

ten. Weiterhin machen die hydrolysierbaren funktionellen Gruppen die Verbindungen **2–5** zu vielversprechenden Ausgangsmaterialien für die Synthese neuer In-haltiger Zeolithe unter milden Bedingungen oder durch Sol-Gel-Prozesse.

### Experimentelles

- 2:** Einer Lösung von **1** (1.64 g, 5 mmol) in *n*-Hexan (40 mL) wurde eine Lösung von  $\text{InMe}_3$  (1.60 g, 10 mmol) in *n*-Hexan/THF (10/5 mL) bei Raumtemperatur hinzugefügt. Die klare Lösung wurde unter Rückfluß 2 h erhitzt und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach 2 d wurden farblose Kristalle von **2** erhalten. Ausbeute: 2.45 g (82 %); MS (EI, 70 eV):  $m/z$ (%): 1198 (20) [ $M^+$ ], 1183 (100) [ $M^+ - \text{Me}$ ];  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.10$  (s, 6 H;  $\text{InMe}$ ), 0.04 (s, 12 H;  $\text{InMe}_2$ ), 0.30 (s, 18 H;  $\text{SiMe}_3$ ), 1.32 (m, 24 H;  $\text{CHMe}_2$ ), 3.57 (m, 4 H;  $\text{CHMe}_2$ ) 7.05 (s, 6 H, aromat.);  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -70.9$  ( $\text{SiO}_3$ ), 6.3 ( $\text{SiMe}_3$ ); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1500, 1317, 1260, 1249, 1180, 1106, 1043, 1014, 969, 955, 905, 875, 838, 802, 752, 688, 613, 542 \text{ cm}^{-1}$ ; Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{In}_4\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}_4$ : C 36.1, H 5.8, N 2.4; gef.: C 35.1, H 5.2, N 2.1.
- 3:** Einer Lösung von **1** (1.64 g, 5 mmol) in *n*-Hexan (40 mL) wurde eine Lösung von  $\text{InMe}_3$  (0.80 g, 5 mmol) in *n*-Hexan/THF (10/5 mL) bei 60 °C hinzugefügt. Nach dem Ende der Methanentwicklung wurde noch 1.5 h erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt; es verblieb **3** als weißer Feststoff, der durch Kristallisation aus heißem *n*-Hexan gereinigt wurde. Ausbeute: 2.43 g (95 %); MS (EI, 70 eV):  $m/z$ (%): 2045 (10) [ $M^+$ ], 1756 (100) [ $M^+ - 4\text{THF}$ ];  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.15$  (s, 36 H;  $\text{SiMe}_3$ ), 1.26 (m, 48 H;  $\text{CHMe}_2$ ), 1.28 (m, 16 H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.46 (m, 16 H;  $\text{OCH}_2$ ), 3.74 (m, 8 H;  $\text{CHMe}_2$ ), 7.10 (m, 12 H; aromat.);  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -72.4$  ( $\text{SiO}_3$ ), 6.4 ( $\text{SiMe}_3$ ); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1499, 1321, 1258, 1180, 1109, 1046, 1012, 968, 954, 908, 879, 836, 801, 755, 656, 617, 551, 474, 443, 397  $\text{cm}^{-1}$ ; Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{76}\text{H}_{136}\text{In}_4\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Si}_8$ : C 51.9, H 7.7, N 3.2; gef.: C 50.1, H 7.1, N 2.9.$
- 4:** Einer Lösung von  $\text{Li}[\text{InMe}_4]$  [13] (0.91 g, 5 mmol) in *n*-Hexan/THF (10/5 mL) wurde langsam eine Lösung von **1** (1.64 g, 5 mmol) in *n*-Hexan (40 mL) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluß 1.5 h erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus dieser Lösung erhielt man nach 2 d farblose Kristalle von **4**. Ausbeute: 2.27 g (85 %), MS (EI, 70 eV):  $m/z$ (%): 1844 (5) [ $M^+ - 4\text{THF}$ ], 1770 (100) [ $M^+ - 4\text{THF} - \text{SiMe}_3$ ];  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.15$  (s, 12 H;  $\text{InMe}$ ), 0.15 (s, 36 H;  $\text{SiMe}_3$ ), 1.23 (m, 16 H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.37 (m, 48 H;  $\text{CHMe}_2$ ), 3.54 (m, 16 H;  $\text{OCH}_2$ ), 3.82 (m, 8 H;  $\text{CHMe}_2$ ), 7.12 (m, 12 H; aromat.);  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -75.9$  ( $\text{SiO}_3$ ), 5.8 ( $\text{SiMe}_3$ ); Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{80}\text{H}_{148}\text{In}_4\text{Li}_4\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Si}_8$ : C 45.0, H 6.9, N 2.6; gef.: C 44.3, H 6.4, N 2.4.

