

temperatur gesammelt. Insgesamt wurden 9117 (davon 8777 unabhängige) Reflexe bis zu einem Winkel von $2\theta = 50^\circ$ gemessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 verfeinert. Pro Formeleinheit des Komplexes ist ein Molekül Diethylether enthalten. Alle Schweratome wurden anisotrop, die H-Atome nach Lokalisierung in der Differenz-Fourier-Karte isotrop verfeinert (die H-Atome an Et_2O wurden nach dem Reitermodell behandelt). Die Verfeinerung der 733 variierten Parameter konvergierte bei $R = 0.044$ für 3122 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR2 = 0.096$ für alle Reflexe. Min./max. Restelektronendichte $-0.219/0.208 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Die Strukturverfeinerung wurde mit dem Programm SHELXS-86, die Strukturverfeinerung mit SHELXL-93 durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101494“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [14] Dies wurde kürzlich bei der katalytischen Hydrierung mit Rhodium(0)-Komplexen dreizähliger Phosphanliganden festgestellt: J. Scherer, G. Huttner, H. Heidel, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 539, 67–76.
 [15] A. Kremer-Aach, W. Kläui, R. Bell, A. Strerath, H. Wunderlich, D. Mootz, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1552–1563.
 [16] K. Morokuma, Q. Cui, M. Svensson, D. G. Musaev, R. D. J. Froese, T. Matsubara, *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* **1997**, 42 (1), 119–120.

Valenztautomerie des *o*-Benzochinonaddukts eines tetraazamakrocyclischen Mangankomplexes

A. Caneschi und A. Dei*

Unter elektronisch bistabilen molekularen Systemen sind *o*-Benzochinon-Metallkomplexe, die Valenztautomerie aufweisen, eine recht neue Verbindungsklasse.^[1–3] Deren Attraktivität rührt daher, daß ihr physikalisches Verhalten dem der gut untersuchten Spin-crossover-Metallkomplexe formal äquivalent ist und deren reversible Umwandlung zur Herstellung von adressierbaren Speichereinheiten genutzt werden kann.^[4,5] Bis heute wurde das Phänomen der Valenztautomerie nur bei einer Gruppe von molekularen *o*-Benzochinonkomplexen der allgemeinen Formel $[\text{M}(\text{N-N})(\text{diox})_2]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$; $\text{N-N} = \text{Diazinligand}$; $\text{diox} = \text{Brenzcatechin-Dianion}$, Semichinon-Anion) gefunden. Deren Übergangstemperaturen T_c liegen im Bereich von 100 bis 350 K. Wir fanden jetzt eine Verbindungsgruppe der allgemeinen Formel $[\text{ML}(\text{diox})]\text{Y}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$; $\text{L} = \text{tetraazamakrocyclischer Hilfsligand}$), bei der die Valenztautomere geladen sind und damit die

Möglichkeit besteht, die Übergangstemperatur durch die Wahl der Gegenionen Y zu variieren. Ein Beispiel für solche Systeme mit $\text{M} = \text{Mn}$ wird in dieser Arbeit vorgestellt.

Die Reaktion zwischen $[\text{Mn}(\text{cth})\text{Cl}_2]$ ($\text{cth} = (\pm)\text{-5,7,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan}$) und dem 3,5-Di-*tert*-butylbrenzcatechin-Dianion (dtbcat) führt unter Schutzgas zu $[\text{Mn}(\text{cth})(\text{dtbcat})]$. An Luft bildet sich aus dem Komplex das Kation $[\text{Mn}(\text{cth})(\text{diox})]^+$ als primäres Oxidationsprodukt. Mit Tetraphenylborat-Salzen wird ein gelbbrauner Niederschlag (**1**) erhalten, während in Gegenwart von Perchlorat ein grünes, mikrokristallines Derivat (**2**) ausfällt. Die Elementaranalysen der beiden Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel $[\text{Mn}(\text{cth})(\text{diox})]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{BPh}_4$ bzw. ClO_4). Beide Verbindungen weisen unterschiedliche physikalische Eigenschaften im Festkörper auf, während die spektroskopischen Eigenschaften in Lösung identisch sind.

Leider konnten nur von Komplex **1** für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Abbildung 1^[6] zeigt die ORTEP-Darstellung des Kations von **1**. Das Metallion ist im Komplex sechsfach koordiniert, und der

