

- [12] Berechnungen mit der PM3-Methode (Programm MOPAC6.0, Liganden, Hg^{II}) und mit ZINDO/1 (Hyperchem 4.5, Ag¹); vgl. auch T. Krüger, K. Gloe, H. Stephan, B. Habermann, K. Hollmann, E. Weber, *J. Mol. Model.* **1996**, *2*, 386–389; T. Krüger, K. Gloe, B. Habermann, M. Mühlstädt, K. Hollmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 340–346. Berechnete und röntgenographisch bestimmte Struktur von **3** stimmen weitgehend überein.
- [13] Natriumpikrat-**3a**: 0.01 mmol **3a** und 0.11 mmol Natriumpikrat·H₂O 1 h in 1 mL CHCl₃ bei 25 °C röhren; abfiltrieren, 1 mL Toluol zugeben, nach 48 h Niederschlag abtrennen (49%). Schmp. 254–256 °C, C,H,N-Analyse ber. für C₃₁H₃₂N₁₀S₂Na ($M_r = 781.8$): C 47.62, H 4.13, N 12.54; gef. C 47.74, H 4.03, N 12.56. – Benzylammoniumperchlorat-**3b**: 0.02 mmol **3b** und 0.04 mmol Benzylammoniumperchlorat in 2 mL CHCl₃, nach 24 h Niederschlag abtrennen (32%). Schmp. 160 °C (Zers.), C,H,N-Analyse ber. für C₂₂H₃₆ClN₅O₈S₃ ($M_r = 630.2$): C 41.93, H 5.76, N 11.11; gef. C 41.71, H 5.69, N 11.26. – Ammoniumrhodanid-**3b**: 0.02 mmol **3b** und 0.04 mmol Ammoniumrhodanid 1 h in 2 mL CHCl₃ bei 25 °C röhren; abfiltrieren, mit 2 mL Toluol überschichten, nach 24 h Kristalle abtrennen (60%), Schmp. 160 °C (Zers.), C,H,N-Analyse ber. für C₁₆H₃₀N₆O₄S₄ ($M_r = 498.8$): C 38.53, H 6.07, N 16.84; gef. C 38.35, H 6.13, N 16.93.
- [14] M. T. Reetz, J. Huff, J. Rudolph, K. Töllner, A. Dege, R. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11588–11589.
- [15] Die Untersuchungen zum Transport von L-Phenylalanin wurden in einer Apparatur nach Izatt (J. D. Lamb, J. I. Christensen, S. R. Izatt, K. Bedke, M. S. Astin, R. M. Izatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3399–3403) durchgeführt; Ergebnisse (Angaben in $\mu\text{mol L}^{-1}\text{h}^{-1}$): **3a** 1210, **3b** 3007, **3c** 215, [18]Krone-6 3680 [14], Blindwert 2.9; die im Text angegebenen relativen Transportausbeuten T_R berücksichtigen den Transport in Abwesenheit des Liganden.

Synthese und Struktur neuartiger Mn^{III}- und Mn^V-Komplexe; eine milde Methode zur Bildung von Mn≡N-Bindungen**

J. Du Bois, Craig S. Tomooka, Jason Hong,
Erick M. Carreira* und Michael W. Day

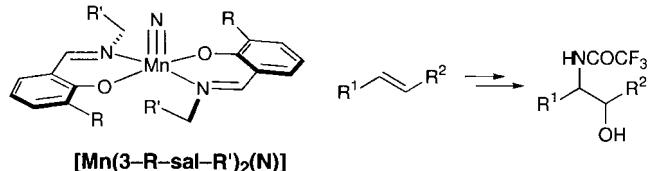
Die vielen bekannten Methoden zur Umsetzung von Alkenen zu Epoxiden und Diolen sind sehr wertvoll und werden in der Synthese häufig verwendet.^[1, 2] Dagegen sind weit weniger Methoden bekannt, nach denen Alkene zu Aziridinen und Aminen umgesetzt werden können, obwohl diese Verbindungen potentiell sehr nützlich sind.^[3, 4] Wir untersuchen momentan die Entwicklung von Nitridomangansystemen, die für einen Transfer von N-Atomen auf Alkene aktiviert werden könnten. Wir haben berichtet, daß Silylenolether mit [(salen)Mn≡N]-Komplexen (salen = *N,N'*-Bis(salicylidien)ethylendiamin-Dianion) und Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) zu *N*-Trifluoracetyl- α -amino ketonen aminiert werden können.^[5] Um den Anwendungsbe reich dieser Reagentien auszudehnen, strebten wir das Design und die Synthese von neuartigen Nitridomangankomplexen an. Hier berichten wir über die Herstellung und die röntgenkristal-

