

in *n*-Hexan gelösten potentiellen Gäste mit einer ( $1 \times 10^{-3}$  M) wäßrig-salzsaurer Lösung des Wirts 1 ermöglichen (Wirt:Gast = 1:0.75:0.75). Folgende Substanzgemische wurden eingesetzt: I: Phenanthren/Anthracen; II: Phenanthren/Dihydrophenanthren; III: Pyren/Hexahydropyren; IV: Acenaphthylen/Acenaphthen; V: Triphenylen/Dodecahydrotriphenylen. Nach der Trennung wurden die Phasen  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. (Die Hexanlösung wurde zu diesem Zweck eingedampft und der Rückstand in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen.) Dabei zeigte sich, daß aus den Gemischen III und V bei kontinuierlicher Extraktion der aromatische Kohlenwasserstoff (Pyren; Triphenylen) zu über 70% in die wäßrige Phase transferiert wird, während das jeweilige teilhydrierte Aren in der wäßrigen Phase durch  $^1\text{H-NMR}$ -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 Ultraschallung 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 Molekülmasse getrennt worden. Angesichts dieser Befunde fragten wir uns: Kann aus einer Lösung z.B. von Fluoranthren, Naphthalin, Anthracen, Chrysen und Adamantan in Paraffinöl eine der Komponenten – wie sie in Teeren vorliegen – selektiv extrahiert werden? Mit der salzsaurer Lösung von 1 wurde hieraus in der Tat durch einmaliges Ausschütteln (mehrstündiges Rühren) ausschließlich reines Fluoranthren 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 wäßrig-salzsaurer Lösung von 1 von der Hexanlösung getrennt ist. Nach ca. 12 h Rühren findet man im zuvor „leeren“ Schenkel ausschließlich Phenanthren (25% der eingesetzten Menge), während Naphthalin nicht nachgewiesen werden konnte ( $^1\text{H-NMR}$ ).

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

- [1] Komplexierung von Kohlenwasserstoffen der Benzol- und Naphthalin-Reihe in wäßriger Lösung: a) K. Mori, K. Odashima, A. Itai, Y. Iitaka, 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. Philippi, J. Pöhlmann, *ibid.* 96 (1984) 907 bzw. 23 (1984) 908; f) M. A. Petti, T. J. Shepodd, D. A. Dougherty, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 807.
- [2] Komplexierung 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-Benzotricarbonyl-trichlorid und 13.74 g (54.0 mmol) 4,4'-Bis(*N*-methyldimethylamino)ethyldiphenylmethan, 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  $\text{SiO}_2$  (Laufmittel: Dichlormethan/Ethanol 20:1) gereinigt: 4% Reinausbeute,  $\text{Fp} = 221\text{--}226^\circ\text{C}$ . 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-

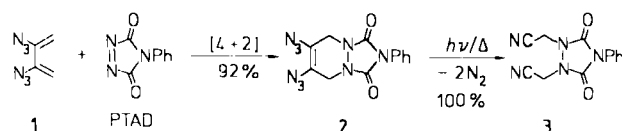
stand mit 15proz. Salzsäure angesäuert und weitere 2 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird mit festem Natriumhydroxid alkalisch gestellt und fünfmal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Dichlormethan-Extrakte werden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der feste Rückstand wird an einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule (basisch) mit Dichlormethan/Ethanol (100:35) als Elutionsmittel getrennt. Ausbeute an 1: 359 mg (2%),  $\text{Fp} = 78^\circ\text{C}$  (Zers.). In einigen Fällen fiel aus der salzsaurer Lösung vor der Neutralisation das Hydrochlorid 2 aus; Zersetzung ab  $242^\circ\text{C}$ . Korrekte Elementaranalysen sowie  $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Daten von 1–3 liegen vor.

- [4] Fluoreszenzmessungen bei  $20^\circ\text{C}$  mit Perkin-Elmer Model 204-A. Anregungswellenlänge 440 nm, Emissionswellenlänge 470 nm (Perylen). Die Konzentration des Fluoreszenzindikators betrug  $1 \times 10^{-8}$  M, die Wirtkonzentration wurde von 0 bis  $10^{-3}$  M variiert. Als Lösungsmittel diente Methanol.
- [5] Micellenbildung konnte bei einer Wirtkonzentration von  $<3 \times 10^{-2}$  M nicht beobachtet werden ( $^1\text{H-NMR}$ -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, Grenzflächeneffekte, Kristallgitter-Kräfte usw. zurückzuführen.
- [8] Vgl. F. Diederich, K. Dick, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 8024.

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

Von Klaus Banert\*

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



2,3-Diazo-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-methylester<sup>[13]</sup>, Dicyanfumarsäure-dimethylester<sup>[14]</sup>, Maleinsäureanhydrid, *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. Stötzl sei für die Unterstützung bei einigen Synthesen gedankt. – 3. Mitteilung: [4].

