

muß eine der beiden *meta*-Positionen zu insgesamt 52% deuteriert vorliegen. Ein Einbau von Deuterium in die Seitenkette wurde nicht beobachtet. Darüber hinaus wird diese Zuordnung durch die Beobachtung eines Isotopenmusters des Molekülpeaks von deuteriertem **4a** bei  $m/z = 160$  (22.8%) und 161 (24.0%) im EI-Massenspektrum (70 eV) bestätigt (Deuterierungsgrad 51.3%).

- [16] In Abwesenheit von Molekularsieb (4 Å) wurde kein Deuteriumeinbau in **4a** beobachtet und zurückgewonnenes deuteriertem **1a** wies einen verminderten Deuterierungsgrad auf. Diese Beobachtungen legen einen raschen D/H-Austausch im Verlauf der Isomerierung des Alkinyl-Hydridkomplexes zum Vinyliden-Komplex aufgrund von Feuchtigkeitsspuren nahe.
- [17] Die Umsetzung von **1a** (0.4 mmol) wurde mit 1,4-Cyclohexadien (10 mmol) in Benzol (3 mL) und in Gegenwart von Rh-Katalysator (5 Mol-%) sowie  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.5 mmol) bei 50 °C innerhalb von 30 h durchgeführt. Größere Überschüsse von 1,4-Cyclohexadien störten die Cyclisierung.

## Bis(bipyridin)-Liganden bei Carboxylatomangan-Clustern: Selbstorganisation eines Clusterkomplexes mit zwei schmetterlingsförmigen $[\text{Mn}_4(\mu_3-\text{O})_2]^{8+}$ -Einheiten\*\*

Vincent A. Grillo, Michael J. Knapp, John C. Bollinger, David N. Hendrickson\* und George Christou\*

Polypyridyl-, Oligo-2,2'-bipyridin- und damit verwandten Liganden L wurde in den letzten Jahren beträchtliche Aufmerksamkeit geschenkt<sup>[1–11]</sup>. Die Verwendung solcher Liganden als „programmierte“ Komponenten in Selbstorganisationsreaktionen mit Metall-Ionen – ein zentrales Thema der supramolekularen Chemie – hat zur Bildung unterschiedlicher supramolekularer Metall/Ligand-Ensembles geführt. Letztere haben faszinierende Molekülarchitekturen wie Doppel- oder Tripelhelices und „überdachte“, „zylinder-“ oder „kreisförmige“ Strukturen. Auch die Redox- und photophysikalischen Eigenschaften dieser Ensembles waren von Interesse. In allen Arbeiten waren die Liganden L an einkernige Koordinationsstellen gebunden und bildeten gleichzeitig die einzigen (oder – in einigen Fällen – die Mehrzahl der) Liganden am Metall.

Auch bei Metallclustern kann die Selbstorganisation von mehreren verschiedenen Komponenten zu „Übermolekülen“ führen. Wir beschäftigen uns mit Carboxylato-Mn-Clustern aus einer Reihe von Gründen, unter anderem deshalb, weil diese ungewöhnliche magnetische Eigenschaften haben und einige davon molekulare Magnete sind<sup>[12, 13]</sup>.

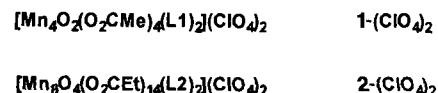
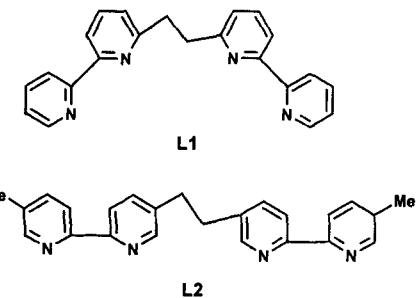
Wir beschreiben hier ein Beispiel für die Verschmelzung der beiden genannten Gebiete: Bei der Bildung von Carboxylato-Mn-Clustern wurden Bis(2,2'-bipyridin)-Liganden L eingesetzt, um den Einfluß der Ligandenprogrammierung sowohl auf den gebildeten Cluster als auch auf die Natur der Selbstorganisation zu untersuchen; das übergeordnete Ziel ist die Entwicklung einer supramolekularen Chemie, die Metallcluster als Bestandteile des supramolekularen Ensembles einschließt.