[*] Prof. Dr. E. M. Carreira, J. Du Bois, C. S. Tomooka, J. Hong Arnold and Mabel Beckman Laboratory for Chemical Synthesis California Institute of Technology Pasadena, CA 91125 (USA)
Telefax: Int. + 818/564-9297
E-mail: carreira@cco.caltech.edu

Dr. M. W. Day
Beckman Institute, X-Ray Crystallography Laboratory
California Institute of Technology
Pasadena, CA 91125 (USA)

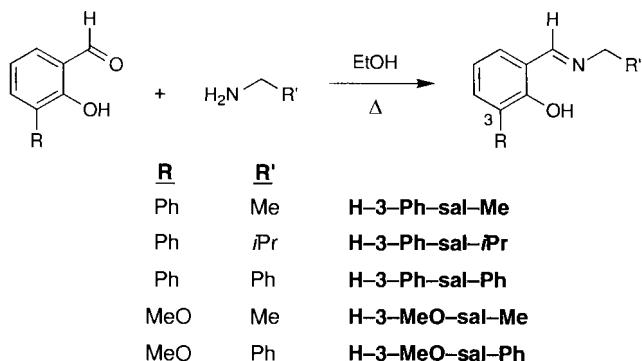
[**] J. D. B. dankt der National Science Foundation für ein Promotionsstipendium. J. H. der Firma Pfizer für ein Undergraduate-Summer-Stipendium. Diese Arbeit wurde von der David and Lucille Packard Foundation, den National Institutes of Health und der National Science Foundation sowie von den Firmen Merck, Pfizer und Upjohn gefördert.

lographische Charakterisierung von Mn^{III}- und Nitridomangan(v)-Komplexen, die Schiff-Basen als Liganden enthalten. Zur Herstellung der Mn^V-Nitride mit einer Mn≡N-Bindung (Schema 1) mußte eine Vorschrift zur milden Oxidation entwickelt werden.^[6, 7] Weiterhin zeigen wir anhand der erfolgreichen Aminierung von Styrol, einem Substrat, das gegenüber bekannten Mn≡N-Komplexen unreakтив ist,^[8] daß diese Nitride dazu verwendet werden können, eine CF₃CON-Einheit auf ein nicht-funktionalisiertes Olefin zu übertragen (Schema 1).



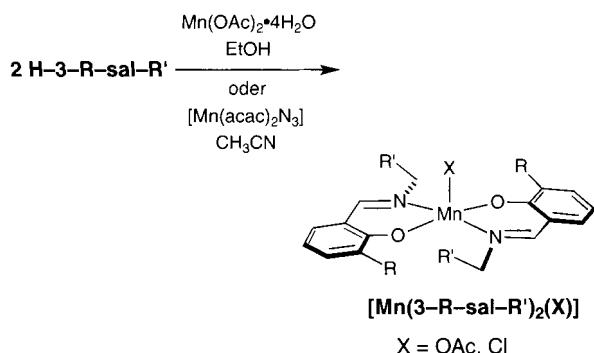
Schema 1. Schiff-Base-Nitridomangan(v)-Komplexe als Stickstofftransferreagenzien für die Aminohydroxylierung von Alkenen.

Über die Koordinationschemie von zwei- und dreiwertigem Mangan gibt es viele Publikationen.^[9] Mehrheitlich wurde berichtet, daß die Manganionen besonders mit einfachen zweizähnigen Liganden (z. B. Carboxylaten) zu mehrkernigen Komplexen reagieren.^[10, 11] Unser Interesse galt Mn^{III}-Komplexen mit zwei Schiff-Basen als Liganden als Vorstufen für die entsprechenden Mn^V-Nitride. Bis jetzt wurden substituierte Salicylaldehyden mit primären Aminen in 75–85% Ausbeute hergestellt (Schema 2).^[12] Mangan(II)-Addukte des Typs [Mn(3-R-sal-R')₂(X)] konnten unter unterschiedlichen Bedingungen mit



Schema 2. Synthese von H-3-R-sal-R'.

