

(NBu_4) $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{CPh})_6]$, ein Butterfly-Komplex mit H_2O als Ligand und sein Einsatz bei der Herstellung von acht- und elfkernigen Metallkomplexen^{}**

Von Sheyi Wang, John C. Huffman, Kirsten Folting, William E. Streib, Emil B. Lobkovsky und George Christou*

Die Chemie von Mangan mit Mangan in höheren Oxidationsstufen ($\geq \text{II}$) wird zur Zeit intensiv untersucht, unter anderem aufgrund des Vorkommens von Mangan in biologischen Systemen^[1], beispielsweise als Mn_4 -Komplex im Photosynthesenzentrum der Wasseroxidation (WOC)^[2]. Als Modell für WOC haben wir Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Mn}_4^{\text{III}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_x(\text{L}-\text{L})_z]^x$ ($x = 6, 7$; $\text{L}-\text{L}$ = Chelatligand; $z = -1, 0, +1$) mit einem $[\text{Mn}_4(\mu_3-\text{O})_2]^{8+}$ -Grundgerüst und einer Butterfly-Anordnung der Mn-Atome hergestellt^[3]. Mehrkernige Mn_x-Komplexe ($x \geq 6$) sind nicht zuletzt aus ästhetischen Gründen interessant^[4-8], wichtiger jedoch ist, daß diese Komplexe eine große Neigung zur Bildung von High-spin-Grundzuständen haben^[4c, 8b, d]. Bisher ist nur eine begrenzte Anzahl mehrkerniger Mn-Komplexe bekannt, die unterschiedliche Strukturen und Oxidationszustände aufweisen^[4-8]. Wir haben bereits an anderer Stelle auf eine potentielle Nutzung von diskreten Mn-Komplexen mit High-spin-Grundzuständen als Vorstufen für molekulare Ferromagnete hingewiesen^[8b]. Im folgenden beschreiben wir für beide oben angesprochenen Interessengebiete relevante Ergebnisse, nämlich die Synthese eines Mn_8O_2 -Komplexes mit einem Aqualiganden sowie seine Verwendung als Ausgangsverbindung für neue Mn₈- und Na₂Mn₉-Komplexe.

Die Komproportionierung von $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CPh})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{NBu}_4\text{MnO}_4]$ ($\text{Bu} = n\text{Bu}$) im Verhältnis von ca. 2.5:1 in EtOH/MeCN führt nach dem Umkristallisieren mit 90-95% Ausbeute zu dunkelroten Kristallen der Zusammensetzung $(\text{NBu}_4)[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{CPh})_6]$ ^[10]. Die Struktur des Anions von 1 (Abb. 1)^[10] zeigt ähnlich wie die Komplexe

$[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_7(\text{bpy})_2]^+$ und $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_7(\text{pic})_2]^-$ ($\text{bpy} = 2,2'\text{-Bipyridin}, \text{pic}^- = \text{Picolinat}$)^[3] ein $[\text{Mn}_4^{\text{III}}\text{O}_2]^{8+}$ -Butterfly-Grundgerüst. Das Fehlen des bpy- oder pic-Chelatliganden führt jedoch zu einer interessanten Strukturvariante: So ist an Mn4 statt bpy oder pic ein zusätzlicher Benzoatligand in einer selten beobachteten asymmetrischen Chelatform koordiniert, wobei der Abstand Mn4-O24 [2.373(11) Å] viel länger ist als Mn4-O22 [1.947(11) Å]. Auch an Mn3 befindet sich ein zusätzlicher Benzoatligand, der allerdings einzähnig gebunden ist, und die verbleibende Koordinationsstelle ist mit einem endständigen Aqualiganden (O18) besetzt, der eine Wasserstoffbrückenbindung zum nicht gebundenen Benzoat-Sauerstoffatom O25 [O18 ··· O25 2.634(24) Å] bildet.