[\*] Prof. Dr. D. N. Hendrickson, M. J. Knapp  
Department of Chemistry, University of California, San Diego  
La Jolla, CA 92093-0358 (USA)  
Telefax: Int. + 619/534-5383  
E-mail: dhendrickson@ucsd.edu

Prof. Dr. G. Christou, Dr. V. A. Grillo, Dr. J. C. Bollinger  
Department of Chemistry and the Molecular Structure Center  
Indiana University, Bloomington, IN 47405-4001 (USA)  
Telefax: Int. + 812/855-2399  
E-mail: christou@indiana.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation (Grants CHE 9115286 und CHE 9311904) und den National Institutes of Health (Grant GM 39083) gefördert.

Als Liganden wurden L1<sup>[14]</sup> und L2<sup>[15]</sup> eingesetzt. Die Umsetzung von  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)_2$  (py = Pyridin)<sup>[16]</sup> mit L1 im Molverhältnis 1:1.5 in MeCN ergab eine dunkelbraune Lösung, aus der der vierkernige Komplex **1** als Perchloratsalz



isoliert wurde. Ähnlich führte die Umsetzung von  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CET})_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$ <sup>[17]</sup> mit L2 im Molverhältnis 1:1.5 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zur Isolierung des achtkernigen Komplexes **2** als Perchloratsalz. Das Kation **1** (Abb. 1)<sup>[18]</sup> besteht aus zwei  $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{L1})]^+$ -Fragmenten, die durch Interfragment-Brücken  $\text{Mn}1\cdots\text{O}3'$  und  $\text{Mn}1'\cdots\text{O}3$  zusammengehalten werden. Das Kation ist zentrosymmetrisch und gemischtvalent (zwei  $\text{Mn}^{II}$ , zwei  $\text{Mn}^{III}$ ); die  $\text{Mn}^{II}$ - und  $\text{Mn}^{III}$ -Zentren sind den Strukturparametern zufolge fünffach ( $\text{Mn}2$ ) bzw. sechsfach koordiniert ( $\text{Mn}1$ ). Jedes so gebildete  $\text{Mn}^{II}\text{Mn}^{III}$ -Paar ist über  $\text{O}3$ , zwei *syn, syn*- $\text{MeCO}_2^-$ -Gruppen und den Liganden L1, der an beide Metallatome gebunden ist, vierfach verbrückt. Es gibt drei Ty-

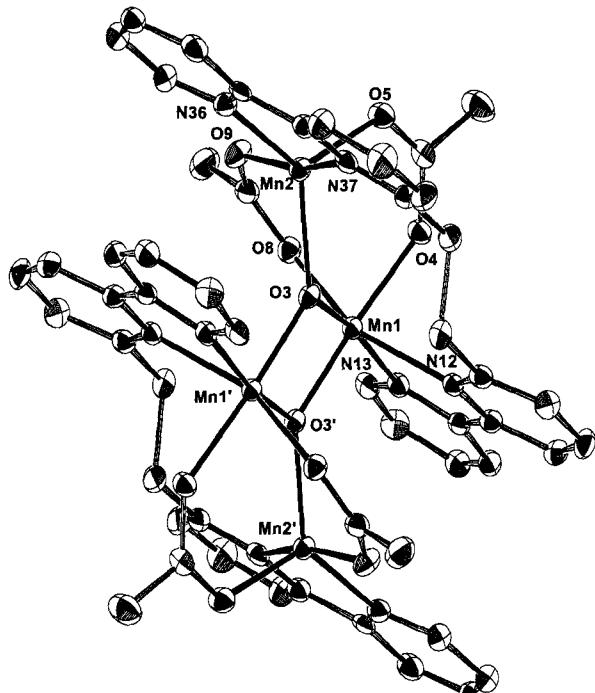


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP-Darstellung). Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [°]:  $\text{Mn}1\cdots\text{Mn}1'$  2.784(4),  $\text{Mn}1\cdots\text{Mn}2$  3.208(4),  $\text{Mn}1\cdots\text{Mn}2'$  3.632(4),  $\text{Mn}1\cdots\text{O}3$  1.839(1),  $\text{Mn}1\cdots\text{O}3'$  1.879(1),  $\text{Mn}2\cdots\text{O}3$  2.030(1);  $\text{O}3\cdots\text{Mn}1\cdots\text{O}3'$  83.01(3),  $\text{Mn}1\cdots\text{O}3\cdots\text{Mn}1'$  96.99(3),  $\text{Mn}1\cdots\text{O}3'\cdots\text{Mn}2'$  136.60(3),  $\text{Mn}1\cdots\text{O}3$  111.93(3).