Mn^{II}- oder Mn^{III}-haltigen Ausgangsverbindungen erhalten werden. Im zuerst genannten Fall wurden die Reaktionen unter Luft durchgeführt, was zur schnellen Oxidation der zunächst gebildeten Mn^{II}-Spezies führte. Die Effizienz der Vorstufen [Mn(acac)₂X] (acac = Acetylacetat; X = N₃, Br), [Mn(acac)₃], Mn(OAc)₃·2H₂O, MnCl₂·4H₂O und Mn(OAc)₂·4H₂O für die Herstellung von [Mn(3-R-sal-R')₂(X)]-Komplexen wurde untersucht. In einem typischen Experiment lieferte die Umsetzung von zwei Äquivalenten einer Schiff-Base mit einem Äquivalent Mn(OAc)₂·4H₂O einen [Mn(3-R-sal-R')₂(OAc)]-Komplex als dunkelgrünen Feststoff (Ausbeute 65–75%, [Gl.(a)]). Alternativ konnten die Acetylacetatliganden von [Mn(acac)₂(N₃)] gegen zwei Äquivalente H-3-R-sal-R' unter Bildung der entsprechenden Azidspezies ausgetauscht werden [Gl. (a)].^[13]



Die Struktur von $[\text{Mn}(3\text{-Ph-sal-iPr})_2(\text{OAc})]$ wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1).^[14] Die Verbindung liegt im Kristall monomer vor, und das Mn^{III} -Zentrum

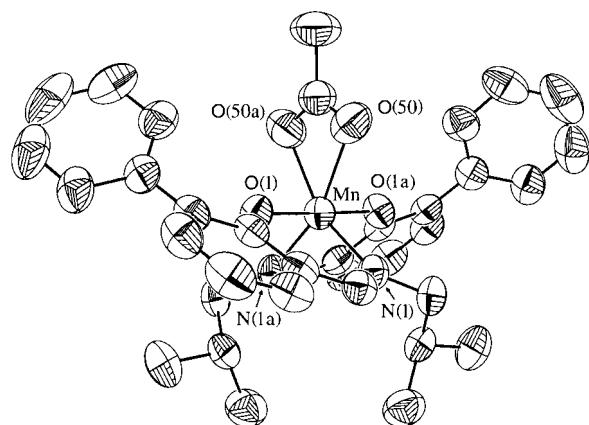
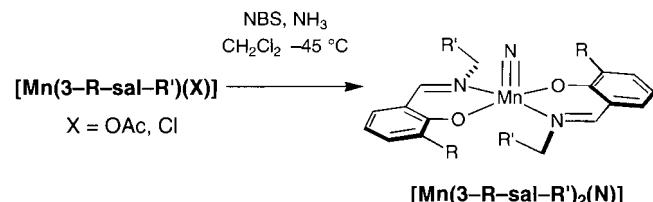


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von $[\text{Mn}(3\text{-Ph-sal-iPr})_2(\text{OAc})]$ im Kristall (Schwingsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mn-O(1) 1.842(12), Mn-N(1) 2.113(2), Mn-O(50) 2.212(2); O(1a)-Mn-O(1) 178.91(8), O(1)-Mn-N(1a) 91.15(6), O(1)-Mn-N(1) 89.51(6), N(1a)-Mn-N(1) 104.76(8), N(1)-Mn-O(50) 98.41(6), O(50a)-Mn-O(50) 58.43(9).

ist verzerrt oktaedrisch umgeben, wobei die Sauerstoffatome des $\eta^2\text{-OAc}$ -Liganden zwei Positionen der äquatorialen Ebene einnehmen.^[15] Die Salicyliminliganden sind zueinander hin gefaltet, wodurch eine Spalte mit den Phenylringen an deren Rändern entsteht. In dieser Spalte befindet sich auf einer kristallographischen C_2 -Achse die Acetatgruppe. Auf der gegenüberliegenden Seite sind die Isopropylgruppen so zueinander angeordnet, daß sie die Rückseite des Mangankations abschirmen. Berücksichtigt man die Neigung von Carboxylatliganden, verbrückte Komplexe zu bilden, ist die Struktur von $[\text{Mn}(3\text{-Ph-sal-iPr})_2(\text{OAc})]$ ein seltenes Beispiel für die zweizähnige Chelatisierung eines Metallzentrums durch einen Carboxylatliganden.^[9, 14, 16, 17]

