzlichen Azidgruppen schnellere Diels-Alder-Reaktionen ermöglichen. Dieser Effekt fällt aber kleiner aus als beim Ersatz von Wasserstoff durch Methylgruppen: **1** reagiert rascher als 1,3-Butadien, aber deutlich langsamer als 2,3-Dimethyl-1,3-butadien. Eine unerwartete Stellung in Schema 1 nimmt **13** ein. Mit zwei aktivierenden Methylgruppen zeigt **13** zum einen eine langsamere Cycloaddition als **9** mit nur einer solchen Gruppe; zum anderen setzt sich **13** langsamer um als der analoge Kohlenwasserstoff (*E,E*)-2,4-Heptadien.

Das Synthesepotential der 2,3-Diazido-1,3-butadiene vom Typ **1** ist mit den beschriebenen Reaktionen noch nicht ausgeschöpft. Erste Versuche belegen, daß auch [2+2]-Cycloadditionen und 1,3-dipolare Cycloadditionen möglich sind.

Eingegangen am 7. April,  
veränderte Fassung am 26. Mai 1987 [Z 2186]

- [1] G. Smolinsky, C. A. Pryde in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Azido Group*, Wiley-Interscience, London 1971, S. 555; G. L'abbé, *Angew. Chem.* 87 (1975) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 775; A. Hassner in E. F. V. Scriven (Hrsg.): *Azides and Nitrenes*, Academic Press, Orlando, FL (USA) 1984, S. 35.
- [2] H. Priebe, *Angew. Chem.* 96 (1984) 728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 736.
- [3] K. Banert, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5261.
- [4] K. Banert, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [5] Reaktionen mit PTAD wurden in Chloroform, Reaktionen mit TCNE in Aceton oder THF bei Raumtemperatur (eventuell unter Kühlung) durchgeführt. Diese Lösungsmittel wurden auch bei Thermolysen (20–60°C) und Photolysen (–10 bis –40°C, Quecksilberhochdruckbrenner, Duran-Gefäße) benutzt.
- [6] G. Smolinsky, C. A. Pryde, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 2411.
- [7] J. H. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 1147; D. S. Pearce, M.-S. Lee, H. W. Moore, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 1362; A. Yabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 789; 54 (1981) 1176.
- [8] J. H. Hall, E. Patterson, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5856; M. E. Peek, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 1974, 1260.
- [9] J. A. VanAllen, W. J. Priest, A. S. Marshall, G. A. Reynolds, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 1100; H. W. Moore, M.-S. Lee, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3645; D. S. Pearce, M. J. Locke, H. W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6181.
- [10] Einfache vicinale Vinyldiazide (d. h. ohne direkt benachbarte elektro-  
nenziehende Substituenten oder ohne aromatische Struktur) waren bis-

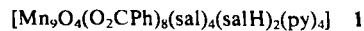
her nicht isoliert, sondern nur als Zwischenstufen vorgeschlagen worden: A. Hassner, R. J. Isbister, A. Friederang, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2939.