pen von  $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ -Abständen,  $\text{Mn}^{\text{III}} \cdots \text{Mn}^{\text{III}}$  (2.784(4) Å), Intrafragment- $\text{Mn}^{\text{II}} \cdots \text{Mn}^{\text{III}}$  (3.208(4) Å) und Interfragment- $\text{Mn}^{\text{II}} \cdots \text{Mn}^{\text{III}}$  (3.632(4) Å). Die zentrale  $[\text{Mn}_2\text{O}_2]$ -Einheit ist asymmetrisch, wobei die Interfragment- $\text{Mn}^{\text{III}}$ -O-Bindungen mit 1.8787(6) Å deutlich länger sind als die Intrafragment- $\text{Mn}^{\text{III}}$ -O-Bindungen mit 1.8391(6) Å. Alle Bipyridin(bpy)-Einheiten sind im wesentlichen parallel angeordnet, was für zusätzliche Interfragment- $\pi$ -Stapelwechselwirkungen sorgt. Der Komplex **1** ist ein neues Mitglied in der Familie der  $\text{Mn}_4$ -Cluster mit einer „Dimer-von-Dimeren“-Struktur<sup>[19]</sup>.

Das zentrosymmetrische Kation **2** (Abb. 2)<sup>[18]</sup> besteht ebenfalls aus zwei Fragmenten, doch werden die Interfragmentbindungen jetzt durch die beiden L2-Liganden gebildet. Die Frag-

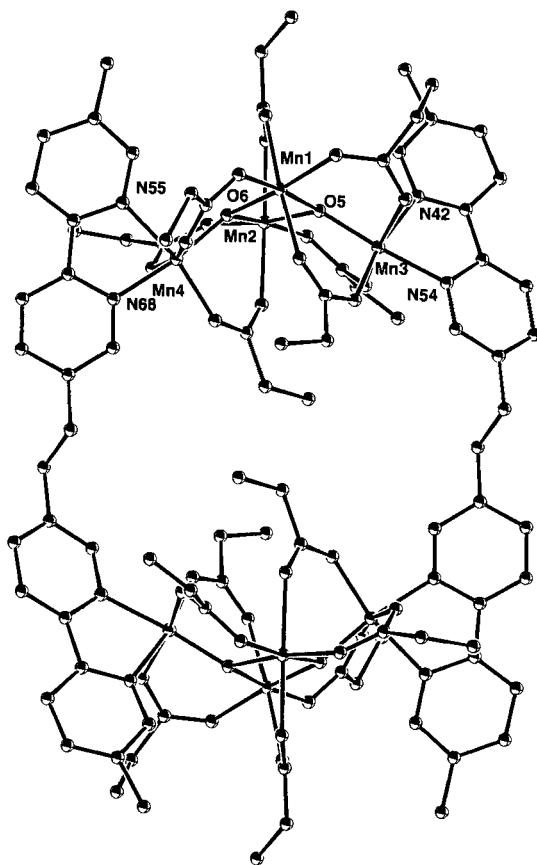


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP-Darstellung). Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [°]:  $\text{Mn}_1 \cdots \text{Mn}_2$  2.843(4),  $\text{Mn}_1\text{-O}_5$  1.889(13),  $\text{Mn}_1\text{-O}_6$  1.890(12),  $\text{Mn}_2\text{-O}_6$  1.893(13),  $\text{Mn}_2\text{-O}_5$  1.899(13),  $\text{Mn}_3\text{-O}_5$  1.831(13),  $\text{Mn}_4\text{-O}_6$  1.845(13);  $\text{O}_5\text{-Mn}_1\text{-O}_6$  81.6(6),  $\text{O}_5\text{-Mn}_2\text{-O}_6$  81.2(6).