Zwar ließen sich durch Bestrahlung ($t > 18$ h, Hg-Lampe) der entsprechenden $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{N}_3)$ -Verbindung kleine Mengen (5–10 mg) des gewünschten Nitridomangan(v)-Komplexes $[\text{Mn}(3\text{-R-sal-R}')_2(\text{N})]$ herstellen, doch strebten wir eine effizientere Synthesemethode an.^[5–8, 18] Erste Versuche zur Herstellung von Nitridomangan(v)-Derivaten von $[\text{Mn}(3\text{-R-sal-R}')_2(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{OAc, Cl, N}_3$) mit $\text{NH}_4\text{OH}/\text{ClO}_2$ -Blechlösung waren allerdings nicht erfolgreich.^[15, 19] Wir vermuteten, daß die labilen Mn^{III} -haltigen Reaktanten unter den oxidierenden, alkalischen Bedingungen nicht stabil waren. Bei der Suche nach mildereren Reaktionsbedingungen zur Bildung von $\text{Mn}\equiv\text{N}$ -Gruppen entdeckten wir,

dass die Oxidation von $[\text{Mn}^{\text{III}}(3\text{-R-sal-R}')_2(\text{OAc})]$ zu $[\text{Mn}^{\text{V}}(3\text{-R-sal-R}')_2(\text{N})]$ mit gasförmigem NH_3 und *N*-Bromsuccinimid (NBS; 5 Äquiv.) als Oxidationsmittel durchgeführt werden kann (-45°C , CH_2Cl_2 ; Schema 3).^[20] Bei -45°C entstand



Schema 3. Synthese von $[\text{Mn}(3\text{-R-sal-R}')_2(\text{N})]$.

beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung aus NBS und einer Mn^{III} -Vorstufe sofort, wie an einem leichten Farbwechsel festgestellt wurde, der Nitridokomplex, der durch wäßrige Aufarbeitung und Reinigung an neutralem Al_2O_3 (Aktivitätsstufe I) als brauner Schaum isoliert wurde (65–70%). In allen Fällen konnten Einkristalle durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in EtOAc - und Benzollösungen dieser Verbindungen erhalten werden.

$[\text{Mn}(3\text{-MeO-sal-Me})_2(\text{N})]$ ist eine der wenigen kristallographisch charakterisierten Nitridomangan(v)-Komplexe (Abb. 2).^[5, 6, 18, 19, 21, 22] Das Manganzentrum ist trigonal-

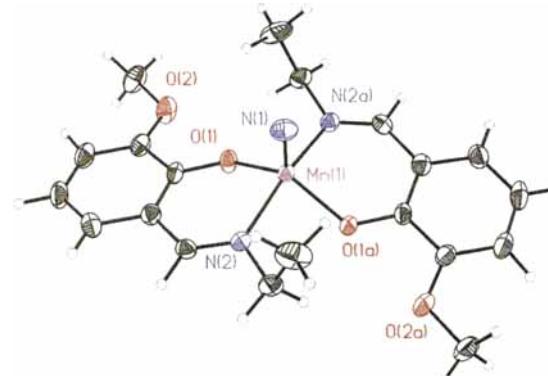
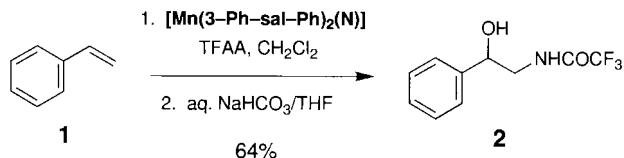