Komplex 1 bedeutet einen großen Fortschritt auf dem Gebiet der WOC-Modelle, da er eine wasserbindende Position aufweist. Die Koordination eines Wassermoleküls und dessen Wasserstoffbrückenbindung zu einer Carboxylatgruppe

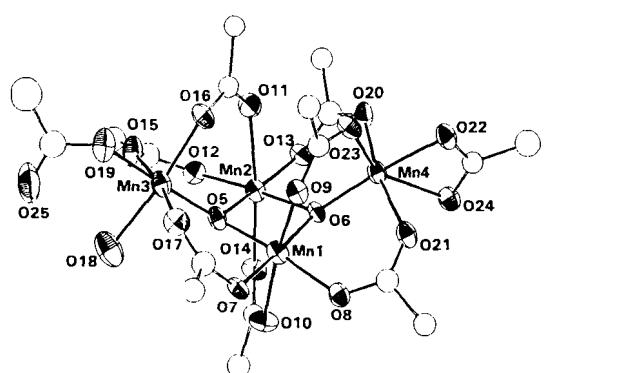
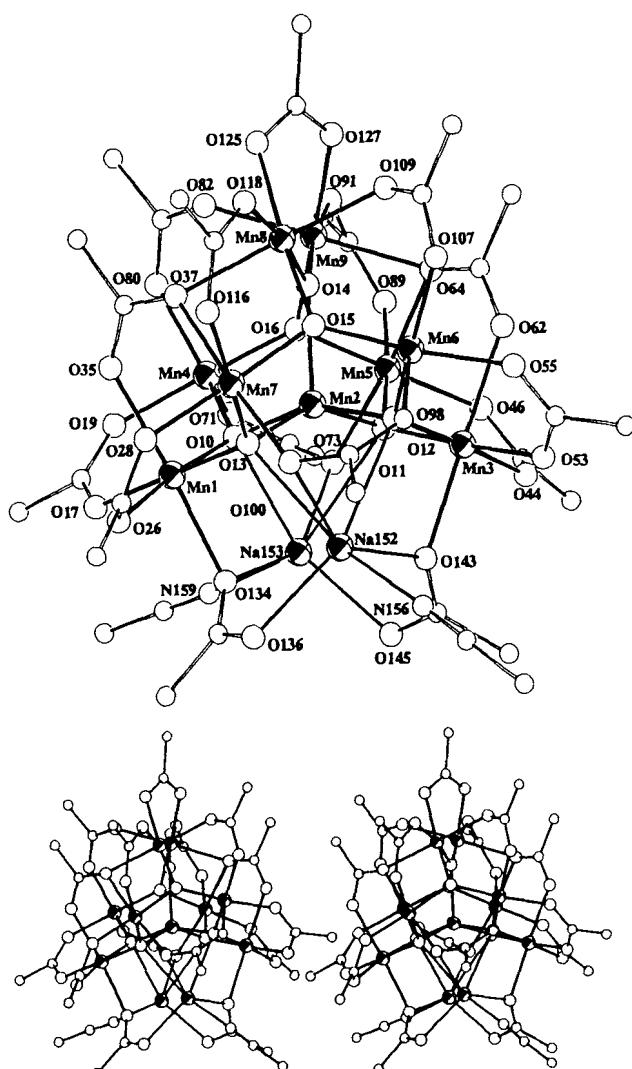


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Anions in Komplex 1. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurde nur ein Phenylkohlenstoffatom der Benzoatliganden gezeichnet. Ausgewählte Atomabstände [Å]: Mn1 ··· Mn2 2.816(4), Mn1 ··· Mn3 3.367(4), Mn1 ··· Mn4 3.296(4), Mn2 ··· Mn3 3.302(4), Mn2 ··· Mn4 3.365(4), O5-Mn1 1.900(11), O5-Mn2 1.913(10), O5-Mn3 1.823(11), O6-Mn1 1.909(10), O6-Mn2 1.905(11), O6-Mn4 1.825(10), Mn1-O7 1.946(11), Mn1-O8 1.940(12), Mn1-O9 2.206(11), Mn1-O10 2.206(12), Mn2-O11 2.202(12), Mn2-O12 1.923(11), Mn2-O13 1.973(11), Mn2-O14 2.136(11), Mn3-O15 2.136(12), Mn3-O16 1.982(11), Mn3-O17 2.111(12), Mn3-O18 2.102(13), Mn3-O19 1.903(13), Mn4-O20 2.038(12), Mn4-O21 2.037(12), Mn4-O22 1.947(11), Mn4-O23 2.016(12), Mn4-O24 2.373(11), O18 ··· O25 2.634(24).

