

- [17] Vgl. die Zuordnung von *syn anti*- α -Hydroxy- β -alkylketonen bei S. Hüning, C. Marschner, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1329.
- [18] (2S,3S)-*O*-Acetyl-2-hydroxy-3-methylvaleriansäure kann aus L-Isoleucin (Isoamylnitrit, Eisessig, Natriumacetat, 15 °C, 48 h, 53%, $K_p = 85 \text{ C}^{-3} \times 10^{-2} \text{ mbar}$, $[\alpha]_D^{25} = -14.0$ ($c = 1.25; \text{CHCl}_3$) [P. A. Plattner, K. Vogler, R. O. Studer, P. Quitt, W. Keller-Schierlein, *Helv. Chem. Acta* 46 (1963) 927] hergestellt, und nach Überführung ins Säurechlorid (SOCl_2 , $K_p = 89 \text{ C}^{-1} 18 \text{ Torr}$, 91%) zum (4S)-3-(2S,3S)-(O-Acetyl-2-hydroxy-3-methyl-1-oxopentyl)-4-(phenylmethyl)-2-oxazolidinon[8,13] [$F_p = 77 \text{ C}$; $[\alpha]_D^{25} = +47.7$ ($c = 1.0, \text{CDCl}_3$); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.89$ (d, 1 H, $J_{2,3} = 4.2 \text{ Hz}$; C/OAc); 96%] umgesetzt werden.
- [19] Diastereoselektivität der Enolatoxidation: ($\beta R,4S$)-7b: 92:8 (R,S) matched pair, ($\beta S,4S$)-7b: 27:73 (R,S) mismatched pair; ($\beta R,4S$)-7c: 93:7 (R,S) matched pair, ($\beta S,4S$)-7c: 13:87 (R,S) mismatched pair.
- [20] Diastereoselektivität der Enolatoxidation: ($\beta R,4S$)-7a: 64:36 (R,S); ($\beta S,4S$)-7a: 67:33 (R,S).
- [21] a) A. G. Davis, C. D. Hall, *J. Chem. Soc.* (1963) 1192; b) A. G. Davis, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. B* 1968, 1074.
- [22] (4S)-(2-Hydroxy-3-methyl-1-oxobutryyl)-4-(phenylmethyl)-2-oxazolidinon im Diastereomerenverhältnis 67:33 (2R:2S). Nach Trennung der Diastereomeren durch Flash-Chromatographie und Abspaltung des Hilfsstoffs [2b] ergibt sich für die Minorkomponente ein Drehwert $[\alpha]_D^{25} = +12.6$ ($c = 1.0; \text{CHCl}_3$), der aufgrund des Vergleichs mit Literaturdaten $[\alpha]_D^{25} = +16.9$ ($c = 1.0; \text{CHCl}_3$), der 1- α -Hydroxyisovaleriansäure zukommt [vgl. A. H. Cook, S. E. Cox, T. H. Farmer, *J. Chem. Soc.* 1949, 1026].

Oxidative Spaltung von Triethylentetramin (trien) unter Bildung von Diethylentriamin (dien) und Struktur des siebenkernigen $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ -Komplexes $[\text{Mn}_7(\text{trien})_2(\text{dien})_2\text{O}_4(\text{OAc})_8](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^{**}$

Von Rajumati Bhula und David C. Weatherburn*

Mehrkerne Mangankomplexe mit dem Metall in den Oxidationsstufen II, IV und V haben interessante spektroskopische und magnetische Eigenschaften und können darüber hinaus auch Modellverbindungen für manganhaltige Biomoleküle sein^[1–4]. Wir untersuchen Mangankomplexe linearer Polyamine und haben Mn^{III} -Komplexe mit Diethylentriamin (dien)^[5] sowie Mn^{II} - und gemischtvalente $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Komplexe mit 1,5,8,12-Tetraazadodecan (3,2,3-tet)^[6] beschrieben. Verwendet man nun den Liganden Triethylentetramin (trien), so lässt sich eine Spezies isolieren, die belegt, daß unter bestimmten experimentellen Bedingungen der Polyamin-Ligand oxidiert werden kann.