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von $[\text{Mn}(3\text{-MeO-sal-Me})_2(\text{N})]$ im Kristall (Schwingsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mn-N(1) 1.543(4), Mn-O(1) 1.868(2), Mn-N(2) 2.023(2); N(1)-Mn-O(1) 112.51(6), O(1)-Mn-O(1a) 134.99(12), N(1)-Mn-N(2) 96.45(6), O(1)-Mn(1)-N(2) 90.46(8), O(1a)-Mn(1)-N(2) 84.61(8).

bipyramidal umgeben, wobei die beiden Phenolatsauerstoffzentren und der Nitridoligand die trigonale Ebene bilden. Die $\text{Mn}-\text{N}_{\text{Imin}}$ -Bindungen zu den beiden Spitzen der Bipyramide sind mit 2.02 Å wesentlich länger als die $\text{Mn}-\text{O}_{\text{phenolat}}$ -Bindungen (1.87 Å). Das Vorliegen einer $\text{Mn}\equiv\text{N}$ -Bindung wird durch die $\text{Mn}-\text{N}$ -Bindungslänge von 1.54 Å sowie durch die IR-Bande bei 1047 cm⁻¹ gestützt.^[5, 8, 18, 19, 23]

Nach der Entwicklung einer Methode zur Synthese von Nitridomangan(v)-Komplexen mit Schiff-Basen als Liganden untersuchten wir diese Komplexe hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit zur Übertragung von Stickstoffatomen auf nichtfunktionalisierte Alkene wie Styrol **1** (Schema 4). In einem typischen Experiment wurde $[\text{Mn}(3\text{-Ph-sal-Ph})_2(\text{N})]$ zu einer Lösung von TFAA und **1** in CH_2Cl_2 (23°C) gegeben, und das unzureichende Reaktionsprodukt wurde mit wäßriger $\text{NaHCO}_3/\text{THF}$ -Lösung versetzt, wobei der *N*-Trifluoracetylaminolalkohol **2** erhalten



Schema 4. Umsetzung von Styrol **1** mit $[\text{Mn}(\text{H-3-R-sal-R}')_2(\text{N})]$ zum *N*-Trifluor-acetylaminoalkohol **2**.

wurde. Diese Reaktion kann unseren Untersuchungen zufolge mit nur je einem Äquivalent Styrol und $[\text{Mn}(\text{3-Ph-sal-Ph})_2(\text{N})]$ durchgeführt werden, wobei man **2** in 64 % Ausbeute erhält. Die Umsetzung von Styrol zu **2** mit einem Nitridomanganreagens ist beispiellos und unterstreicht die einzigartige Reaktivität, die diese neuartigen Komplexe offensichtlich aufweisen.

Die hier vorgestellten, neu hergestellten Nitridomangan(v)-Komplexe mit Schiff-Basen als Liganden können potentiell als Reagentien für die Aminierung von Olefinen eingesetzt werden. Von zentraler Bedeutung für den Erfolg dieser Umsetzung war die Entwicklung einer neuen Vorschrift zur Herstellung von Schiff-Base-Mn^{III}-Komplexen und deren Oxidation zu den gewünschten Nitridomangan(v)-Verbindungen. Untersuchungen zur Ausdehnung dieser Methode auf Komplexe mit weiteren zweizähnigen Liganden und andere Nitrido-Komplexe, die als Stickstofftransferreagenzien einer größere Vielseitigkeit aufweisen sollten, werden derzeit durchgeführt.

Eingegangen am 10. Februar 1997 [Z10095]

Stichworte: Aminierungen · Mangan · N-Liganden · Nitride · Schiff-Base-Komplexe

- 1.** [Mn(3-Ph-sal-Ph)₂(N)]
TFAA, CH₂Cl₂
2. aq. NaHCO₃/THF
1 64% **2**

Schema 4. Umsetzung von Styrol **1** mit [Mn(H-3-R-sal-R')₂(N)] zum *N*-Trifluoracetylaminooalkohol **2**.

wurde. Diese Reaktion kann unseren Untersuchungen zufolge mit nur je einem Äquivalent Styrol und [Mn(3-Ph-sal-Ph)₂(N)] durchgeführt werden, wobei man **2** in 64 % Ausbeute erhält. Die Umsetzung von Styrol zu **2** mit einem Nitridomanganreagens ist beispiellos und unterstreicht die einzigartige Reaktivität, die diese neuartigen Komplexe offensichtlich aufweisen.

