

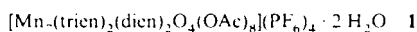
- [17] Vgl. die Zuordnung von *syn anti-α*-Hydroxy-β-alkylketonen bei S. Hünig, C. Marschner, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1329.
- [18] (2*S*,3*S*)-*O*-Acetyl-2-hydroxy-3-methylvaleriansäure kann aus *L*-Isoleucin (Isoamylnitrit, Eisessig, Natriumacetat, 15 °C, 48 h, 53%,  $K_p = 85 \text{ °C} \times 10^{-2} \text{ mbar}$ ,  $[\alpha]_D^{25} = -14.0$  ( $c = 1.25$ ;  $\text{CHCl}_3$ )) [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 ( $\text{SOCl}_2$ ,  $K_p = 89 \text{ °C} \times 18 \text{ Torr}$ , 91%) zum (4*S*)-3-(2*S*,3*S*)-(O-Acetyl-2-hydroxy-3-methyl-1-oxopentyl)-4-(phenylmethyl)-2-oxazolidinon[8,13] [ $F_p = 77 \text{ °C}$ ;  $[\alpha]_D^{25} = +47.7$  ( $c = 1.0$ ;  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.89$  (d, 1H,  $J_{2,3} = 4.2 \text{ Hz}$ ;  $\text{CH(OAc)}$ ); 96%] umgesetzt werden.
- [19] Diastereoselektivität der Enolatooxidation: (β*R*,4*S*)-**7b**: 92:8 (*R*:*S*) matched pair, (β*S*,4*S*)-**7b**: 27:73 (*R*:*S*) mismatched pair; (β*R*,4*S*)-**7c**: 93:7 (*R*:*S*) matched pair, (β*S*,4*S*)-**7c**: 13:87 (*R*:*S*) mismatched pair.
- [20] Diastereoselektivität der Enolatooxidation: (β*R*,4*S*)-**7a**: 64:36 (*R*:*S*); (β*S*,4*S*)-**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] (4*S*)-(2-Hydroxy-3-methyl-1-oxobutyl)-4-(phenylmethyl)-2-oxazolidinon im Diastereomerenverhältnis 67:33 (2*R*:2*S*). 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. F. 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\*

Mehrkernige 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<sup>[1–4]</sup>. Wir untersuchen Mangankomplexe linearer Polyamine und haben  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Komplexe mit Diethylentriamin (dien)<sup>[5]</sup> sowie  $\text{Mn}^{\text{III}}$ - und gemischtwalente  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Komplexe mit 1,5,8,12-Tetraazadodecan (3,2,3-tet)<sup>[6]</sup> 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  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  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<sup>[7]</sup> 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<sup>[6, 8–10]</sup> und einem gemeinsamen Manganatom (Mn1) an den „Flügelspitzen“ beschreiben. Aufgrund der Gesamtladung liegen im Kation von **1** vermutlich sechs  $\text{Mn}^{\text{III}}$ - und ein  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Zentrum vor. Die Abstände von Mn1 zu den Nachbaratomen (Abb. 2) legen dieses als das  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -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.

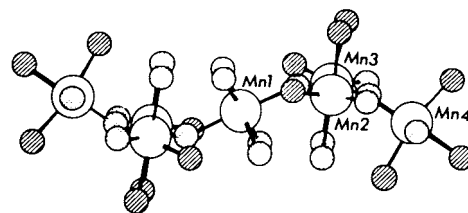
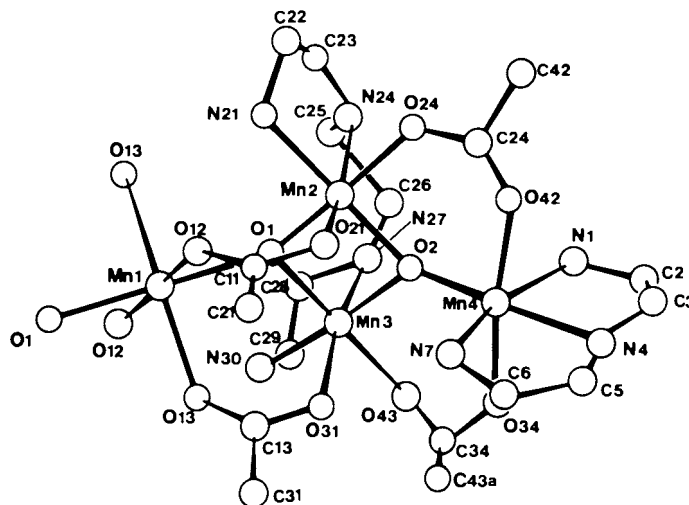


Abb. 1. Anordnung der Manganatome und der an Mangan koordinierten Atome im Kation von **1**.  $\odot = \text{N}$ ,  $\circ = \text{O}$ .

auch, daß der Komplex valenzfixiert ist. Die Abstände der  $\mu_3$ -Oxo- und  $\mu_2$ -Acetato-Sauerstoffatome zu Mn2, Mn3 und Mn4 sind vergleichbar mit den Abständen zu  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Zentren in ähnlichen Komplexen<sup>[5, 6, 8–16]</sup>.



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

Unerwartet ist die Anwesenheit des dien-Liganden im isolierten Komplex 1. Das für dessen Herstellung verwendete trien wurde nach Standardmethoden<sup>[17]</sup> 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 „saurer“ 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<sup>[6]</sup> 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 Komplexbildung 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<sup>[13]</sup> 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<sup>[19]</sup> und jüngsten Hinweisen zufolge der Übergang  $S_2 \rightarrow S_3$  im Photosystem II der Oxidation von Histidin entspricht<sup>[20]</sup>.

## 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  $64^\circ C$  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 kristallisieren 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,  $\beta = 92.39(3)^\circ$ ,  $V = 3882(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho(MoK\alpha) = 0.71069$  Å, Kristallgröße  $0.76 \times 0.36 \times 0.14$  mm,  $F(000)$  1930,  $\mu = 16.02$  cm<sup>-1</sup>. Es wurden 5578 Reflexe gesammelt ( $-120^\circ \leq \omega$ -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 ( $\omega$ -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 Verfeinerungszyklen 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 Elektronendichtekarte =  $0.88$  e Å<sup>-3</sup>,  $1.67$  Å von P2. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-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. Foltz, 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. I-sied, 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. Kessissoglou, M. L. Kirk, C. J. Bender, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1; D. P. Kessissoglou, 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\*, Maria Blanca Ros und José Luis Serrano\*

Zur rasch wachsenden Verbindungsklasse der Metallomesogene (metallhaltige Flüssigkristalle)<sup>[1]</sup> zählen auch einige metallorganische Verbindungen. Dabei bilden cyclometallierte Pd-Komplexe, die sich von Azobenzol-Derivaten<sup>[2]</sup>, Azomethinen<sup>[3]</sup>, Azinen<sup>[4]</sup> oder ähnlichen Liganden<sup>[5]</sup> 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.