- 5:** Einer Lösung von  $\text{Na}[\text{InMe}_4]$  [13] (0.59 g, 3 mmol) in *n*-Hexan/THF (10/5 mL) wurde langsam eine Lösung von **1** (1.31 g, 4 mmol) in *n*-Hexan (40 mL) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluß 1.5 h erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und zur Kristallisation aufbewahrt. Die farblose Lösung wurde innerhalb von drei Monaten braun, und es bildeten sich große, farblose Kristalle von **5**. Ausbeute: 0.94 g (40 % bezogen auf **1**); Schmp. 200 °C (Zers.); MS (EI, 70 eV):  $m/z$ (%): 1839 (2) [ $M^+ - 3\text{Me}$ ], 1695 (3) [ $M^+ - 3\text{Me} - 2\text{THF}$ ], 162 (100) [ $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2 - \text{Me}$ ];  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.77$  (s, 12 H;  $\text{InMe}$ ), 0.41 (s, 18 H;  $\text{SiMe}_3$ ), 1.23 ( $^3J = 6.8$  Hz, 24 H;  $\text{CHMe}_2$ ), 1.29 ( $d, ^3J = 6.8$  Hz, 24 H;  $\text{CHMe}_2$ ), 1.40 ( $t, ^3J = 6.4$  Hz, 16 H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.45 ( $t, ^3J = 6.4$  Hz, 16 H;  $\text{OCH}_2$ ), 4.04 (sept., 4 H;  $\text{CHMe}_2$ ), 4.14 (sept., 4 H;  $\text{CHMe}_2$ ), 6.82–7.20 (m, 12 H; aromat.);  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -73.86$  ( $\text{SiO}_3$ ), -72.76 ( $\text{SiO}_3$ ), 2.30 ( $\text{SiMe}_3$ ); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1319, 1256, 1245, 1185, 1099, 1049, 1019, 941, 919, 834, 801, 720, 592, 546, 515, 462 \text{ cm}^{-1}$ ; Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{44}\text{H}_{132}\text{In}_4\text{N}_4\text{Na}_4\text{O}_{14}\text{Si}_6$ : C 47.2, H 7.1, N 3.0; gef.: C 46.8, H 7.3, N 2.6. Die zu niedrigen Kohlenstoffwerte von **2–5** lassen sich auf die Bildung von Siliciumcarbid während der Verbrennung zurückführen.

Eingegangen am 10. April 1997 [Z 10331]

**Stichwörter:** Alkalimetalle · Indium · Käfigverbindungen · Silicium

- [1] G. Giannetto, R. Monque, R. Galiasso, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1994**, *36*, 271.  
[2] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, *352*, 320.  
[3] a) M. Guisnet, N. S. Gnepp, F. Alario, *Appl. Catal. A* **1992**, *89*, 1; b) Y. Ono, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1992**, *34*, 179; c) L. S. Marchenko, D. Z. Levin, V. A. Plakhotnik, E. S. Mortikov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. Engl. Transl.* **1986**, *35*, 81.  
[4] a) E. Kikuchi, M. Ogura, I. Terasaki, Y. Goto, *J. Catal.* **1996**, *161*, 465; b) E. Kikuchi, K. Yogo, *Catal. Today* **1994**, *22*, 73.  
[5] a) R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2205; b) M. G. Voronkov, E. A. Maletina, V. K. Roman, *Heterosiloxanes (Soviet Scientific Review Supplement, Series Chemistry, Vol. 1)*, Academic Press, London, 1988; c) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3239.  
[6] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 183.