Wird trien mit Mangan(III)-acetat und Natriumacetat in Methanol umgesetzt, so fallen nach Zugabe von NH_4PF_6 rote Nadeln des neuartigen siebenkernigen Mangansalzes **1** aus. Dieselbe Verbindung kann auch isoliert werden, wenn bei sonst gleicher Reaktionsführung Mangan(II)-acetat eingesetzt wird.



Im strukturell charakterisierten^[7] Kation von **1** (Abb. 1) liegt Mn1 auf einem Inversionszentrum, alle anderen Atome haben dagegen keine speziellen Lagen. Insgesamt lässt sich die Struktur des Kations am besten als bestehend aus zwei $[\text{Mn}_4(\mu_3-\text{O})_2]$ -Einheiten mit Schmetterlingsstruktur^[6, 8–10] und einem gemeinsamen Manganatom (Mn1) an den „Flügelspitzen“ beschreiben. Aufgrund der Gesamtladung liegen im Kation von **1** vermutlich sechs Mn^{III} - und ein Mn^{II} -Zentrum vor. Die Abstände von Mn1 zu den Nachbaratomen (Abb. 2) legen dieses als das Mn^{II} -Zentrum nahe und zeigen

[*] Dr. D. C. Weatherburn, Dr. R. Bhula
Department of Chemistry, Victoria University of Wellington
P.O. Box 600, Wellington (Neuseeland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Internal-Grants-Committee der Victoria-University gefördert. Wir danken Dr. W. T. Robinson, University of Canterbury, für die Erstellung des kristallographischen Datensatzes.

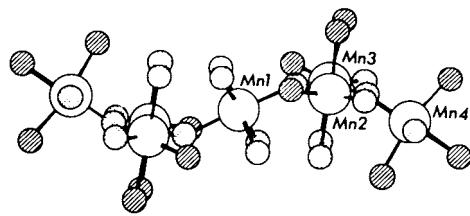


Abb. 1. Anordnung der Manganatome und der an Mangan koordinierten Atome im Kation von **1**.

auch, daß der Komplex valenzfixiert ist. Die Abstände der μ_3 -Oxo- und μ_2 -Acetato-Sauerstoffatome zu Mn2, Mn3 und Mn4 sind vergleichbar mit den Abständen zu Mn^{III} -Zentren in ähnlichen Komplexen^[5, 6, 8–16].

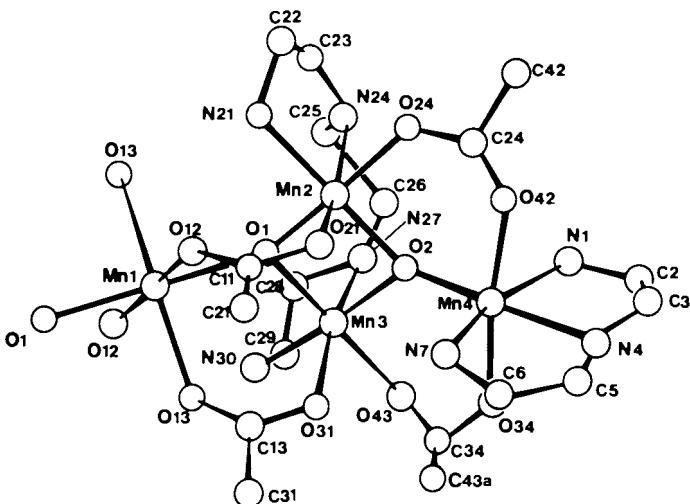


Abb. 2. Struktur der asymmetrischen Einheit des Kations von **1** im Kristall.