[*] Prof. Dr. G. Christou, S. Wang, Dr. J. C. Huffman, Dr. K. Folting, Dr. W. E. Streib, Dr. E. B. Lobkovsky
Department of Chemistry and the Molecular Structure Center
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den US National Institutes of Health (GM 39083) gefördert.

Abb. 2. ORTEP-Darstellung und Stereoansicht von Komplex 2. Nur ein Phenylkohlenstoffatom der Benzoatliganden wurde gezeichnet. Wichtige Atomabstände [Å]: Mn1 ··· Mn2 2.886(3), Mn2 ··· Mn3 2.871(3), Mn1 ··· Mn4 3.359(3), Mn1 ··· Mn7 3.318(3), Mn2 ··· Mn4 3.311(3), Mn2 ··· Mn5 3.241(3), Mn2 ··· Mn6 3.318(3), Mn2 ··· Mn7 3.261(3), Mn3 ··· Mn5 3.315(3), Mn3 ··· Mn6 3.358(3), Mn2 ··· Mn8 3.388(3), Mn2 ··· Mn9 3.393(3), Mn8 ··· Mn9 3.281(3), O10-Mn1 1.893(4), O10-Mn2 1.934(4), O10-Mn4 1.888(4), O10-Na153 2.537(5), O11-Mn2 1.906(4), O11-Mn3 1.884(4), O11-Mn5 1.858(4), O11-Na153 2.824(5), O12-Mn2 1.927(4), O12-Mn3 1.895(4), O12-Mn6 1.891(4), O12-Na152 2.610(5), O13-Mn1 1.892(4), O13-Mn2 1.911(4), O13-Mn7 1.890(4), O13-Na152 2.596(5), O14-Mn2 2.111(4), O14-Mn8 1.851(4), O14-Mn9 1.859(4), O15-Mn6 1.845(4), O15-Mn7 1.872(4), O15-Mn8 1.884(4), O16-Mn4 1.849(4), O16-Mn5 1.886(4), O16-Mn9 1.889(4).

könnte ein Hinweis darauf sein, wie WOC sein Substrat Wasser bindet und es für die Deprotonierung – ein notwendiger Schritt bei der Wasseroxidation – aktiviert. Wir haben daher die Reaktivität von **1** eingehend untersucht, und erste Reaktionen mit Benzoylperoxid und Me_3SiCl haben zu ungewöhnlichen Produkten geführt.

Versuche zur Oxidation von **1** mit äquimolaren Mengen an $(\text{PhCO})_2\text{O}_2$ in MeCN führen zu einer Farbvertiefung der Reaktionslösung und zur Bildung von Kristallen der Zusammensetzung $[\text{Na}_2\text{Mn}_9\text{O}_7(\text{O}_2\text{CPh})_{15}(\text{MeCN})_3] \cdot 3 \text{ MeCN}$ (**2** · 3 MeCN), die nach Zugabe von NaClO_4 mit 31% Ausbeute ausfallen^[11]. **2**^[12] hat ein gemischtmetallisches, elfkerniges $[\text{Na}_2\text{Mn}_9\text{O}_7]^{15+}$ -Grundgerüst mit peripheren Benzoato- und MeCN -Liganden; die beiden Na^+ -Ionen sind sowohl über die O-Atome des Grundgerüsts als auch über Benzoatliganden mit den Mn-Atomen verbunden. Deshalb ziehen wir die Beschreibung von **2** als gemischtmetallischer Komplex derjenigen als Ionenpaar vor. Aufgrund der Atomabstände und der beobachteten Jahn-Teller-Verzerrung haben alle Mn-Atome die Oxidationsstufe III. Die Mn_9 -Einheit von **2** ist ähnlich wie im Komplex $[\text{Mn}_9\text{O}_7(\text{O}_2\text{CPh})_{13}(\text{py})_2]^{6+}$ ^[6b] aus zwei $[\text{Mn}_4\text{O}_2]^{8+}$ -Einheiten [$\text{Mn}(1,2,4,7)$ und $\text{Mn}(2,3,5,6)$] aufgebaut, wobei das quadratisch-pyramidal umgebene $\text{Mn}2$ -Atom zu beiden Einheiten gehört und diese von $\text{Mn}8$ und $\text{Mn}9$ über die μ_3 -Sauerstoffatome $\text{O}14$, $\text{O}15$ und $\text{O}16$ überdeckt sind. Der Komplex hat idealisierte C_2 -Symmetrie. Die Umwandlung von **1** nach **2** läuft ohne Veränderung der Oxidationsstufen der Metallatome ab, d. h. die genaue Funktion von $(\text{PhCO})_2\text{O}_2$ ist unklar. Die Ausbeute an **2** beträgt allerdings nur 31%, so daß im Filtrat nach weiteren Reaktionsprodukten gesucht werden muß. Ferner wird der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Reaktion mit $(\text{PhCO})_2\text{O}_2$ noch untersucht.