- [7] A. Voigt, R. Murugavel, M. Montero, H. Wessel, F.-Q. Liu, H. W. Roesky, I. Usón, T. Albers, E. Parisini, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1020–1022; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1001–1003, zit. Lit.  
[8] a) M. Montero, I. Usón, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2103; b) M. Montero, A. Voigt, M. Teichert, I. Usón, H. W. Roesky, *ibid.* **1995**, *107*, 2761 bzw. **1995**, *34*, 2504; c) A. Voigt, R. Murugavel, E. Parisini, H. W. Roesky, *ibid.* **1996**, *108*, 823 bzw. **1996**, *35*, 748; d) V. Chandrasekhar, R. Murugavel, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1996**, *15*, 918.  
[9] R. Murugavel, P. Böttcher, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, E. Parisini, M. Teichert, M. Noltemeyer, *Chem. Commun.* **1996**, 2417.  
[10] Selbstkondensation von Silanolen in Gegenwart von ionischen, sauren oder basischen Verunreinigungen ist bekannt, siehe Lit. [9].  
[11] Kristallstrukturanalyse von **2**:  $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{In}_4\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_4$ ,  $M_r = 1198.55$ , triklin,  $\overline{P\bar{T}}$ ,  $a = 10.086(2)$ ,  $b = 10.462(2)$ ,  $c = 13.151(3)$  Å,  $\alpha = 98.01(3)$ ,  $\beta = 96.16(3)$ ,  $\gamma = 113.80(3)$ °,  $V = 1237(1)$  Å $^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.609 \text{ g cm}^{-3}$ , 3679 unabhängige Reflexe,  $R_1 = 0.0518$  für  $I > 2\sigma(I)$ ,  $wR_2 = 0.1215$  für alle Daten. – Kristallstrukturanalyse von **4**:  $\text{C}_{64}\text{H}_{116}\text{In}_4\text{Li}_4\text{N}_4\text{O}_8\text{Si}_8$ ,  $M_r = 2133.8$ , tetragonal,  $I\bar{4}1/a$ ,  $a = b = 29.200(4)$ ,  $c = 12.870(3)$  Å,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.344 \text{ g cm}^{-3}$ , 4061 unabhängige Reflexe,  $R_1 = 0.0424$  für  $I > 2\sigma(I)$ ,  $wR_2 = 0.1172$  für alle Daten. – Kristallstrukturanalyse von **5**:  $\text{C}_{74}\text{H}_{132}\text{In}_3\text{N}_4\text{Na}_4\text{O}_4\text{Si}_6$ ,  $M_r = 1883.81$ , triklin,  $\overline{P\bar{T}}$ ,  $a = 14.799(3)$ ,  $b = 15.520(3)$ ,  $c = 23.361(5)$  Å,  $\alpha = 91.03(3)$ ,  $\beta = 106.18(3)$ °,  $\gamma = 97.49(3)$ °,  $V = 5101(2)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.227 \text{ g cm}^{-3}$ , 13329 unabhängige Reflexe,  $R_1 = 0.0530$  für  $I > 2\sigma(I)$ ,  $wR_2 = 0.1376$  für alle Daten. – Datensammlung auf einem Stoe-Siemens-AED2-Vierkreisdiffraktometer mit Graphitmonochromator,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å. Alle Messungen wurden an gekühlten Kristallen auf einem Öltropfen nach der Learnt-Profile-Methode [14] durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-90) [15] gelöst und nach dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen  $F^2$  [16] mit allen Daten verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und in die Verfeinerung einbezogen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100353“ 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. + 1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).  
[12] a) S. S. Al-Juaid, N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, A. T. L. Roberts, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 908; b) A. M. Arif, A. R. Barron, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2091.  
[13] K. Hoffmann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, 1.  
[14] W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, 22.  
[15] G. M. Sheldrick, SHELXS-90/96, Program for Structure Solution: *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.  
[16] G. M. Sheldrick, SHELXL-93/96, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1993.