Bemerkenswert sind die Abstände von Mn2 und Mn3 zu den N-Atomen des Aminliganden: Sie sind kurz im Falle der primären und lang im Falle der sekundären Amingruppen. Diese Verzerrung ist viel größer als die normalerweise für Mn^{III} -Zentren beobachtete und ist vermutlich eher auf die sterische Belastung des trien-Liganden, der zwei Metallzentren verbrückt, zurückzuführen als auf eine Jahn-Teller-Verzerrung. Die Mn-O_{oxo}-Bindung ist *trans* zur kurzen Mn-N-Bindung. Ein ähnlicher Fall, bei dem ein struktureller *trans*-Effekt der Mn-O_{oxo}-Bindung ausblieb, wurde kürzlich beschrieben^[15]. Die Mn4-N-Bindungslängen liegen in dem für Mn^{III} -Zentren mit Jahn-Teller-verzerrter Koordinationsphäre erwarteten Bereich^[6, 15].

Das ESR-Spektrum von **1** in glasartig erstarrtem DMF weist ein Sechsliniensignal mit Zentrum bei $g = 1.97$, $A = 100 \text{ G}$, sowie ein intensitätsschwaches, breites Signal bei

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] im Kation von **1**.

Mn1	Mn2	3.601 (3)	Mn1	Mn3	3.551 (3)
Mn2	Mn3	2.781 (4)	Mn3	Mn4	3.344 (5)
Mn2	Mn4	3.418 (4)	Mn1	O1	2.208 (11)
Mn1	O12	2.148 (13)	Mn1	O13	2.167 (12)
Mn2	O1	1.836 (12)	Mn2	O2	1.924 (12)
Mn2	O21	2.258 (13)	Mn2	O24	1.950 (14)
Mn2	N24	2.385 (17)	Mn2	N21	2.101 (15)
Mn3	O1	1.864 (12)	Mn3	O2	1.914 (13)
Mn3	O31	2.263 (14)	Mn3	O34	1.987 (14)
Mn3	N27	2.378 (18)	Mn3	N30	2.059 (16)
Mn4	O2	1.830 (12)	Mn4	O42	2.156 (15)
Mn4	O43	2.171 (18)	Mn4	N1	2.078 (14)
Mn4	N4	2.069 (15)	Mn4	N7	2.147 (15)

$g = 3.9$ auf. Dieses Spektrum steht in Einklang mit anderen für gemischtvalente Mn^{II}/Mn^{III} -Komplexe erhaltenen Daten^[16].

Unerwartet ist die Anwesenheit des dien-Liganden im isolierten Komplex 1. Das für dessen Herstellung verwendete trien wurde nach Standardmethoden^[17] gereinigt, wobei gaschromatographisch und massenspektrometrisch kein dien nachzuweisen war. Im Gegensatz dazu enthielt die Mutterlauge, aus der 1 isoliert wurde, signifikante Mengen sowohl des dien- als auch des trien-Liganden. Wir vermuten, daß trien unter den durch NH_4PF_6 hervorgerufenen „sauren“ Bedingungen zu einer Imin-Zwischenstufe oxidiert wird, welche dann zu dien hydrolysiert wird. Das ^{13}C -NMR-Spektrum eines CH_2Cl_2 -Extrakts der Mutterlauge zeigt Signale von trien und dien. Zusätzlich tritt ein Resonanzsignal im C-N-Bereich bei $\delta = 49.5$ sowie ein weiteres bei $\delta = 173.2$ auf, das dem C-Atom einer Carbonylgruppe zugeordnet werden kann. Diese Signale legen nahe, daß der von trien abgespaltene $C_2H_4NH_2$ -Rest zu Glycin reagiert hat. Das eigentliche Oxidationsmittel ist Luftsauerstoff, da in Lösungen, die unter Luftausschluß zur Reaktion gebracht wurden, kein dien nachgewiesen werden kann. Wir haben gezeigt, daß aus basischen, ein ähnliches Tetraamin^[16] enthaltenden Lösungen gemischtvalente Mn^{III}/Mn^{IV} -Komplexe isoliert werden können, so daß vermutlich höheroxidierte Mangan-Komplexe die Oxidationsreaktion bewirken. Ob diese vor oder nach der Komplexierung mit Mangan stattfindet, ist offen. Sowohl Mn^{II} - als auch Mn^{III} -Zentren sind labil, so daß die Anwesenheit von freiem dien in der Mutterlauge nicht als Hinweis auf eine Oxidation im nicht koordinierten Zustand gewertet werden kann. Die oxidative Dehydrogenierung nicht koordinierter Liganden wurde bei Co^{II} -, Ni^{II} -, und Fe^{II} -Komplexen^[18] nachgewiesen, wobei koordiniertes O_2 als Oxidationsmittel genannt wird. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß das O_2 -freisetzende Zentrum von Photosystem-II-Proben sowohl primäre als auch sekundäre Amine oxidieren kann^[19] und jüngsten Hinweisen zufolge der Übergang $S_2 \rightarrow S_3$ im Photosystem II der Oxidation von Histidin entspricht^[20].