Die Carboxylat-Abspaltung aus Komplex **1** mit 4 Äquiv. Me_3SiCl in CH_2Cl_2 und anschließender Et_2O -Zugabe zur rotbraunen Lösung führt zu einem dunkelroten Niederschlag. Das Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ liefert dunkelrote Kristalle des achtkernigen Mn^{III} -Komplexes $(\text{NBu}_4)[\text{Mn}_8\text{O}_6\text{Cl}_6(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**3**) ($\text{Bu} = n\text{Bu}$) (45–60% Ausb.)^[13]. Das Anion von **3**^[14] (Abb. 3) hat ein $[\text{Mn}_8\text{O}_6\text{Cl}_4]^{8-}$ -Grundgerüst mit verbrückenden PhCO_2^- - sowie terminalen Cl^- - und H_2O -Liganden in der Peripherie. Wie in **2** ist auch hier das $[\text{Mn}_8\text{O}_6\text{Cl}_4]^{8-}$ -Grundgerüst aus zwei $[\text{Mn}_4\text{O}_2]^{8-}$ -Butterfly-Einheiten [$\text{Mn}(1,2,4,7)$ und $\text{Mn}(2,3,5,6)$] mit gemeinsamem $\text{Mn}2$ -Atom aufgebaut, aber in diesem Fall nur mit einer „Mn-Kappe“, die über $\text{O}13$ und $\text{O}14$ gebunden ist. Ferner enthält das Grundgerüst verbrückende Cl -Liganden. Das Grundgerüst wäre C_{2v} -symmetrisch mit der C_2 -Achse durch $\text{Mn}2$, dem Mittelpunkt des $\text{O}13 \cdots \text{O}14$ -Vektors und $\text{Mn}8$, wenn $\text{Mn}8$ nicht aufgrund der Bindung zu $\text{Cl}15$ neben der C_2 -Achse liegen würde. So- mit ist $\text{Cl}15$ ein ungewöhnliches Beispiel für eine μ_4 -Cl-Brücke über einer nahezu planaren Mn_4 -Einheit. Ein weiteres ungewöhnliches Strukturelement findet sich an $\text{Mn}2$. In der oben beschriebenen Gerüststruktur würde für $\text{Mn}2$ wie im Komplex **2** Fünffachkoordination mit quadratisch-pyramidaler Geometrie resultieren. Es ist jedoch eindeutig, daß $\text{Mn}2$ zwei lange Bindungen (durchschnittlich 2.656 Å) zu $\text{O}13$ und $\text{O}14$ bildet. Daß diese Bindungen real sind, wird dadurch erhärtet, daß $\text{Mn}2$ nahezu in der Ebene $\text{O}9$ – $\text{O}12$ und nicht – wie für quadratisch-pyramidal Geometrie erwartet und in **2** gefunden – darunter liegt^[15a] und daß – während alle anderen verbrückenden Sauerstoffatome pyramidal umgeben sind – $\text{O}13$ und $\text{O}14$ nahezu trigonal-planar umgeben sind und tatsächlich leicht außerhalb ihrer Mn_3 -Ebenen in Richtung $\text{Mn}2$ liegen^[15b]. Daher läßt sich $\text{Mn}2$ am besten als siebenfach und $\text{O}13$ und $\text{O}14$ als vierfach koordiniert (trigonal-pyramidal) beschreiben.