### Der erste doppelt $\mu_3$ -Hydroxo-verbrückte Tetramangan(II)-Komplex\*\*

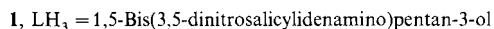
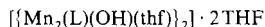
Lutz Stelzig, Bruno Donnadieu und Jean-Pierre Tuchagues\*

Vierkernige Mangankomplexe sind derzeit als Modelle für die Manganeluster des sauerstoffliefernden Zentrums (oxygen evolving center, OEC) des Photosystems 2 (PS2) von Interesse, in dem einem Postulat zufolge pro aktivem Zentrum vier Manganionen vorliegen.<sup>[1]</sup> Für die Synthese von Modellkomplexen der unterschiedlichen Zustände des OECs ist die Koordination von

[\*] Prof. J.-P. Tuchagues, Dr. L. Stelzig, B. Donnadieu  
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS  
UP 8241 liée par conventions à l'Université Paul Sabatier  
et à l'Institut National Polytechnique  
205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)  
Telefax: Int. + 561/553003  
E-mail: tuchague@lcc-toulouse.fr

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium der Europäischen Union für L. S. unterstützt (Human Capital and Mobility Programme, ERBCHBGCT 93-0417).

Wasser, OH<sup>-</sup> oder O<sup>2-</sup>-Ionen an einem vierkernigen Mangancluster von großer Bedeutung. Zwar sind viele Mangankomplexe mit Hydroxo-, Oxo- oder Peroxobrücke synthetisiert worden,<sup>[21]</sup> es gibt allerdings nur zwei Hydroxo-verbrückte vierkernige Mangankomplexe, die Mn<sup>I</sup>-(μ<sub>3</sub>-OH),<sup>[3a]</sup> und Mn<sup>IV</sup>-(μ<sub>2</sub>-OH)-Bindungen<sup>[3b]</sup> enthalten. Wir berichten hier über **1**, den ersten vierkernigen Mangan(II)-Komplex mit μ<sub>3</sub>-verbrückenden Hydroxoliganden.



LH<sub>3</sub> hat sich als Ligand für die Synthese von zwei- und vierkernigen Metallkomplexen bewährt; Mikuriya et al.<sup>[4]</sup> berichteten über einen vierkernigen μ<sub>3</sub>-Oxo-verbrückten Mangan(III)-Komplex der auf dem unsubstituierten Analogon 1,5-Bis(salicylidienamino)pentan-3-ol (L'H<sub>3</sub>) basiert. Unter streng anaeroben Bedingungen führt die Reaktion der doppelt-molaren Menge Mn(OAc)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O mit LH<sub>3</sub> in methanolischer Natriumhydroxidlösung zu einer sehr lufempfindlichen orangefarbenen Verbindung. Kristallisiert man das Pulver aus THF/Pentan um, erhält man wohlgeformte orangerote Kristalle von **1**.

An der Molekülstruktur<sup>[5]</sup> des vierkernigen Komplexes **1** (Abb. 1) wird deutlich, daß der zwei Zentren verbrückende, tri-