mente haben  $[\text{Mn}_4(\mu_3\text{-O})_2]^{8+}$ -Grundgerüste (d. h. vier  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ) mit schmetterlingsförmiger Struktur, die einander gegenüberliegend angeordnet sind. Würden die verknüpfenden  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Gruppen entfernt, erhielte man zwei vor kurzem beschriebene  $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CET})_7(\text{bpy})_2]^+$ -Einheiten; dies zeigt, daß **2** als ein Dimer von Clustern mit schmetterlingsförmiger Struktur aufgefaßt werden kann, wobei die Fragmente im Vergleich zu diskreten  $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_7(\text{bpy})_2]^+$ -Einheiten nur geringfügig verzerrt sind<sup>[17]</sup>. Wie ein Kalottenmodell zeigt, ist kein Hohlraum im Zentrum des Clusters.

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten von **1** und **2** wurde bestimmt (SQUID-Magnetometer, Magnetfeldstärke von 10.0 kG), um den Grad der Interfragmentwechselwirkung zu untersuchen. Bei Komplex **1** sinkt das

effektive magnetische Moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) pro Molekül stetig von 8.05  $\mu_{\text{B}}$  bei 320 K bis auf 1.05  $\mu_{\text{B}}$  bei 2.0 K (Abb. 3). Die Daten wurden an ein Modell angepaßt, bei dem die Austauschwechselwirkung zwischen dem Interfragment- $\text{Mn}^{\text{III}} \cdots \text{Mn}^{\text{III}}$ -Paar aufgrund des relativ großen Abstands als vernachlässigbar angenommen wurde. Die Anpassung (Abb. 3) erfolgte unter

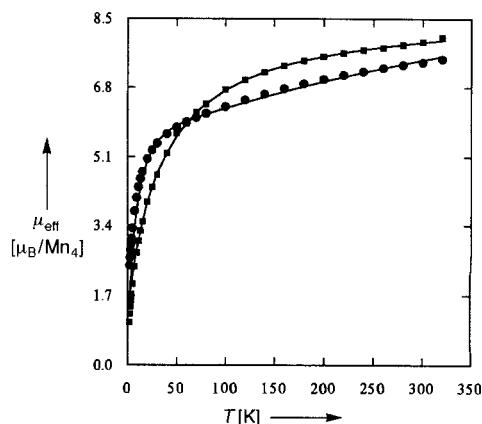


Abb. 3. Auftragung des effektiven magnetischen Moments,  $\mu_{\text{eff}}/\text{Mn}_4$ , gegen die Temperatur für  $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{OAc})_4(\text{L}1)_2](\text{ClO}_4)_2$  (**1**, ■) und  $[\text{Mn}_8\text{O}_4(\text{O}_2\text{CET})_{14}(\text{L}2)_2](\text{ClO}_4)_2$  (**2**, ○) in einem Magnetfeld von 10.00 kG. Die durchgezogene Linie entspricht der besten Anpassung an die theoretische Gleichung. Anpassungsparameter: siehe Text.

Verwendung von  $-2 \mathbf{J} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j$ -Termen für Austauschwechselwirkungen und ergibt  $J(\text{Mn}^{\text{III}} \cdots \text{Mn}^{\text{III}}) = -3.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J(\text{Intrafragment-} \text{Mn}^{\text{II}} \cdots \text{Mn}^{\text{III}}) = -2.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 1.86$  und eine kleine Verunreinigung durch paramagnetische  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Ionen (Gehalt 4%). Der Wert von  $J(\text{Mn}^{\text{III}} \cdots \text{Mn}^{\text{III}})$  zeigt, daß bei **1** Interfragmentwechselwirkungen vorliegen. Die feld- und temperaturabhängigen Daten zeigen, daß **1** einen  $S = 0$ -Grundzustand hat.