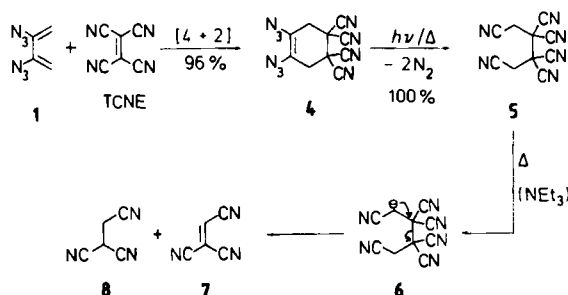
1). Diese Reaktionen sind genauso wie die Sequenz  $1 + \text{PTAD} \rightarrow 2 \rightarrow 3$  eine *cis*-Addition zweier  $\text{NC}-\text{CH}_2$ -Gruppen an ein elektronenarmes Dienophil. Bei längerer Thermolyse zerfällt **5** in die Bruchstücke **7**<sup>[15]</sup> und **8**<sup>[15]</sup>. Da diese Spaltung durch Basen (wie  $\text{NEt}_3$ ) katalysiert wird, erscheint die Zwischenstufe **6** plausibel.

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der neuen Verbindungen **2–5**, **11**, **12** und **17–20**.  $^1\text{H}$ -NMR bei 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ -NMR bei 100 MHz, Spektren von **2**, **3**, **11** und **12** in  $\text{CDCl}_3$ ; Spektren von **17–20** in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ .

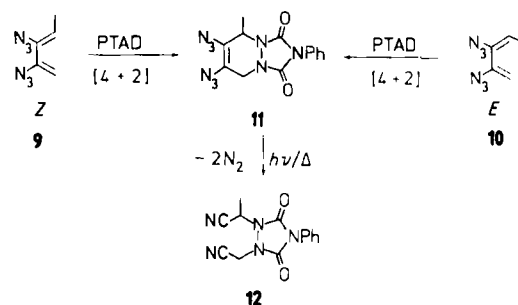
<b>2</b> : Hellgelber Feststoff; IR: $\tilde{\nu}=2110, 1715, 1420 \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR: $\delta=4.22$ (s, 4 H), 7.49 (m, 5 H); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta=43.4$ (t, 144 Hz), 116.3 (s), 125.3 (d, 164 Hz), 128.5 (d, 162 Hz), 129.3 (d, 162 Hz), 130.7 (s), 152.2 (s)
<b>3</b> : Farbloser Feststoff; IR: $\tilde{\nu}=1740, 1500, 1415 \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR: $\delta=4.61$ (s, 4 H), 7.51 (s, 5 H); $^{13}\text{C}$ -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)
<b>4</b> : Hellbrauner Feststoff; IR (THF): $\tilde{\nu}=2110 \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ): $\delta=3.60$ (s); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ): $\delta=32.2$ (t, 140 Hz), 39.7 (tt, 6 und 5 Hz), 111.3 (s), 116.3 (s); $^{15}\text{N}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , $\text{CH}_3\text{NO}_2$ als externer Standard): $\delta=-290.4, -146.1, -142.3, -113.8$ (CN)
<b>5</b> : $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ): $\delta=4.14$ (s); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ): $\delta=26.3$ (t, 145 Hz), 42.7 (s), 109.3 (t, 4 Hz), 112.9 (t, 11 Hz); $^{15}\text{N}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ): $\delta=-116.6$ (2CN), $-106.0$ (4CN)
<b>11</b> : $^1\text{H}$ -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); $^{13}\text{C}$ -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)
<b>12</b> : $^1\text{H}$ -NMR: $\delta=1.73$ (d, 7 Hz, 3 H), 4.66 (s, 2 H), 5.21 (q, 7 Hz, 1 H, $\text{CHMe}$ ), 7.4–7.55 (m); $^{13}\text{C}$ -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)
<b>17</b> : $^1\text{H}$ -NMR: $\delta=1.72$ (d, 7 Hz, 6 H), 3.89 (m, 2 H); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta=16.4$ (q), 38.3 (d), 44.5 (s), 111.0 (s), 112.0 (s), 122.8 (s)
<b>18</b> : $^1\text{H}$ -NMR: $\delta=1.74$ (d, 7 Hz, 6 H), 3.87 (m, 2 H); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta=15.6$ (q), 38.5 (d), 46.7 (s), 109.4 (s), 111.8 (s), 123.9 (s)
<b>19</b> : $^1\text{H}$ -NMR: $\delta=2.03$ (d, 7 Hz, 6 H), 4.61 (q, 7 Hz, 2 H); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta=17.2$ (q), 35.1 (d), 47.2 (s), 108.8 (s), 109.3 (s), 115.9 (s)
<b>20</b> : $^1\text{H}$ -NMR: $\delta=2.05$ (d, 7 Hz, 6 H), 4.62 (q, 7 Hz, 2 H); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta=17.1$ (q), 35.0 (d), 46.9 (s), 108.5 (s), 108.7 (s), 115.4 (s)

Bei der Umsetzung mit PTAD führt **9** ebenso wie **10** zum vicinalen Vinyldiazid **11**, das durch Photolyse oder Thermolyse in die 1,4-Dicyanverbindung **12** übergeht (Ta-

