

(NBu₄)[Mn₄O₂(H₂O)(O₂CPh)₉], ein Butterfly-Komplex mit H₂O 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 Mn₄-Komplex im Photosynthesenzentrum der Wasseroxidation (WOC)^[2]. Als Modell für WOC haben wir Komplexe der Zusammensetzung [Mn₄^{III}O₂(O₂CR)_x(L-L)₂ (x = 6, 7; L-L = Chelatligand; z = -1, 0, +1) mit einem [Mn₄(μ₃-O)₂]⁸⁺-Grundgerüst und einer Butterfly-Anordnung der Mn-Atome hergestellt^[3]. Mehrkernige Mn_y-Komplexe (y ≥ 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 Mn₄O₂-Komplexes mit einem Aqualiganden sowie seine Verwendung als Ausgangsverbindung für neue Mn₈- und Na₇Mn₉-Komplexe.

Die Komproportionierung von [Mn(O₂CPh)₂] · 2 H₂O und [NBu₄MnO₄] (Bu = nBu) im Verhältnis von ca. 2.5:1 in EtOH/MeCN führt nach dem Umkristallisieren mit 90–95% Ausbeute zu dunkelroten Kristallen der Zusammensetzung (NBu₄)[Mn₄O₂(H₂O)(O₂CPh)₉] **1**^[9]. Die Struktur des Anions von **1** (Abb. 1)^[10] zeigt ähnlich wie die Komplexe

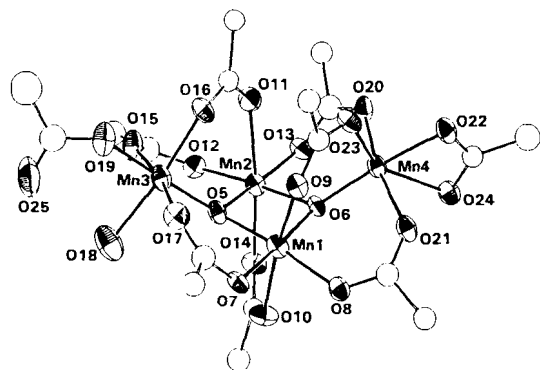


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Anions in Komplex **1**. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurde nur ein Phenylkohlenstoffatom der Benzoatoliganden gezeichnet. Ausgewählte Atomabstände [Å]: Mn1...Mn2 2.816(4), Mn1...Mn3 3.367(4), Mn1...Mn4 3.296(4), Mn2...Mn3 3.302(4), Mn2...Mn4 3.365(4), O5-Mn1 1.900(11), 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.

[Mn₄O₂(O₂CMe)₇(bpy)₂]⁺ und [Mn₄O₂(O₂CMe)₇(pic)₂]⁻ (bpy = 2,2'-Bipyridin, pic⁻ = Picolinat)^[3] ein [Mn₄^{III}O₂]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 Benzoatoligand 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 Benzoatoligand, 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