Wie die Daten für **2** zeigen, liegt hier eine vernachlässigbare Austauschwechselwirkung zwischen den beiden schmetterlingsförmigen  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_2$ -Fragmenten vor. In Abbildung 3 ist  $\mu_{\text{eff}}$  pro schmetterlingsförmiger Einheit als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Abnahme von 7.51  $\mu_{\text{B}}$  (pro  $\text{Mn}_4\text{O}_2$ -Fragment) bei 320 K auf 5.82  $\mu_{\text{B}}$  bei 50.0 K, gefolgt von einer raschen Abnahme auf 2.42  $\mu_{\text{B}}$  bei 2.0 K, was den Verhältnissen bei anderen schmetterlingsförmigen  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_2$ -Komplexen entspricht<sup>[17, 20]</sup>. In der Tat konnten die Daten unter der Annahme, daß die beiden schmetterlingsförmigen Fragmente nicht wechselwirken, angepaßt werden und ergaben  $J_{\text{wb}} = -10.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{\text{bb}} = -27.4 \text{ cm}^{-1}$  und  $g = 2.00$ , wobei  $J_{\text{wb}}$  die  $\text{Mn}^{\text{III}} \cdots \text{Mn}^{\text{III}}$ -Wechselwirkung zwischen „Flügelspitze“ und „Körper“ bezeichnet und  $J_{\text{bb}}$  die Wechselwirkung zwischen Körper und Körper. Die rasche Abnahme von  $\mu_{\text{eff}}$  bei niedrigen Temperaturen wurde durch die Annahme angepaßt, daß der  $S = 3$ -Grundzustand in jeder schmetterlingsförmigen Teilstruktur eine axiale Nullfeldaufspaltung mit  $|D| = 3.0 \text{ cm}^{-1}$  hat.

**L1** und **L2** haben zwei interessante Eigenschaften: 1) den 2,2'-bpy-Charakter jeder Ligandenhälfte und 2) ihr Gesamtcharakter als „verknüpfte bpy-Einheiten“. Wie man in Anbetracht der Tatsache, daß bpy selbst mit  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)_2$  zu schmetterlingsförmigen Clustern des Typs  $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_7(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ <sup>[17]</sup> reagiert, unschwer erkennt, führt die 5,5'-Verknüpfung bei **L2** dazu, daß die zuvor genannten Eigenschaften unabhängig voneinander sind: Eigenschaft (1) löst (wie freies bpy) die Selbstorganisation zum schmetterlingsförmigen  $[\text{Mn}_4\text{O}_2]^{8+}$ -Cluster aus, während Eigenschaft (2) dann zu einer supramolekularen Organisation zu

einem „Dimer-von-Clustern“ führt. Im Gegensatz dazu sind bei L1 die Eigenschaften (1) und (2) gekoppelt (nicht unabhängig), so daß die 6,6"-Verknüpfung den neuen Clustertyp von Komplex **1** ergibt.

Zweifellos besteht auf diesem Gebiet der supramolekularen Chemie ein großes Potential für den Einsatz von programmier-ten Polypyridyl- und verwandten Liganden gegenüber Metallclustern – in Ergänzung zur bereits verbreiteten Verwendung von einkernigen Metallzentren. Vielleicht wird es unter anderem mit Hilfe eines derartigen Ansatzes möglich sein, die oft ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften von Metallclustern mit den Selbstorganisationsphänomenen aus der supramolekularen Chemie zu vereinen.

## Experimentelles

[Mn<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>4</sub>(L1)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **1**: Festes L1 (0.30 g, 0.90 mmol) wurde unter Röhren zu einer rotbraunen Lösung von [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CMe)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (0.52 g, 0.60 mmol) in MeCN (60 mL) gegeben, was eine rasche Farbänderung zu Dunkelrotbraun hervorrief. Die Lösung wurde 12 h gerührt, filtriert und das Filtrat mit einem gleichgroßen Volumen THF überschichtet. Nach einigen Tagen hatten sich dunkelrotbraune Kristallblöcke von **1** · 2thf gebildet; diese Formulierung ergab sich aus kristallographischen Befunden, während die Analyse des getrockneten Feststoffs zu **1** · thf · 2H<sub>2</sub>O führte. Ausbeute 46%. Anal.: ber. (gef.) für C<sub>56</sub>H<sub>66</sub>N<sub>8</sub>O<sub>21</sub>Cl<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>: C 45.70 (45.87), H 4.11 (3.96), N 7.61 (7.67), Mn 14.93 (14.99)%.