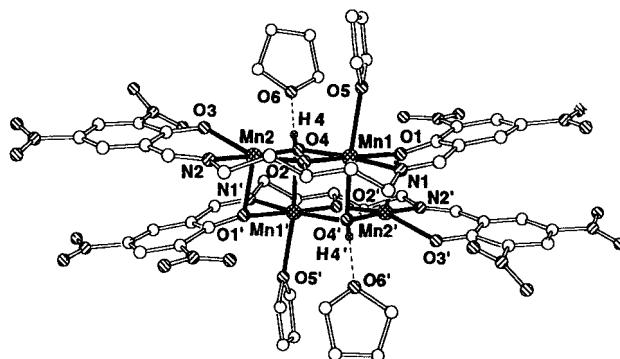


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **1** im Kristall (Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mn1–O1 2.199(3), Mn1–O2 2.089(3), Mn1–O4 2.136(3), Mn1–N1 2.206(3), Mn1–O5 2.259(3), Mn1–O4' 2.203(3), Mn2–O2 2.045(3), Mn2–O3 2.105(3), Mn2–O4 2.106(3), Mn2–N2 2.223(3), Mn2–O'1 2.196(3); O1–Mn1–O2 173.7(1), O1–Mn1–O4 105.5(1), O2–Mn1–O4 80.8(1), O1–Mn1–N1 82.0(1), O2–Mn1–N1 91.7(1), O4–Mn1–N1 171.9(1), O1–Mn1–O5 84.2(1), O2–Mn1–O5 95.8(1), O4–Mn1–O5 94.7(1), N1–Mn1–O5 89.0(1), O2–Mn2–O3 157.8(1), O2–Mn2–O4 82.6(1), O3–Mn2–O4 101.4(1), O2–Mn2–N2 90.8(1), O3–Mn2–N2 83.4(1), O4–Mn2–N2 172.3(1), Mn1–O2–Mn2 100.0(1), Mn1–O4–Mn2 96.6(1), Mn1–O1–Mn2' 96.45(3), Mn1–O4'–Mn2' 99.45(4), Mn1–O4–Mn1' 98.24(3), O4–Mn1–O4' 81.76(3).

anionische, fünfzählige Ligand L zwei Mn<sup>II</sup>-Zentren über das Alkoxo-Sauerstoffatom verbrückt, wobei jedes Mn<sup>II</sup>-Zentrum zusätzlich an ein Stickstoffzentrum von Azomethingruppen und an ein Phenolatsauerstoffatom von L gebunden ist. Eine Hydroxobrücke stabilisiert die zwei Mn<sup>II</sup>-Zentren jeder zweikernigen Einheit zusätzlich. Der Komplex besteht aus zwei übereinander geschichteten zweikernigen Untereinheiten, die durch zwei Phenolat-O-Atome des Liganden L und zwei μ<sub>3</sub>-OH<sup>-</sup> Ionen verbrückt sind. Das doppelt zweikernige Molekül befindet sich auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Die unterschiedlichen Koordinationssphären der beiden Manganzentren einer Untereinheit resultieren aus der schwachen Bindung eines THF-Moleküls an der freien Spitze des Oktaeders um Mn1. Das Mn2-Zentrum ist daher quadratisch-pyramidal von einem N-

und vier O-Zentren umgeben, das Mn1-Zentrum von einem N- und fünf O-Zentren.

Der Mn1-Mn2-Abstand innerhalb einer Untereinheit von 3.166(3) Å wird hauptsächlich vom Bißwinkel des Liganden beeinflußt. Der Mn1···Mn1'-Abstand ähnelt mit 3.281(3) Å stark denen zwischen den Hydroxo-Phenoxy-verbrückten Metallzentren (Mn1···Mn2' und Mn2···Mn1'), die beide 3.278(3) Å betragen. Der Mn2···Mn2'-Abstand von 5.547(7) Å ist der größte Mn-Mn-Abstand innerhalb des Mn<sub>4</sub>-Gerüsts.