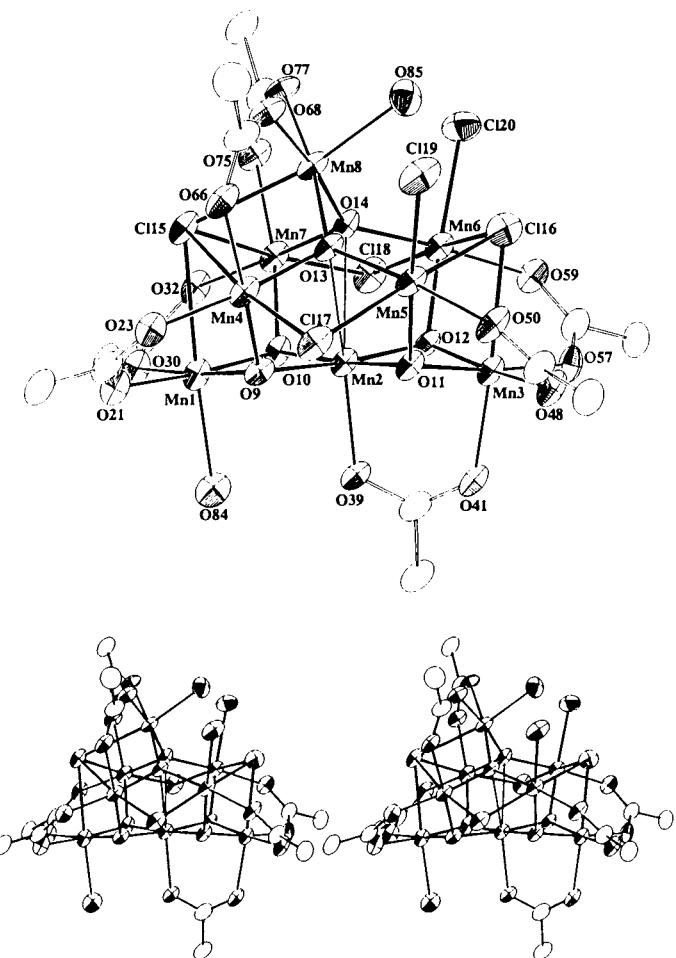


Abb. 3. ORTEP-Darstellung und Stereoansicht des Anions von Komplex **3**. Nur ein Phenylkohlenstoffatom der Benzoatliganden wurde gezeichnet. Ausgewählte Atomabstände [Å]: $\text{Mn}1 \cdots \text{Mn}2$ 2.828(3), $\text{Mn}1 \cdots \text{Mn}4$ 3.145(2), $\text{Mn}1 \cdots \text{Mn}7$ 3.137(3), $\text{Mn}2 \cdots \text{Mn}3$ 2.791(3), $\text{Mn}2 \cdots \text{Mn}4$ 3.191(2), $\text{Mn}2 \cdots \text{Mn}5$ 3.218(2), $\text{Mn}2 \cdots \text{Mn}6$ 3.197(3), $\text{Mn}2 \cdots \text{Mn}7$ 3.180(3), $\text{Mn}2 \cdots \text{Mn}8$ 3.625(2), $\text{Mn}3 \cdots \text{Mn}5$ 3.141(2), $\text{Mn}3 \cdots \text{Mn}6$ 3.131(3), $\text{Mn}4 \cdots \text{Mn}5$ 3.171(3), $\text{Mn}4 \cdots \text{Mn}8$ 3.150(3), $\text{Mn}5 \cdots \text{Mn}8$ 3.493(3), $\text{Mn}6 \cdots \text{Mn}7$ 3.176(3), $\text{Mn}6 \cdots \text{Mn}8$ 3.508(3), $\text{Mn}7 \cdots \text{Mn}8$ 3.158(2), $\text{O}9\text{-Mn}1$ 1.887(8), $\text{O}9\text{-Mn}2$ 1.900(7), $\text{O}9\text{-Mn}4$ 1.881(8), $\text{O}10\text{-Mn}1$ 1.872(7), $\text{O}10\text{-Mn}2$ 1.928(8), $\text{O}10\text{-Mn}7$ 1.878(7), $\text{O}11\text{-Mn}2$ 1.912(8), $\text{O}11\text{-Mn}3$ 1.881(7), $\text{O}11\text{-Mn}5$ 1.867(8), $\text{O}12\text{-Mn}2$ 1.901(7), $\text{O}12\text{-Mn}3$ 1.888(8), $\text{O}12\text{-Mn}6$ 1.883(7), $\text{O}13\text{-Mn}2$ 2.676(7), $\text{O}13\text{-Mn}4$ 1.878(7), $\text{O}13\text{-Mn}5$ 1.929(8), $\text{O}13\text{-Mn}8$ 1.885(7), $\text{O}14\text{-Mn}2$ 2.636(7), $\text{O}14\text{-Mn}6$ 1.932(7), $\text{O}14\text{-Mn}7$ 1.892(8), $\text{O}14\text{-Mn}8$ 1.891(7), $\text{Cl}15\text{-Mn}1$ 2.692(4), $\text{Cl}15\text{-Mn}4$ 2.787(3), $\text{Cl}15\text{-Mn}7$ 