[Mn<sub>5</sub>O<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CET)<sub>4</sub>(L2)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, **2**: Festes L2 (0.10 g, 0.30 mmol) wurde unter Röhren zu einer rotbraunen Lösung von [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CET)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (0.19 g, 0.20 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) gegeben. Die Lösung wurde 2 h gerührt, filtriert und das Filtrat mit einem gleichgroßen Volumen Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen wurden dunkelrote Kristalle von **2** · 4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · xC<sub>6</sub>H<sub>14</sub> isoliert; diese Formulierung ergab sich aus kristallographischen Befunden, während die Analyse des getrockneten Feststoffs dem lösungsmittelfreien Zustand entsprach. Ausbeute 65%. Anal.: Ber. (gef.) für C<sub>90</sub>H<sub>114</sub>N<sub>8</sub>O<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>Mn<sub>5</sub>: C 43.97 (44.04), H 4.67 (4.53), N 4.56 (4.66), Mn 17.88 (17.92)%.

Eingegangen am 13. Dezember 1995 [Z 8643]

**Stichworte:** Carboxylatokomplexe · Cluster · Magnetische Eigenschaften · Manganverbindungen

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] a) R. Krämer, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem. 1993, 105*, 764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993, 32*, 703; b) E. Leize, A. Van Dorsselaer, R. Krämer, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993*, 990.
- [3] C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. Quattrapani, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc. 1992, 114*, 7440.
- [4] W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta 1991, 74*, 1843.
- [5] T.-M. Garrett, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Rigault, D. Meyer, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990*, 557.
- [6] J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, J. Simon, R. Ziessl, C. Piccini-Leopardi, G. Germain, J.-P. Declercq, M. Van Meerssche, *Nouv. J. Chim. 1983, 7*, 413.
- [7] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1987, 84*, 2565.
- [8] a) P. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem. 1993, 105*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993, 32*, 69; b) P. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *ibid. 1994, 106*, 2432 bzw. *1994, 33*, 2284.
- [9] a) M.-T. Youinou, R. Ziessl, J.-M. Lehn, *Inorg. Chem. 1991, 30*, 2144; b) M.-T. Youinou, N. Rahmouni, J. Fischer, J. A. Osborn, *Angew. Chem. 1992, 104*, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992, 31*, 733.
- [10] K. T. Potts, K. A. Gheysen Raiford, M. Keshavarz-K, *J. Am. Chem. Soc. 1993, 115*, 2793.
- [11] a) E. C. Constable, R. Chotalia, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992, 771*; b) E. C. Constable, *Tetrahedron 1992, 48*, 10013; *Prog. Inorg. Chem. 1994, 42*, 67; c) E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Am. Chem. Soc. 1990, 112*, 1256; *J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1991, 1675*; d) E. C. Constable, R. Chotalia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992, 64*.
- [12] H. J. Eppley, H.-L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc. 1995, 117*, 301, zit. Lit.
- [13] a) M. W. Wemple, D. M. Adams, K. S. Hagen, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995, 1591*; b) H.-L. Tsai, S. Wang, K. Folting, W. E. Streib, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc. 1995, 117*, 2503.
- [14] T. Garber, S. Van Wallendael, D. P. Rillema, M. Kirk, W. E. Hatfield, J. H. Welch, P. Singh, *Inorg. Chem. 1990, 29*, 2863.
- [15] J.-M. Lehn, R. Ziessl, *Helv. Chim. Acta 1988, 71*, 1511.