Die Bindungslängen zwischen Manganzentren und den μ<sub>3</sub>-OH-Sauerstoffatomen liegen zwischen 2.106(3) Å (innerhalb der zweikernigen Einheit) und 2.203(3) Å (zwischen zwei zweikernigen Einheiten). Diese Werte sind mit den für Mn<sup>II</sup>-(μ<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>-Mn<sup>II</sup>-Bindungen<sup>[2b]</sup> beschriebenen und dem der Mn<sup>II</sup>-μ<sub>2</sub>-OH-Bindung eines Mn<sup>II</sup>-(μ<sub>2</sub>-OH)(μ<sub>2</sub>-OAc)<sub>2</sub>-Mn<sup>III</sup>-Komplexes<sup>[2b]</sup> in Einklang und größer als die Länge einer Mn<sup>II</sup>-(μ<sub>2</sub>-OH)-Mn<sup>II</sup>-Bindung.<sup>[2f]</sup> Diese Mn<sup>II</sup>-(μ<sub>3</sub>-OH)-Mn<sup>II</sup>-Bindungen sind auch signifikant länger als die Mn<sup>III</sup>-(μ<sub>3</sub>-O)-Mn<sup>III</sup>-Bindungen (1.89–1.94 Å) im ähnlichen [Mn<sub>4</sub>(L')<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]-Komplex.<sup>[4]</sup> Die Oxidationsstufe der Manganionen und die Gegenwart der Hydroxobrücken leiten sich aus der Stöchiometrie und der guten Übereinstimmung mit entsprechenden Mn-O-Bindungslängen ab; weiterhin ließ sich das Proton des Hydroxoliganden gut in Differenz-Fourier-Karten lokalisieren, was eine Folge der Wasserstoffbrücke zwischen dem Sauerstoffatom eines unkoordinierten THF-Moleküls und den verbrückenden OH<sup>-</sup>-Ionen ist. Eine breite und schwache Absorptionsbande im IR-Spektrum von **1** zwischen 3400 und 3500 cm<sup>-1</sup> läßt sich zweifelsfrei der Strettschwingung der OH-Gruppe zuordnen. Dies ist ebenfalls in Einklang mit einer Wasserstoffbrücke zwischen dem Hydroxid-Ion und dem Sauerstoffatom des unkoordinierten THF-Moleküls, die eine Verbreiterung und Verschiebung dieser Bande zu niedrigeren Wellenzahlen führen sollte, während sie normalerweise als scharfe Bande zwischen 3520 und 3688 cm<sup>-1</sup> auftritt.<sup>[2a] – c, g, 3a]</sup> Wegen des denkbaren Vorhandenseins von Wasser sind zur zweifelsfreien Zuordnung dieser ν<sub>OH</sub>-Banden Markierungsexperimente erforderlich. Die Bande bei 558 cm<sup>-1</sup> könnte der ν<sub>Mn-OH</sub>-Strettschwingung zugeordnet werden.

Das X-Band-Pulverspektrum von **1** weist ein temperaturunabhängiges (300–80 K) und strukturloses breites Resonanzsignal mit einem g-Wert von ca. 2 auf. Die Breite dieser isotropen EPR-Absorption ist in Übereinstimmung mit der Gegenwart von magnetisch wechselwirkenden Mangan(II)-Ionen im Feststoff.<sup>[6]</sup> Das bei 100 K erhaltene X-Band-EPR-Spektrum von festen Dimethylformamid (DMF)/Toluol-Lösungen der Verbindung weist ein Resonanzsignal mit einem g-Wert von ca. 2 ohne Fein- oder Hyperfeinstruktur auf, was darauf hinweist, daß die vierkernige Struktur in Lösung beibehalten wird.

Die magnetische Suszeptibilität von **1** ist zwischen 300 und 2 K bestimmt worden. Der μ<sub>eff</sub>-Wert pro Manganzentrum ist niedriger als der spin-only-Wert bei 300 K und nimmt von 5.56 auf 2.31 μB bei 2 K ab, was auf eine antiferromagnetische Kopplung aller S = 5/2-Mn<sup>II</sup>-Zentren in **1** hinweist.

Die freie Koordinationsstelle am Mn2-Zentrum könnte für Oxidationsreaktionen interessant sein. Die Oxidation an Luft etwa verläuft schnell und führt zu einem strukturell noch nicht charakterisierten Feststoff. Oxidationsreaktionen ähnlicher, Acetationen enthaltender Vorstufen führt zu vierkernigen gemischtvalenten Methoxy-verbrückten Mn<sup>II</sup>/Mn<sup>III</sup><sup>[7]</sup> oder Oxo-verbrückten Mn<sup>III</sup><sub>4</sub>-Verbindungen.<sup>[4]</sup> Da die Natur des oxidierten Komplexes beträchtlich durch die Substituenten von L beeinflußt wird, ist zu erwarten, daß **1**, das stark elektronenziehende Nitrogruppen aufweist, zu einem gemischtvalenten Tetramangan(II)/(III)-Komplex oxidiert werden könnte.