2.776(3), $\text{Cl}15\text{-Mn}8$ 2.709(4), $\text{Cl}16\text{-Mn}3$ 2.602(4), $\text{Cl}16\text{-Mn}5$ 2.703(4), $\text{Cl}16\text{-Mn}6$ 2.685(4), $\text{Cl}17\text{-Mn}4$ 2.461(4), $\text{Cl}17\text{-Mn}5$ 2.571(3), $\text{Cl}18\text{-Mn}6$ 2.616(4), $\text{Cl}18\text{-Mn}7$ 2.466(3), $\text{Mn}5\text{-Cl}19$ 2.263(4), $\text{Mn}6\text{-Cl}20$ 2.246(4), $\text{Mn}1\text{-O}84$ 2.191(9), $\text{Mn}8\text{-O}85$ 2.184(9).

Komplex **3** geht, was für mehrkernige Mn-Komplexe sehr ungewöhnlich ist, reversible Redoxprozesse ein, und in Abbildung 4 ist das Cyclovoltammogramm in CH_2Cl_2 wiedergegeben. Es wird sowohl ein Reduktions- als auch ein Oxida-

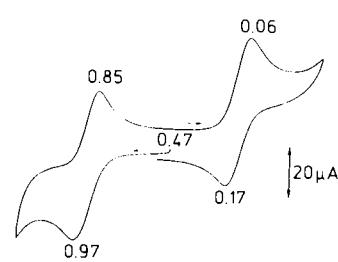
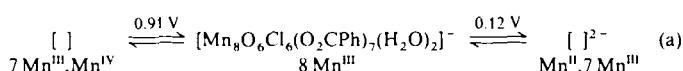


Abb. 4. Cyclovoltammogramm bei 50 mVs^{-1} für Komplex **3** in CH_2Cl_2 . Die angegebenen Potentiale beziehen sich auf das Paar Ferrocen/Ferricinium bei gleichen Bedingungen.

tionsprozeß bei 0.12 und 0.91 V (bezogen auf Ferrocen) beobachtet. Komplex **3** ist daher die zentrale Verbindung der in Gleichung (a) dargestellten Elektronentransferserie. Währ-



rend die Oxidation bei ziemlich hohem Potential stattfindet, verläuft die Reduktion viel leichter, und Versuche zur Erzeugung und Isolierung der neutralen und dianionischen Formen sind im Gange. Die Oxidations-/Reduktionszentren sowie resultierende strukturelle Veränderungen sind von großem Interesse.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Herstellung von **1** einerseits für Untersuchungen von WOC-Modellen, andererseits als neuer und leicht zugänglicher Ausgangskomplex für die Synthese der mehrkernigen Mn-Komplexe **2** und **3** bedeutsam ist.