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-

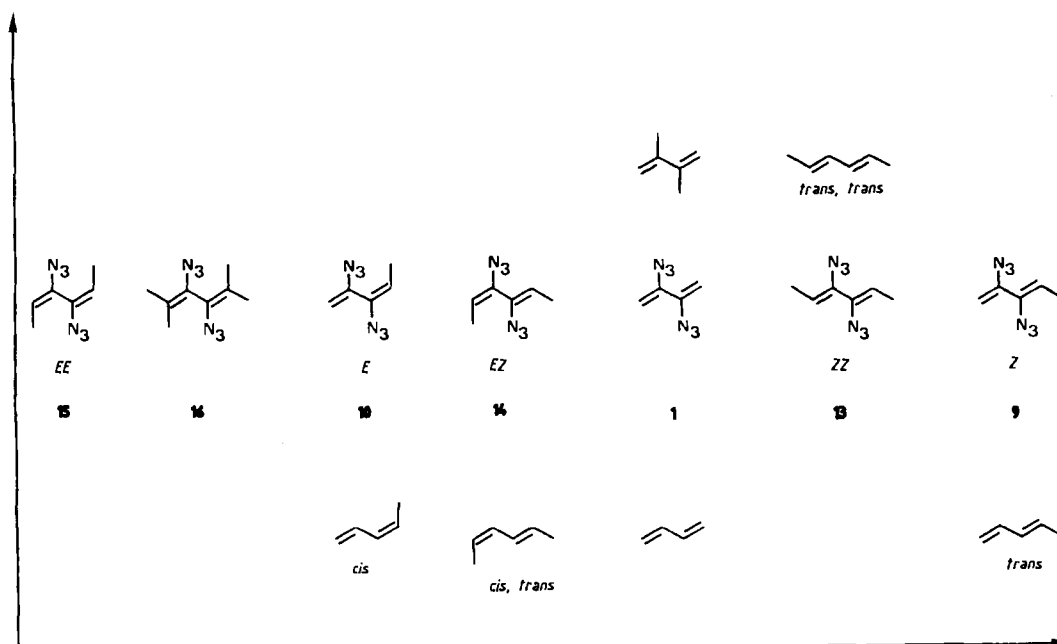


thylgruppe bei **10** eine cisoide Anordnung des Diens. Deshalb reagiert **10** bei Diels-Alder-Reaktionen langsamer als **1**. Ähnliche Geschwindigkeitsunterschiede beobachtet man bei den  $[4+2]$ -Cycloadditionen von **13–16** mit TCNE: So setzt sich **13** erheblich schneller um als **14**, während **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-

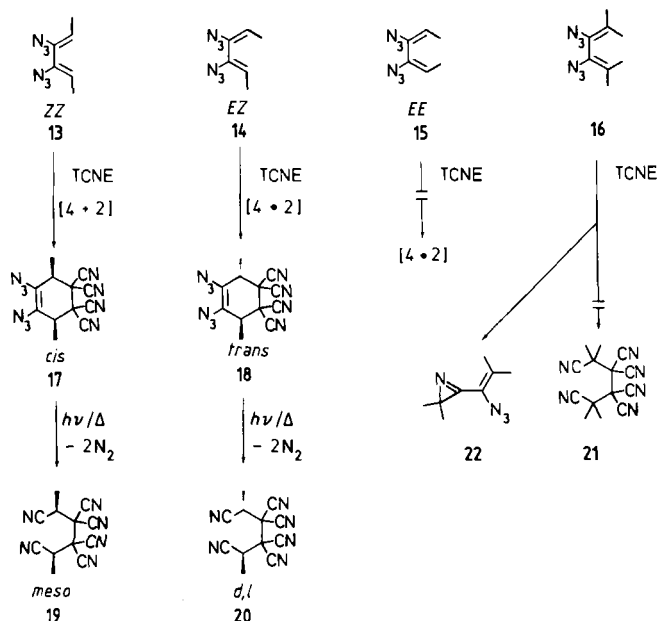


reomere **17** bzw. **18** (Folgeprodukte **19** bzw. **20**) (Tabelle 1) mit >95% *de* (NMR) entstehen.

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-Hexadien.

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 Vinylidiazide (d.h. ohne direkt benachbarte elektronenziehende Substituenten oder ohne aromatische Struktur) waren bis-

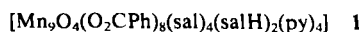
her nicht isoliert, sondern nur als Zwischenstufen vorgeschlagen worden: A. Hassner, R. J. Isbister, A. Friederang, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2939.

- [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. Marchal, *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. Gotoh, A. B. Padias, H. K. Hall, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4920.
- [14] C. J. Ireland, J. S. Pizey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 4; C. J. Ireland, K. Jones, J. S. Pizey, 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, gemischtvalenten, neunkernigen Mangankomplexes $[\text{Mn}_9\text{O}_4(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{sal})_4(\text{salH})_2(\text{py})_4]$ ( $\text{salH}_2 = \text{Salicylsäure}$ , $\text{py} = \text{Pyridin}$ )\*\*

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

Neue Entwicklungen in der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -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  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]^{0,+}$  ( $\text{R} = \text{Me, Ph}$ ;  $\text{L} = \text{Pyridin (py), H}_2\text{O}$ ) 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).