- [16] J. B. Vincent, H.-R. Chang, K. Folting, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc. 1987, 109*, 5703.
- [17] 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. 1989, 111*, 2086.
- [18] Kristalldaten für **1** · 2THF: C<sub>52</sub>H<sub>84</sub>N<sub>8</sub>O<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub> · 2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O, triklin, *P*<sub>1</sub>, *T* = -169 °C, *a* = 12.017(2), *b* = 12.197(2), *c* = 12.343(2) Å, *α* = 73.29(1), *β* = 78.02(1), *γ* = 68.36(1)°, *V* = 1600.1 Å<sup>3</sup>, *Z* = 1, 6° ≤ 2θ ≤ 45°, 4176 unabhängige Reflexe, 3757 unabhängige Reflexe mit *F* > 2.33σ(*F*); *R*(*F*) = 0.0448, *R*<sub>w</sub>(*F*) = 0.0419. – Kristalldaten für **2** · 4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · xC<sub>6</sub>H<sub>14</sub>: C<sub>90</sub>H<sub>114</sub>N<sub>8</sub>O<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>Mn<sub>5</sub> · 4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · xC<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, monoklin, *C*<sub>2</sub>/*c*, *T* = -164 °C, *a* = 22.189(4), *b* = 32.402(6), *c* = 22.521(4) Å, *β* = 115.60(1)°, *V* = 14602 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, 6° ≤ 2θ ≤ 45°, 9508 unabhängige Reflexe, 5341 unabhängige Reflexe mit *F* > 4σ(*F*); *R*(*F*) = 0.0914, *R*<sub>w</sub>(*F*<sup>2</sup>; alle Daten) = 0.1777. Die kristallographischen Daten (ohne Struktursfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-52“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336 033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [19] a) M. K. Chan, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc. 1991, 113*, 5055; b) M. L. Kirk, M. K. Chan, W. H. Armstrong, E. I. Solomon, *ibid. 1992, 114*, 10432; c) H. Sakiyama, K. Tokuyama, Y. Matsumura, H. Okawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1993, 2329*; d) H. Kawasaki, M. Kusunoki, Y. Jayashi, M. Suzuki, K. Munezawa, M. Suenaga, H. Senda, A. Uehara, *Bull. Chem. Soc. Jpn. 1994, 67*, 1310; e) C. Philouze, G. Blondin, J.-J. Girerd, J. Guilhem, C. Pascard, D. Lexa, *J. Am. Chem. Soc. 1994, 116*, 8557; f) G. Haselhorst, K. Wieghardt, *J. Inorg. Biochem. 1995, 59*, 624.
- [20] E. Libby, K. Folting, C. J. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem. 1993, 32*, 2549.

## Nichtlineares Temperaturverhalten von Produktverhältnissen bei Selektionsprozessen\*\*

Detlef Heller\*, Helmut Buschmann und Hans-Dieter Scharf

Professor Ivar Ugi zum 65. Geburtstag gewidmet

Seit langem ist für selektive Reaktionen bekannt, daß die logarithmische Auftragung des Produktverhältnisses gegen den Kehrwert der Temperatur nicht immer ein lineares Verhalten ergibt<sup>[1–3]</sup>. Die Tatsache, daß die Selektivität einer Reaktion mit fallender Temperatur nicht monoton zunehmen muß, sondern statt dessen auch temperaturabhängige Extremwerte annehmen kann, ist für das Erreichen hoher Selektivitäten von großer praktischer Bedeutung. Darüber hinaus kann die Interpretation der Temperaturabhängigkeit Hinweise zum Mechanismus einer Reaktion liefern<sup>[3]</sup>.

Die Temperaturabhängigkeit wurde am Beispiel der Paternò-Büchi-Reaktion detailliert untersucht, was zum empirisch abgeleiteten Isoinversionsprinzip führte<sup>[4]</sup>. Danach wechselt am Inversionspunkt der zwei etwa linearen Bereiche, die bei der

[\*] Dr. D. Heller  
Max-Planck-Gesellschaft  
Arbeitsgruppe „Asymmetrische Katalyse“ an der Universität  
Buchbinderstraße 5/6, D-18055 Rostock  
Telefax: Int. +381/4669324  
E-mail: dhelle@chemie1.uni-rostock.de

Dr. H. Buschmann  
Grünenthal GmbH Aachen, Forschungszentrum  
Zieglerstraße 6, D-52078 Aachen

Prof. Dr. H.-D. Scharf  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52056 Aachen

[\*\*] Die Autoren danken Prof. D. Haberland für anregende Diskussionen, Prof. J. Ridd, London, für die Zusendung seiner Ergebnisse und Prof. R. Selke sowie der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Förderung dieser Arbeiten.