Eingegangen am 23. Juli 1991 [Z 4818]

- [1] a) K. Wieghardt, *Angew. Chem. 101* (1989) 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 1153; b) J. B. Vincent, G. Christou, *Adv. Inorg. Chem. 33* (1989) 197.
- [2] a) E. Renger, *Angew. Chem. 99* (1987) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26* (1987) 643; b) G. T. Babcock in J. Amesz (Hrsg.): *New Comprehensive Biochemistry*, Bd. 15, Elsevier, Dordrecht 1987, S. 125–158; c) G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Prog. Inorg. Chem. 37* (1989) 99; d) D. Ghanotakis, C. F. Yocum, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. 41* (1990) 255.
- [3] a) 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; b) G. Christou, *Acc. Chem. Res. 22* (1989) 328; c) E. Libby, J. K. McCusker, E. A. Schmitt, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem. 30* (1991) 3486.
- [4] Mn_n-Komplexe: a) A. R. E. Baikie, A. J. Howes, M. B. Hursthouse, A. B. Quick, P. Thornton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1587; b) N. V. Gerbeleu, A. S. Batsanov, G. A. Timko, Y. T. Struchkov, K. M. Indrachan, G. A. Popovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR 294* (1987) 256; c) A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, R. Sessoli, C. Zanchini, *J. Am. Chem. Soc. 110* (1988) 2795; d) A. R. Schake, J. B. Vincent, Q. Li, P. D. W. Boyd, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem. 28* (1989) 1915; e) R. Bhula, S. Collier, W. T. Robinson, D. C. Weatherburn, *Inorg. Chem. 29* (1990) 4027.
- [5] Mn_n-Komplexe: E. Libby, K. Folting, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc. 112* (1990) 5354.
- [6] Mn_n-Komplexe: a) C. Christmas, J. B. Vincent, H.-R. Chang, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc. 110* (1988) 823; b) D. W. Low, D. M. Eichhorn, A. Dragomescu, W. H. Armstrong, *Inorg. Chem. 30* (1991) 877.
- [7] Mn₁₀-Komplexe: K. S. Hagen, W. H. Armstrong, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc. 111* (1989) 774.
- [8] Mn₁₂-Komplexe: a) T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B 36* (1980) 2042; b) P. D. W. Boyd, Q. Li, J. B. Vincent, K. Folting, H.-R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc. 110* (1988) 8537; c) D. Luneau, J.-M. Savariault, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem. 27* (1988) 3912; d) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillet, *J. Am. Chem. Soc. 113* (1991) 5873.
- [9] Korrekte Elementaranalyse für C₁₉H₄₄N₂O₃₈Na₂Mn₈: Elektronenspektrum in CH₂Cl₂: λ_{max} [nm] (ϵ_{max} [$\text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) = 442 (4200), 488 (3510).
- [10] Kristalldaten: C₁₉H₄₄N₂O₃₈Na₂Mn₈, monoklin, *P2₁/c*, $T = -129$ °C, $a = 17.394(3)$, $b = 19.040(3)$, $c = 25.660(5)$ Å, $\beta = 103.51(1)$, $V = 8262.73$ Å³, $Z = 4$, $6 \leq 2\theta \leq 45$, 10788 unabhängige, 4590 beobachtete Reflexe $F > 2.33\sigma(F)$. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden gefunden. Wegen der großen Anzahl unabhängiger Atome wurden nur die Mn- und O-Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Wasserstoffatome, ausgenommen die des H₂O-Moleküls wurden in berechneten und fixierten Positionen miteinbezogen. $R = 0.0911$, $R_{\text{w}} = 0.0926$.
- [11] Die Kristalle verlieren beim Trocknen MeCN und scheinen hygroskopisch zu sein. Korrekte Elementaranalyse für **2**: 3.2 H₂O.
- [12] Kristalldaten: C₁₉H₄₄N₂O₃₈Na₂Mn₈, triklin, *P1*, $T = -170$ °C, $a = 15.116(2)$, $b = 27.903(4)$, $c = 15.007(2)$ Å, $\alpha = 102.40(1)$, $\beta = 112.36(1)$, $\gamma = 84.17(1)$, $V = 5715.26$ Å³, $Z = 2$, $6 \leq 2\theta \leq 45$. Alle Nicht-Wasserstoffatome bis auf die der eingelagerten Solvensmoleküle wurden mit anisotropen, die in berechneten Positionen mit einbezogenen H-Atome wurden mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. $R = 0.0514$, $R_{\text{w}} = 0.0525$.
- [13] Die Kristalle verlieren beim Trocknen CH₂Cl₂ und wurden im Lösung-

mittelfreien Zustand analysiert. Korrekte Elementaranalyse für C₁₉H₄₄N₂O₃₈Na₂Mn₈: Elektronenspektrum in CH₂Cl₂: λ_{max} [nm] (ϵ_{max} [$\text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) = 442 (4200), 488 (3510).