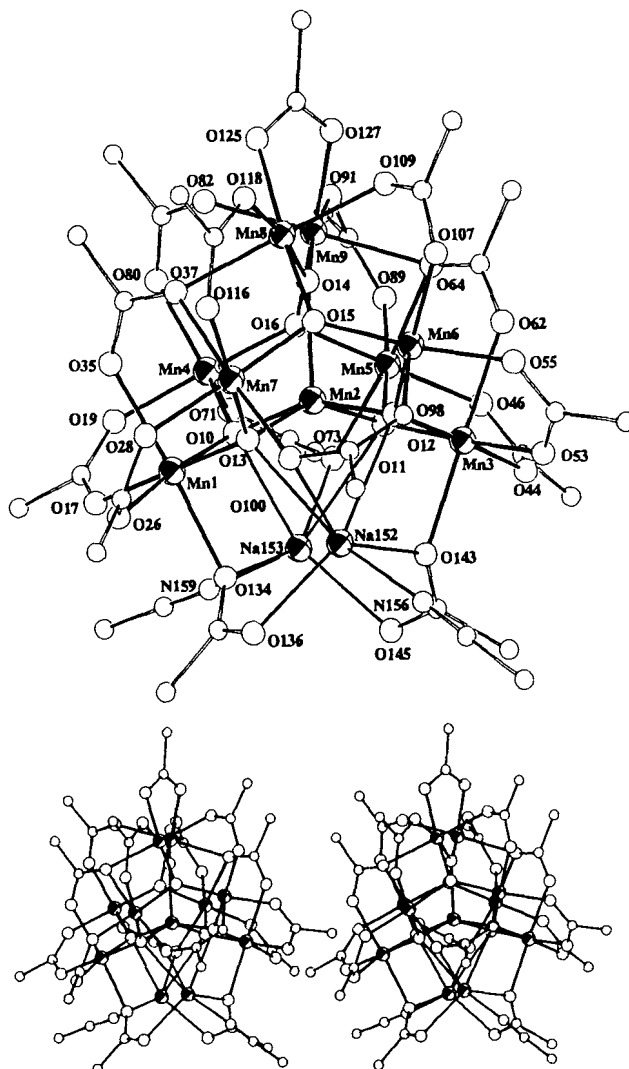


Abb. 2. ORTEP-Darstellung und Stereoansicht von Komplex **2**. Nur ein Phenylkohlenstoffatom der Benzoatoliganden wurde gezeichnet. Wichtige Atomabstände [Å]: Mn1...Mn2 2.886(3), Mn2...Mn3 2.871(3), Mn1...Mn4 3.359(3), Mn1...Mn7 3.318(3), Mn2...Mn4 3.311(3), Mn2...Mn5 3.241(3), Mn2...Mn6 3.318(3), Mn2...Mn7 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-Mn153 2.537(5), O11-Mn2 1.906(4), O11-Mn3 1.884(4), O11-Mn5 1.858(4), O11-Mn153 2.824(5), O12-Mn2 1.927(4), O12-Mn3 1.895(4), O12-Mn6 1.891(4), O12-Mn152 2.610(5), O13-Mn1 1.892(4), O13-Mn2 1.911(4), O13-Mn7 1.890(4), O13-Mn152 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 $[\text{Na}_2\text{Mn}_9\text{O}_7(\text{O}_2\text{CPh})_{15}(\text{MeCN})_2] \cdot 3 \text{ MeCN}$ ($2 \cdot 3 \text{ MeCN}$), die nach Zugabe von NaClO_4 mit 31 % Ausbeute ausfallen^[11]. **2**^[12] (Abb. 2) 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 Benzoatoliganden 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 $[\text{Mn}_9\text{O}_7(\text{O}_2\text{CPh})_{13}(\text{py})_2]^{6+}$ 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 Mn2-Atom zu beiden Einheiten gehört und diese von Mn8 und Mn9 über die μ_3 -Sauerstoffatome O14, O15 und O16 überdacht 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 achternkernigen Mn^{III} -Komplexes $(\text{NBu}_4)[\text{Mn}_8\text{O}_6\text{Cl}_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x \text{CH}_2\text{Cl}_2$ **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 Mn2-Atom aufgebaut, aber in diesem Fall nur mit einer „Mn-Kappe“, die über O13 und O14 gebunden ist. Ferner enthält das Grundgerüst verbrückende Cl-Liganden. Das Grundgerüst wäre C_{2v} -symmetrisch mit der C_2 -Achse durch Mn2, dem Mittelpunkt des O13...O14-Vektors und Mn8, wenn Mn8 nicht aufgrund der Bindung zu Cl15 neben der C_2 -Achse liegen würde. Somit ist Cl15 ein ungewöhnliches Beispiel für eine μ_4 -Cl-Brücke über einer nahezu planaren Mn_4 -Einheit. Ein weiteres ungewöhnliches Strukturelement findet sich an Mn2. In der oben beschriebenen Gerüststruktur würde für Mn2 wie im Komplex **2** Fünffachkoordination mit quadratisch-pyramidalen Geometrie resultieren. Es ist jedoch eindeutig, daß Mn2 zwei lange Bindungen (durchschnittlich 2.656 Å) zu O13 und O14 bildet. Daß diese Bindungen real sind, wird dadurch erhärtet, daß Mn2 nahezu in der Ebene O9...O12 und nicht – wie für quadratisch-pyramidale Geometrie erwartet und in **2** gefunden – darunter liegt^[15a] und daß – während alle anderen verbrückenden Sauerstoffatome pyramidal umgeben sind – O13 und O14 nahezu trigonal-planar umgeben sind und tatsächlich leicht außerhalb ihrer Mn_3 -Ebenen in Richtung Mn2 liegen^[15b]. Daher läßt sich Mn2 am besten als siebenfach und O13 und O14 als vierfach koordiniert (trigonal-pyramidal) beschreiben.