Die hier vorgestellten, neu hergestellten Nitridomangan(v)-Komplexe mit Schiff-Basen als Liganden können potentiell als Reagentien für die Aminierung von Olefinen eingesetzt werden. Von zentraler Bedeutung für den Erfolg dieser Umsetzung war die Entwicklung einer neuen Vorschrift zur Herstellung von Schiff-Base-Mn^{III}-Komplexen und deren Oxidation zu den gewünschten Nitridomangan(v)-Verbindungen. Untersuchungen zur Ausdehnung dieser Methode auf Komplexe mit weiteren zweizähnigen Liganden und andere Nitrido-Komplexe, die als Stickstofftransferreagentien einer größere Vielseitigkeit aufweisen sollten, werden derzeit durchgeführt.

Eingegangen am 10. Februar 1997 [Z10095]

Stichworte: Aminierungen · Mangan · N-Liganden · Nitride · Schiff-Base-Komplexe

[1] a) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1981; b) *Organic Synthesis by Oxidation with Metal Compounds* (Hrsg.: W. J. Mijls, C. R. H. I. de Jonge), Plenum, New York, 1986.
[2] a) R. A. Johnson, K. B. Sharpless in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, 1993, S. 103; b) E. N. Jacobsen, *ibid.* 1993, S. 159; c) H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* 1994, 94, 2483, zit. Lit.; d) K. A. Jorgensen, *ibid.* 1989, 89, 431.
[3] a) D. A. Evans, M. M. Faul, M. T. Bilodeau, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 2742, zit. Lit.; b) Z. Li, R. W. Quan, E. N. Jacobsen, *ibid.* 1995, 117, 5889, zit. Lit.; c) J.-P. Mahy, G. Bedi, P. Battioni, D. Mansuy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1988, 1517.
[4] Kürzlich erschienen eine wichtige Publikation zur Aminohydroxylierung von Olefinen: G. Li, H. H. Angert, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* 1996, 108, 2995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 2813.
[5] J. Du Bois, J. Hong, E. M. Carreira, M. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 915.
[6] Eine elegante Methode zur Synthese eines 1,4,7-Triazacyclonanon-Mn^V-Nitrids: A. Niemann, U. Bossek, G. Haselhorst, K. Wieghardt, B. Nuber, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 906.
[7] Eine umfassende Übersicht über Übergangsmetallnitride: a) K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* 1992, 104, 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 955; b) W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley-Interscience, New York, 1988.
[8] a) T. Takahashi, Dissertation, University of Michigan, Ann Arbor, MI, 1985; b) J. T. Groves, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 2073.
[9] a) B. Chiswell, E. D. McKenzie, L. F. Lindoy in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, U. K., 1987, S. 1; b) J. C. Vites, M. M. Lynam, *Coord. Chem. Rev.* 1995, 146, 167; c) V. L. Pecoraro, M. J. Baldwin, A. Gelasco, *Chem. Rev.* 1994, 94, 807; d) G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Prog. Inorg. Chem.* 1989, 37, 99.
[10] a) B. C. Dave, R. S. Czernuszewicz, *New J. Chem.* 1994, 18, 149; b) K. Koeber, D. Schneider, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry: Mn, D3* (Hrsg.: E. Schleitzer-Rust), Springer, Berlin, 1982, S. 77, zit. Lit.
[11] Über einige einkernige [Mn^{III}(Schiff-Base)₂(X)]-Komplexe ist berichtet worden, allerdings mangelt es häufig an verlässlichen Strukturdaten, siehe Lit. [9a].
[12] Mit H-3-R-sal-R' werden die gemäß Schema 1 substituierten Salicylimine bezeichnet.
[13] Mit anderen Methoden und Reagentien wie MnCl₂·4H₂O/KOH, Mn(OAc)₃·2H₂O, [Mn(acac)₃] und [Mn(acac)₂Br] wurden uneinheitliche Resultate erhalten.