## Experimentelles

Eine Lösung von 0.06 g NaOH in 20 mL MeOH wurde zu einer Suspension des Liganden (0.252 g,  $5 \times 10^{-4}$  mol) in 20 mL MeOH gegeben. Die Reaktionsmischung wurde gerührt, bis alle Feststoffe aufgelöst waren. Die resultierende Lösung wurde tropfenweise zu einer Lösung von 0.244 g  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-3}$  mol) in 10 mL MeOH gegeben und 24 h gerührt. Der orangefarbene Niederschlag wurde abgesaugt, mit MeOH und  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 260 mg (65%) eines Komplexes dessen Analyse die Formel  $\text{Mn}_2(\text{L})(\text{OH})(\text{MeOH})_2$  ergab. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete orangefarbene Kristalle von I wurden durch Diffusion von Pentan in eine THF-Lösung von 1 erhalten. IR- und EPR-Spektren sowie Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden mit gemörserten Kristallen durchgeführt.

Eingegangen am 18. März 1997 [Z 10259]

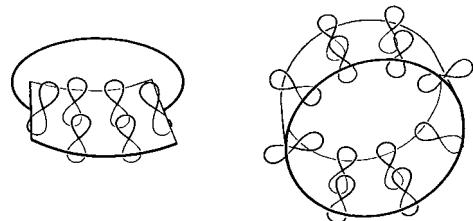
**Stichwörter:** Mangan · Mehrkernkomplexe · N-Liganden · O-Liganden · Photosynthese

- [1] Siehe beispielsweise: *Manganese Redox Enzymes* (Hrsg.: V. L. Pecoraro), VCH, New York, 1992; R. J. Debus, *Biochim. Biophys. Acta* **1992**, *1102*, 269; A. W. Rutherford, J.-L. Zimmerman, A. Boussac in *The Photosystems: Structure, Function and Molecular Biology* (Hrsg.: J. Barber), Elsevier, New York, 1992, Kap. 5.
- [2] Siehe beispielsweise: a) K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitos, J.-J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7398; b) N. Kitajima, U. P. Singh, H. Amagai, M. Osawa, Y. Moro-oka, *ibid.* **1991**, *113*, 7757; c) M. J. Baldwin, T. L. Stummel, P. J. Riggs-Gelasco, M. L. Kirk, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *ibid.* **1994**, *116*, 11349; d) B. C. Dave, R. S. Czernuszewicz, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 149; e) R. Manchanda, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 1; f) D. Tetard, A. Rabion, J.-B. Verlhac, J. Guilhem, *Chem. Commun.* **1995**, 531; g) N. Kitajima, M. Osawa, S. Imai, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, K. Heerwegh, C. A. Reed, P. D. W. Boyd, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4613; h) A. Darovsky, V. Kezashvili, P. Coppens, T. Weyhermüller, H. Hummel, K. Wieghardt, *ibid.* **1996**, *35*, 6916.
- [3] a) M. D. Clerk, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1607; b) K. S. Hagen, T. D. Westmoreland, M. J. Scott, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1907.
- [4] M. Mikuriya, Y. Yamato, T. Tokii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 2624.
- [5] Kristallstrukturanalyse von I:  $[\text{C}_{23}\text{N}_6\text{O}_{13}\text{H}_{24}\text{Mn}_2] \cdot \text{THF}$ ,  $M_r = 806.46$ , orangefarbener Kristall ( $0.55 \times 0.25 \times 0.13 \text{ mm}^3$ ), triklin, Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$ ,  $a = 12.227(2)$ ,  $b = 12.891(4)$ ,  $c = 13.009(3)$ ,  $\alpha = 69.73(3)^\circ$ ,  $\beta = 69.57(2)^\circ$ ,  $\gamma = 67.53(2)^\circ$ ,  $V = 1721.0(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.56 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 7.82 \text{ cm}^{-1}$ , 13436 gemessene Reflexe, davon 4741 unabhängige, 462 Parameter,  $R = 0.038$ ,  $R_w = 0.042$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100270“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [6] a) R. D. Dowsing, J. F. Gibson, D. M. Goodgame, M. Goodgame, P. J. Hayward, *Nature (London)* **1968**, *219*, 1037; b) *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1242; c) R. D. Dowsing, J. F. Gibson, M. Goodgame, P. J. Hayward, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 187; d) B. A. Goodman, J. B. Raynor, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1970**, *13*, 205; e) B. Mabad, P. Cassoux, J.-P. Tuchagues, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1420.
- [7] Z.-Y. Zhang, C. Brouca-Cabarrecq, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, unveröffentlicht.