- [11] A. Mustafa, S. M. A. D. Zayed, S. Khattab, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 145; W. I. Awad, S. M. A. R. Omran, F. Nagieb, *Tetrahedron* 19 (1963) 1591; W. L. Mosby, M. L. Silva, *J. Chem. Soc.* 1964, 3990; E. Winkelmann, *Tetrahedron* 25 (1969) 2427; H. W. Moore, D. L. Maurer, D. S. Pearce, M. S. Lee, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1984; P. Gangneux, E. Marechal, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 1466; W. H. Gilligan, M. J. Kamlet, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1675; U. Chandra Singh, M. S. Ramachandran, N. R. Subbaratnam, V. K. Kelkar, *Spectrochim. Acta Part A* 35 (1979) 663.
- [12] W. L. Mosby, M. L. Silva, *J. Chem. Soc.* 1965, 1003; R. Bolton, J. P. B. Sandall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1978, 1288.
- [13] T. Goi, A. B. Padias, H. K. Hall, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4920.
- [14] C. J. Ireland, J. S. Pizay, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 4; C. J. Ireland, K. Jones, J. S. Pizay, S. Johnson, *Synth. Commun.* 6 (1976) 185.
- [15] C. L. Dickinson, D. W. Wiley, B. C. McKusick, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 6132.
- [16] Wird ein Gemisch aus **13–15** mit TCNE umgesetzt, so bildet sich aufgrund der großen Reaktivitätsunterschiede zunächst **17**, das sich leicht von **14** und **15** trennen läßt; auch **18** ist leicht von **15** zu trennen. NMR-Untersuchungen zeigen, daß die Ausbeuten an **17–20** ähnlich hoch sind wie die bei der Reaktion **1–4–5**.
- [17] Aus **16** und TCNE bildet sich kein **21**. Diese Verbindung wurde bereits synthetisiert: W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little, C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 2783.
- [18] Ausführliche kinetische Untersuchungen über Cycloadditionen der Kohlenwasserstoffe mit TCNE: C. Rücker, D. Lang, J. Sauer, H. Friege, R. Sustmann, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1663. (*E,E*)-2,4-Hexadien wird hierbei erwartungsgemäß erheblich schneller umgesetzt als (*E*)-1,3-Pentadien.

### Salicylat-vermittelte Bildung des diskreten, gemischvalenten, neunkernigen Mangankomplexes $[\text{Mn}_9\text{O}_4(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{sal})_4(\text{salH})_2(\text{py})_4]$ ( $\text{salH}_2$ = Salicylsäure, $\text{py}$ = Pyridin)\*\*

Von Cheryl Christmas, John B. Vincent, John C. Huffman, George Christou\*, Hsiao-Rong Chang und David N. Hendrickson

Neue Entwicklungen in der  $\text{Fe}^{III}$ -Chemie haben bestätigt, daß Mehrkernkomplexe ( $n > 4$ ) mit verknüpfenden Carboxylat- oder Carboxylat- und Amingruppen selbst dann synthetisiert werden können, wenn nicht damit zu rechnen ist, daß die Aggregation der Metallatome durch Metall-Metall-Bindungen unterstützt wird. Eisenkomplexe dieser Art wurden durch hydrolytische Reaktionen aus kleineren Komplexen hergestellt; bisher wurden acht<sup>[1]</sup> und elfkernige Spezies<sup>[2]</sup> strukturell charakterisiert. Diese Einheiten werden durch Oxid- und Hydroxidbrücken zusammengehalten. Unsere Arbeiten konzentrieren sich auf das benachbarte 3d-Metall Mangan. Wir haben bereits früher über die nicht-hydrolytische, durch Bipyridin (bpy) vermittelte Umwandlung von Dreikernkomplexen  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]^{10-}$  ( $\text{R} = \text{Me, Ph}$ ;  $\text{L} = \text{Pyridin (py), H}_2\text{O}$ ) in die Vierkernspezies mit dem nicht planaren  $[\text{Mn}_4\text{O}_2]$ -Gerüst berichtet<sup>[3,4]</sup>. Wir fanden nun, daß diese Reaktion bei Verwendung von Salicylsäure ( $\text{salH}_2$ ) anstelle von bpy zu noch höherer Aggregation führt, und berichten über die Darstellung des bemerkenswerten neunkernigen Komplexes **1**.



[\*] Prof. Dr. G. Christou, C. Christmas, J. B. Vincent, Dr. J. C. Huffman  
Department of Chemistry and the Molecular Structure Center,  
Indiana University  
Bloomington, IN 47405 (USA)

H.-R. Chang, Prof. Dr. D. N. Hendrickson  
School of Chemical Sciences, University of Illinois  
Urbana, IL 61801 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der U.S. National Science Foundation gefördert (CHE 8507748).