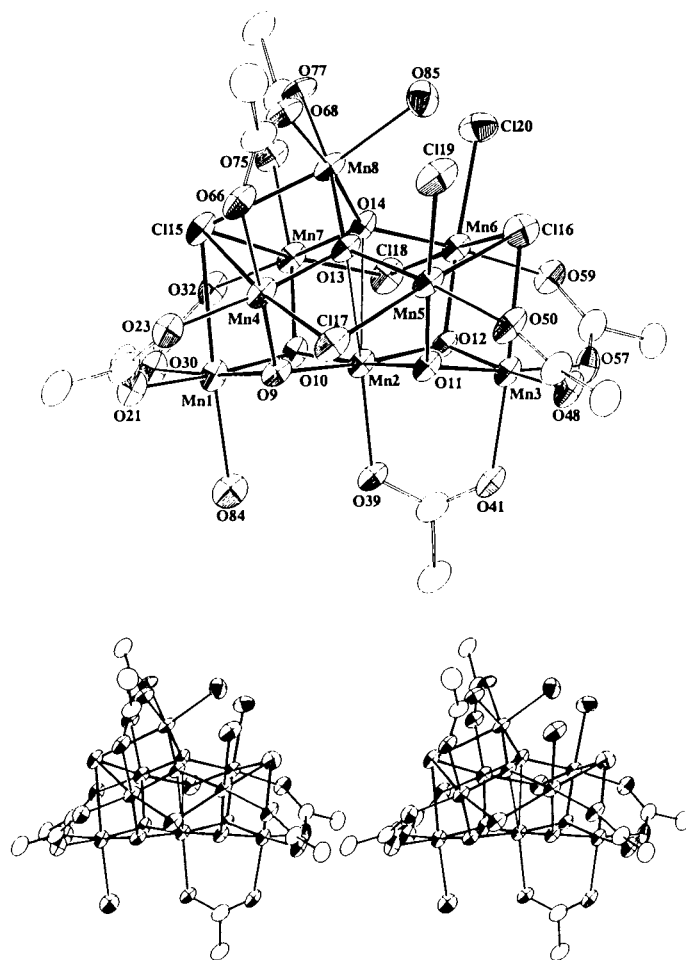


Abb. 3. ORTEP-Darstellung und Stereoansicht des Anions von Komplex **3**. Nur ein Phenylkohlenstoffatom der Benzoatoliganden wurde gezeichnet. Ausgewählte Atomabstände [Å]: Mn1...Mn2 2.828(3), Mn1...Mn4 3.145(2), Mn1...Mn7 3.137(3), Mn2...Mn3 2.791(3), Mn2...Mn4 3.191(2), Mn2...Mn5 3.218(2), Mn2...Mn6 3.197(3), Mn2...Mn7 3.180(3), Mn2...Mn8 3.625(2), Mn3...Mn5 3.141(2), Mn3...Mn6 3.131(3), Mn4...Mn5 3.171(3), Mn4...Mn8 3.150(3), Mn5...Mn8 3.493(3), Mn6...Mn7 3.176(3), Mn6...Mn8 3.508(3), Mn7...Mn8 3.158(2), O9-Mn1 1.887(8), O9-Mn2 1.900(7), O9-Mn4 1.881(8), O10-Mn1 1.872(7), O10-Mn2 1.928(8), O10-Mn7 1.878(7), O11-Mn2 1.912(8), O11-Mn3 1.881(7), O11-Mn5 1.867(8), O12-Mn2 1.901(7), O12-Mn3 1.888(8), O12-Mn6 1.883(7), O13-Mn2 2.676(7), O13-Mn4 1.878(7), O13-Mn5 1.929(8), O13-Mn8 1.885(7), O14-Mn2 2.636(7), O14-Mn6 1.932(7), O14-Mn7 1.892(8), O14-Mn8 1.891(7), Cl15-Mn1 2.692(4), Cl15-Mn4 2.787(3), Cl15-Mn7 2.776(3), Cl15-Mn8 2.709(4), Cl16-Mn3 2.602(4), Cl16-Mn5 2.703(4), Cl16-Mn6 2.685(4), Cl17-Mn4 2.461(4), Cl17-Mn5 2.571(3), Cl18-Mn6 2.616(4), Cl18-Mn7 2.466(3), Mn5-Cl19 2.263(4), Mn6-Cl20 2.246(4), Mn1-O84 2.191(9), Mn8-O85 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 Oxi-