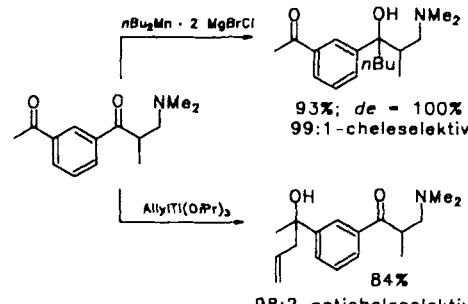
- [14] Kristalldaten: C₁₉H₄₄N₂O₃₈Na₂Mn₈ · CH₂Cl₂, triklin, *P1*, $T = -169$ °C, $a = 16.104(4)$, $b = 21.501(6)$, $c = 14.843(4)$ Å, $\alpha = 94.24(1)$, $\beta = 105.96(1)$, $\gamma = 89.07(1)$, $V = 4927.79$ Å³, $Z = 2$, $6 \leq 2\theta \leq 45$, 11794 unabhängige, 10108 beobachtete Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$; in einer Butyl- und einer Phenylgruppe sind die C-Atome fehlgeordnet. H-Atome wurden in berechneter und fixierter Position miteinbezogen. Drei CH₂Cl₂ Gruppen wurden sicher lokalisiert, aber mit ungefähr halber Besetzung; zwei zusätzliche Peaks wurden ebenfalls gefunden und als CH₂Cl₂-Gruppen niedriger Besetzung oder möglicherweise als H₂O-Moleküle identifiziert. $R = 0.0912$, $R_{\text{w}} = 0.944$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Center, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB-Cambridge CB21EW, unter Angabe des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] a) Mn₂ liegt nur 0.084 Å unterhalb der O9-O12-Ebene; b) O13 und O14 liegen 0.104 bzw. 0.129 Å außerhalb ihrer Mn₃-Ebenen in Richtung Mn₂.

Über den reaktionsbeschleunigenden Nachbargruppen-Effekt bei der Umsetzung von Vinylbromiden mit Alkylübergangsmetall-Reagentien**

Von Thomas Kauffmann* und Dirk Stach

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Alkylierung und Carbynylolefinierung von Ketonen mit Übergangsmetall-Reagentien üben basische Gruppen, die sich in α - oder β -Stellung zur Ketogruppe befinden, einen reaktionsfördernden^[1–4] oder reaktionshemmenden Einfluß^[3,4] aus, was sehr selektive („chele“) bzw. „anticheleoselektive“^[3,4] Alkylierungen (Beispiel siehe Schema 1) und Carbynylolefinierungen ermöglicht.



Schema 1. Beispiel für Nachbargruppen-Effekte bei der Alkylierung und Allylierung eines Diketons [5].

Solche Nachbargruppen-Effekte sind am wahrscheinlichsten bei Reaktionen, die bereits bei tiefer Temperatur schnell ablaufen. Nach dem Befund, daß Alkyleisen- und Alkylcobalt-Reagentien schon bei -78 °C schnell mit Vinylbromiden unter Kreuzkupplung reagieren^[6,7], haben wir durch Konkurrenzversuche mit den Substraten **1–5** (Schema 2) nach Schema 3 geprüft, ob basische Gruppen ($-\text{OH}$, $-\text{OMe}$, $-\text{CN}$) in α - oder β -Stellung zum Br-Atom von Vinylbromiden die Geschwindigkeit von Kreuzkupplungen beeinflussen^[8]. Wir fanden dies bei Verwendung von

[*] Prof. Dr. T. Kauffmann, Dr. D. Stach
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-4400 Münster

[**] Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, 36. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 35. Mitteilung: T. Kauffmann, J. Jordan, J. Sander, *Chem. Ber.*, im Druck.