## Gürtelförmige aromatische Kohlenwasserstoffe durch Metathesereaktionen mit Tetradehydianthracen\*\*

Stefan Kammermeier, Peter G. Jones und Rainer Herges\*

Eine der Hauptmotivationen für die Cyclophansynthese ist es,  $\pi$ -Elektronensysteme durch Überbrückung sphärisch zu deformieren (Schema 1, links) und die veränderten Eigenschaften dieser Verbindungen zu untersuchen.<sup>[1]</sup> Als Extremfall einer solchen Deformation kann man durchkonjugierte gürtel- oder röhrenförmige Verbindungen betrachten (Schema 1, rechts).<sup>[2]</sup> Die p-Orbitale sind hier senkrecht auf einer Zylinderoberfläche angeordnet, wobei die inneren Orbitallappen zur Achse des Zylinders ausgerichtet sind.



Schema 1. Sphärisch deformierte  $\pi$ -Elektronensysteme in einem Cyclophan und einem gürtelförmig konjugierten System.

Durch konventionelle Synthese wurden bislang drei solcher Systeme hergestellt und als stabile Verbindungen isoliert.<sup>[3–5]</sup> Formal gehören auch die durch Verdampfung von Kohlenstoff<sup>[6]</sup> und Chemical Vapor Deposition (CVD)<sup>[7]</sup> hergestellten „Nanoröhren“ in diese Klasse von Verbindungen. Unser Ansatz zur Herstellung der molekularen Gürtel und Röhren beruht auf der ringerweiternden Metathese<sup>[8]</sup> von Tetradehydianthracen 1 (TDDA).<sup>[9]</sup> Schema 2 illustriert das verwendete Baukastensystem. Aus TDDA 1 und nichtcyclischen Alkenen entstehen Bianthrachinodimethane (a),<sup>[3]</sup> mit cyclischen Alkenen cyclophanartig überbrückte Bianthrachinodimethane (b),<sup>[3]</sup> durch dimerisierende Metathese röhrenförmige, über chinoide Doppelbindungen verbundene Anthracen-9,10-bisylidene (c),<sup>[4]</sup> und mit  $[n]$ Annulen Bianthrachinodimethane, die durch eine konjugierte Kette überbrückt sind (d).<sup>[3]</sup> Die Doppelbindungen in den Brücken dieser gürtelförmig konjugierten Systeme sollten wiederum Metathese mit TDDA 1 eingehen können. Dabei sollten größere konjugierte Systeme entstehen, zusammengesetzt aus Anthracenylideneinheiten, die abwechselnd über eine chinoide Doppelbindung und eine Dieneinheit verbunden sind.

Wir berichten hier über die Synthese des mit 20 C-Atomen im Perimeter kleinsten dieser gürtelförmigen, vollständig durchkonjugierten Systeme ( $n = 0$ , Schema 2d). Das zur Herstellung des konjugiert überbrückten Bianthrachinodimethans formal notwendige Cyclobutadien als kleinstes  $[n]$ Annulen lässt sich zwar *in situ* erzeugen<sup>[10]</sup> und geht auch  $[2 + 2]$ -Cycloadditionen

[\*] Prof. Dr. R. Herges, Dr. S. Kammermeier  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig  
Telefax: Int. + 531/391-5266  
E-mail: r.herges@tu-bs.de

Prof. Dr. P. G. Jones  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität Braunschweig.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für S.K.) gefördert.