Experimentelles

$Mn(OAc)_3$ (0.5 g, 0.002 mmol) und $NaOAc$ (0.3 g, 0.0036 mmol) werden in Methanol gelöst (25 mL) und die Lösung wird auf 64 °C erhitzt. Nach Zugabe von trien (0.3 g, 0.002 mmol) wird die Lösung dunkelgrün. Zugabe von festem NH_4PF_6 (0.5 g, 0.003 mmol) und Erhitzen bis zur Auflösung des Feststoffs führt zu einer orangen Lösung. Beim Abkühlen an Luft wird die Lösung dunkelrot und über Nacht kristallisiert rote Nadeln aus. Bei Durchführung der Reaktion unter Luftausschluß geht sie nicht über die Stufe der orangen Lösung hinaus. Korrekte Elementaranalyse. Für die Strukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus der Reaktionslösung erhalten.

Eingegangen am 3. Dezember 1990 [Z 4307]

CAS-Registry-Nummern:
1, 133445-39-3; trien, 112-24-3; dien, 111-40-0.

- [1] K. Wieghardt, *Angew. Chem. 101* (1989) 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1153.
- [2] J. B. Vincent, G. Christou, *Adv. Inorg. Chem.* 33 (1989) 197.
- [3] G. Christou, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 328.
- [4] R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Prog. Inorg. Chem.* 37 (1989) 99.
- [5] R. Bhula, G. J. Gainsford, D. C. Weatherburn, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7550.
- [6] R. Bhula, S. Collier, W. T. Robinson, D. C. Weatherburn, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 4027.
- [7] Kristalldaten von 1: $M_r = 2035.7$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.263(4)$, $b = 18.922(6)$, $c = 20.007(8)$ Å, $\beta = 92.39(3)$ °, $V = 3882(3)$ Å³, $Z = 2$, $\lambda(Mo_K\alpha) = 0.71069$ Å, Kristallgröße 0.76 × 0.36 × 0.14 mm, $F(000) 1930$, $\mu = 16.02$ cm⁻¹. Es wurden 5578 Reflexe gesammelt (-120 °C, ω -Scan mit $4^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$), davon 4647 unabhängige; 2825 mit $I \geq 3\sigma(I)$ wurden für die Verfeinerung herangezogen. Die Zellparameter wurden mit 25 genau zentrierten Reflexen im Bereich von $12.4^\circ \leq 2\theta \leq 29^\circ$ ermittelt. Drei Intensitäten wurden alle 100 Reflexe über-