[14] Strukturanalyse von [Mn(3-Ph-sal-iPr)₂(OAc)]: Dunkelgrüne Kristalle wurden durch Eindiffundieren von Pentan in eine EtOAc-Lösung des Komplexes erhalten. Kristallabmessungen: 0.29 × 0.45 × 0.48 mm³; monoklin, Raumgruppe *C2/c*, $a = 14.588(3)$, $b = 15.996(3)$, $c = 14.712(3)$ Å, $\beta = 108.62^\circ$, $V = 3253.3(11)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.263$ g cm⁻³. Es wurden 6433 Reflexe gesammelt ($\text{MoK}\alpha$, $2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$, $-17 \leq h \leq 17$, $-18 \leq k \leq 18$, $-17 \leq l \leq 0$), davon waren 2859 unabhängig ($R_{\text{merge}} = 0.021$, $\text{GOF}_{\text{merge}} = 1.19$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86) und anisotrop verfeinert (SHELXL-93): $R1 = 0.044$, $wR2 = 0.081$, $\text{GOF} = 2.135$. Die Wasserstoffpositionen wurde Fourier-Karten entnommen [21 b].
[15] Eine ähnliche Koordinationsgeometrie wurde kürzlich bei einem Monoacetatomangan(III)-Komplex festgestellt: K. Inamoto, M. Koikawa, M. Nakashima, T. Tokii, *Inorg. Chim. Acta* 1996, 249, 251.
[16] a) K. Wieghardt, *Angew. Chem.* 1994, 106, 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 725; b) K. Wieghardt, *ibid.* 1989, 101, 1179 bzw. 1989, 28, 1153; c) G. Christou, *Acc. Chem. Res.* 1989, 22, 328.
[17] a) P. Poganiuch, S. Liu, G. C. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 4645, zit. Lit.; b) C. J. Carrell, H. L. Carrell, J. Erlebacher, J. P. Glusker, *ibid.* 1988, 110, 8651.
[18] Einige elegante photolytische Abspaltungen von N₂ aus den Aziden niedervalenter Metalle zur Bildung von Metallnitridspezies wurden beschrieben: a) T. Jüstel, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, E. Bill, M. Lengen, A. X. Trautwein, P. Hildebrandt, *Angew. Chem.* 1995, 107, 744; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 669; b) J. W. Buchler, C. Dreher, *Z. Naturforsch. B* 1984, 39, 222; c) S. I. Arshankow, A. L. Poznjak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1981, 481, 201.
[19] J. W. Buchler, C. Dreher, K.-L. Lay, *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem.* 1982, 37, 1155.
[20] Andere Methoden zur Synthese von Mn≡N-Bindungen unter Verwendung von Porphyrin- und Phthalocyaninkomplexen: a) C. L. Hill, F. J. Hollander, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 7318; b) H. Grunewald, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1992, 608, 81, zit. Lit.
[21] a) Strukturanalyse von [Mn(3-MeO-sal-Me)₂(N)]: Dunkelbraune Kristalle wurden durch Eindiffundieren von Pentan in eine Et₂O-Lösung des Komplexes erhalten. Kristallabmessungen: 0.33 × 0.30 × 0.26 mm³; orthorhombisch, Raumgruppe *Fdd2*; $a = 14.693(2)$, $b = 23.268(3)$, $c = 11.6940(10)$ Å, $V = 3997.9(7)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.413$ g cm⁻³. 1533 Reflexe wurden gesammelt ($\text{MoK}\alpha$, $2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$, $0 \leq h \leq 17$, $0 \leq k \leq 27$, $0 \leq l \leq 13$), davon waren 931 unabhängig. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL, Version 5.03) und anisotrop verfeinert (SHELXTL, Version 5.03). $R1 = 0.022$, $wR2 = 0.054$, $\text{GOF} = 1.062$. Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen eingeführt. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100223 and 100226“ ([Mn(3-Ph-sal-iPr)₂(OAc)] bzw. [Mn(3-MeO-sal-Me)₂(N)]) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
[22] J. W. Buchler, C. Dreher, K.-L. Lay, Y. J. A. Lee, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* 1983, 22, 888.
[23] Bei Porphyrin- und Salennitridomangan(v)-Komplexen mit fünfachsigem koordiniertem Metallzentrum wurden die Mn≡N-Bindungslänge zu 1.51 Å und die IR-Frequenzen der Strettschwingung bei 1050, 1036 sowie 1047 cm⁻¹ bestimmt.