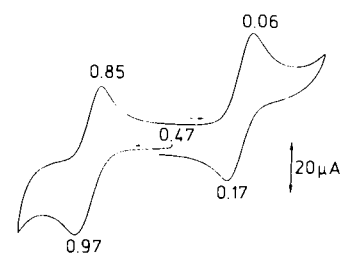
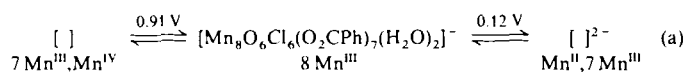


Abb. 4. Cyclovoltammogramm bei 50 mV s^{-1} für Komplex **3** in CH_2Cl_2 . Die angegebenen Potentiale beziehen sich auf das Paar Ferrocen/Ferricinium bei gleichen Bedingungen.

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. Wäh-



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. Ames (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. Ghano-takis, 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] Mn₈-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. Indir-chan, 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] Mn₈-Komplexe: E. Libby, K. Folting, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5354.
- [6] Mn₈-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. Draganescu, 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 C₇₀H₈₃NO₂₁Mn₄: Elektronenspektrum in CH₂Cl₂: λ_{max} [nm] (ϵ_{m} [L mol⁻¹ cm⁻¹]) = 476 (11560).
- [10] Kristalldaten: C₇₀H₈₃NO₂₁Mn₄, monoklin, $P2_1/c$, $T = -129^\circ\text{C}$, $a = 17.394(3)$, $b = 19.040(3)$, $c = 25.660(5)$ Å, $\beta = 103.51(1)^\circ$, $V = 8262.73$ Å³, $Z = 4$, $6 \leq 2\theta \leq 45^\circ$, 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. $R = 0.0911$, $R_w = 0.0926$.
- [11] Die Kristalle verlieren beim Trocknen MeCN und scheinen hygroskopisch zu sein. Korrekte Elementaranalyse für 2 · 3.2 H₂O.
- [12] Kristalldaten: C₁₃₀H₁₄₄N₂O₃₈Na₂Mn₆, triklin, $P\bar{1}$, $T = -170^\circ\text{C}$, $a = 15.116(2)$, $b = 27.903(4)$, $c = 15.007(2)$ Å, $\alpha = 102.40(1)^\circ$, $\beta = 112.36(1)^\circ$, $\gamma = 84.17(1)^\circ$, $V = 5715.26$ Å³, $Z = 2$, $6 \leq 2\theta \leq 45^\circ$. 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. $R = 0.0514$, $R_w = 0.0525$.
- [13] Die Kristalle verlieren beim Trocknen CH₂Cl₂ und wurden im lösungs-

mittelfreien Zustand analysiert. Korrekte Elementaranalyse für C₆₅H₈NO₂₂Cl₆Mn₈: Elektronenspektrum in CH₂Cl₂: λ_{max} [nm] (ϵ_{m} [L mol⁻¹ cm⁻¹]) = 442 (4200), 488 (3510).

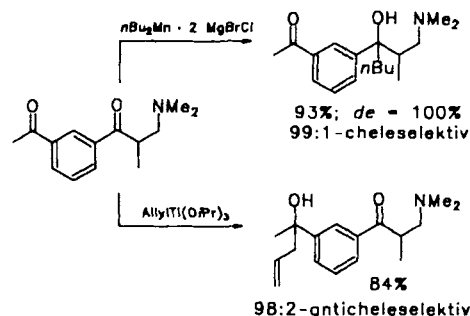
- [14] Kristalldaten: C₆₅H₈NO₂₂Cl₆Mn₈ · x CH₂Cl₂, triklin, $P\bar{1}$, $T = -169^\circ\text{C}$, $a = 16.104(4)$, $b = 21.501(6)$, $c = 14.843(4)$ Å, $\alpha = 94.24(1)^\circ$, $\beta = 105.96(1)^\circ$, $\gamma = 89.07(1)^\circ$, $V = 4927.79$ Å³, $Z = 2$, $6 \leq 2\theta \leq 45^\circ$, 11794 unabhängige, 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. $R = 0.0912$, $R_w = 0.944$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Center, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-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 Carbonylolefinierung 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. „anticheleselektive“^[3,4]) Alkylierungen (Beispiel siehe Schema 1) und Carbonylolefinierungen 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 Alkylisen- 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, W-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.