prüft, keine nennenswerte Veränderung. Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur (ω -Scan) wurden durchgeführt ($T_{max} 0.777$, $T_{min} 0.731$). Strukturlösung mit SHELXS nach der Schweratommethode, Verfeinerung mit SHELX-76, neutrale Atomstreu faktoren, Kleinste-Quadrat-Vollmatrix-Verfeinerung mit 393 Parametern lieferte $R = 0.0927$ ($R_w = 0.0885$). Mn, P und die an Mn koordinierten O- und N-Atome wurden anisotrop verfeinert, alle anderen Atome (einschließlich der H-Atome an berechneten Positionen) wurden isotrop verfeinert. Beide PF_6^- -Anionen in der asymmetrischen Einheit sind fehlgeordnet. In den letzten Verfeinerungsschleifen wurden diese PF_6^- -Gruppen als starre Gruppen mit vier der sechs Fluoratome an P1 gebunden verfeinert, zwei Positionen wurden partiell besetzt (Besetzung 0.64, 0.36), während alle Fluoratome um P2 als zwei Sets verfeinert wurden (Besetzung 0.57, 0.43). Es gibt auch Anzeichen für eine Fehlordnung in der Position eines der Methylkohlenstoffatome (C43), sowie in einem der Chelatringe der dien-Einheit. Max. shift/esd = 0.3 für P1. Max. Peak in der endgültigen Elektronendichte-karte = 0.88 e Å⁻³, 1.67 Å von P2. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB-Cambridge CB2 1EW unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [8] J. B. Vincent, C. Christmas, H.-R. Chang, Q. Li, P. D. W. Boyd, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2086.
- [9] E. Libby, K. Folting, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5354.
- [10] C. Christmas, J. B. Vincent, H.-R. Chang, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 823.
- [11] M. K. Chan, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9121.
- [12] P. A. Goodson, A. R. Oki, J. Glerup, D. J. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6248.
- [13] J. B. Vincent, G. Christou, *Inorg. Chim. Acta* 136 (1987) L41; H. Diril, H.-R. Chang, M. J. Nilges, X. Zhang, J. A. Potenza, H. J. Schugar, S. S. Isied, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5102.
- [14] R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, G. K. Shulte, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1309.
- [15] U. Bossek, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chim. Acta* 165 (1989) 123.
- [16] X. Li, D. P. Kississoglou, M. L. Kirk, C. J. Bender, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1; D. P. Kississoglou, M. L. Kirk, C. A. Bender, M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 84; H.-R. Chang, S. K. Larsen, P. D. W. Boyd, C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4565.
- [17] H. B. Jonassen, G. T. Strickl, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 312.
- [18] A. K. Basak, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1984, zit. Lit.
- [19] W. F. Beck, J. Sears, G. W. Brudvig, R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, *Tetrahedron* 45 (1988) 4903.
- [20] A. Bousacc, J.-L. Zimmermann, A. W. Rutherford, J. Lavergne, *Nature (London)* 347 (1990) 303.

Die Auswirkungen von Symmetriestörungen: Niedrigschmelzende stabile Mesogene auf der Basis ortho-palladierter Azomethine **

Von Maria Jesús Baena, Pablo Espinet*, María Blanca Ros und José Luis Serrano*

Zur rasch wachsenden Verbindungs classe der Metallomesogene (metallhaltige Flüssigkristalle)^[1] zählen auch einige metallorganische Verbindungen. Dabei bilden cyclometallierte Pd-Komplexe, die sich von Azobenzol-Derivaten^[2], Azomethinen^[3], Azinen^[4] oder ähnlichen Liganden^[5] ableiten, eine eigene Untergruppe. Diese Komplexe liegen meist

[*] Prof. Dr. P. Espinet, M. J. Baena
Química Inorgánica, Facultad de Ciencias
Universidad de Valladolid
E-47005 Valladolid (Spanien)
Prof. Dr. J. L. Serrano, Dr. M. B. Ros
Química Orgánica, Facultad de Ciencias-I.C.M.A.
Universidad de Zaragoza-C.S.I.C.
E-50009 Zaragoza (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde durch ein „Partnerschaftsstipendium“ der EG (Nr. ST2J-0387C) und der Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (Spanien, Projekt PB86-0028 und MAT88-0324-C02-01) gefördert. M. J. B. dankt IBERDUERO für die Gewährung eines Stipendiums.