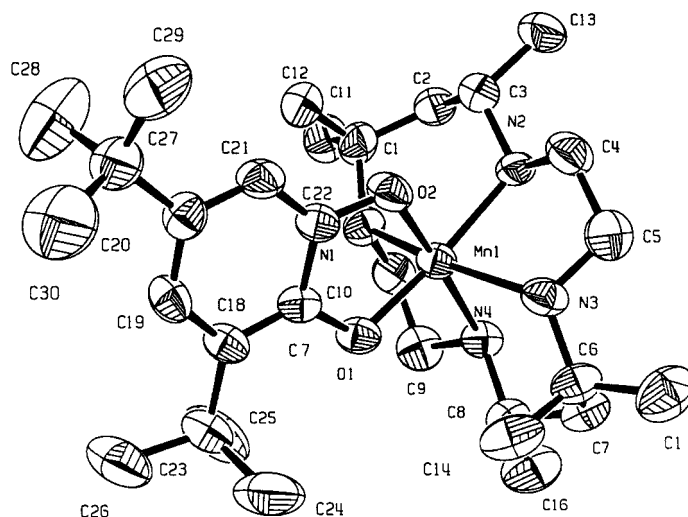


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von $[\text{Mn}(\text{cth})(\text{dtbcat})]^+$. Die Wasserstoffatome sind wegen der besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn-O1 1.881(4), Mn-O2 1.876(4), Mn-N1 2.311(5), Mn-N2 2.117(5), Mn-N3 2.313(5), Mn-N4 2.129(5), O1-C17 1.369(7), O2-C22 1.356(7), C17-C22 1.398(8); O1-Mn-O2 85.3(2), O1-Mn-N1 90.8(2), O1-Mn-N2 173.4(2), O1-Mn-N3 101.0(2), O1-Mn-N4 90.6(2), O2-Mn-N1 99.8(2), O2-Mn-N2 88.3(2), O2-Mn-N3 91.8(2), O2-Mn-N4 175.7(7).

makrocyclische Ligand wird in gefalteter Konformation gebunden, während Benzochinon als zweizähliger Ligand auftritt. Die Eigenschaften des Koordinationspolyeders entsprechen der Formulierung $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{cth})(\text{dtbcat})]^+$. So ist die Koordinationsgeometrie des Komplexes axial stark verzerrt, wie für eine High-spin- d^4 -Elektronenkonfiguration erwartet wird. Die Bindungslängen der Metall-Stickstoff-Bindungen sind für die axialen Stickstoffzentren deutlich länger als für die äquatorialen (2.31 bzw. 2.12 Å). Die mittlere Mn-O-Bindungslänge von 1.87 Å steht in guter Übereinstimmung mit Werten anderer Brenzcatechin-Metall(III)-Komplexe.^[7,8] Schließlich sind die Strukturparameter des koordinierten

[*] Prof. A. Dei, Dr. A. Caneschi
 Dipartimento di Chimica, Università di Firenze
 Via Maragliano 75, I-50144 Firenze (Italien)
 Fax: (+39) 55-354845
 E-mail: adei@blu.chim1.unifi.it

[**] Wir danken Prof. D. Gatteschi für hilfreiche Diskussionen. Diese Arbeit wurde vom MURST, vom CNR und von 3MD (ERB 4061 PL 97-0197) gefördert.

Benzochinons typisch für Brenzcatechin-Dianionen. Die gemessenen C-O- und C-C-Bindungslängen entsprechen denen anderer dtbcat-Derivate.^[1]

Das IR-Spektrum von **1** ist nahezu identisch mit denen analoger Chrom-, Eisen- und Cobaltkomplexe, was diese Verbindungen eindeutig als Brenzcatechin-Addukte dreiwertiger Metallionen charakterisiert.^[9] Allerdings stimmen die physikalischen Eigenschaften des grünen Perchloratderivats **2** gut mit dem Semichinon-Anion-Charakter des Addukts überein. Sein IR-Spektrum ist nahezu identisch mit denen analoger Nickel(II)- und Zink(II)-Komplexe, deren Kationen eindeutig als $[\text{M}^{\text{II}}(\text{cth})(\text{dtbsq})]^+$ -Ionen formuliert werden können^[10] (dtbsq = 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-semichinon-Anion). Das Reflektionsspektrum deutet darüber hinaus darauf hin, daß ein Semichinon-Anion-Chromophor vorliegt.

Die spektroskopischen Eigenschaften von **1** und **2** sind temperaturabhängig. Bei Erwärmung einer festen Probe von **1** wird ein reversibler Farbwechsel von Gelbbraun nach Grün beobachtet, während die Farbe einer Probe von **2** in flüssigem Stickstoff von Grün nach Gelb wechselt und nach Erwärmung auf Raumtemperatur wieder die Ausgangsfarbe annimmt. Auch die Kristalle von **1** können durch einstündiges Erhitzen im Vakuum bei 360–365 K vollständig in die grüne Form umgewandelt werden. Die gelbbraune Form bildet sich nach Abkühlung auf Raumtemperatur in wenigen Minuten wieder zurück. Der Übergang ist nicht kooperativ, wie durch die DSC-Spur gezeigt werden konnte (DSC = differential scanning calorimetry).

Die Elektronenspektren beider Verbindungen sind stark lösungsmittelabhängig (Abb. 2). In sehr polaren Lösungsmitteln wie DMSO deuten die Spektren der gelben Lösungen auf ein $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{cth})(\text{dtbcat})]^+$ -Chromophor, während in wenig polaren Lösungsmitteln wie Toluol oder Aceton die grünblauen Lösungen die spektroskopischen Eigenschaften eines $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{cth})(\text{dtbsq})]^+$ -Chromophors aufweisen. Bei den in diesen Lösungsmitteln erhaltenen Spektren sind die Energien und Intensitäten der Banden bei 13 000 und 25 700 cm^{-1} in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Banden im Spektrum von $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{cth})(\text{dtbsq})]^+$.^[10] Die anderen Banden können Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Übergängen (bei 19 000 und 23 300 cm^{-1}) sowie d-d-Übergängen unter Beteiligung von „trip multiplets“ des Mangan(II)-Ions zugeordnet werden.^[11, 12] Folglich lassen die Elektronenspektren den Schluß zu, daß das Mangan-Benzochinonaddukt je nach Donorstärke des Lösungsmittels und in Abhängigkeit vom Unterschied der Lösungsenthalpien der beiden Tautomere durch die beiden Strukturen mit unterschiedlichen Ladungsverteilungen, $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-cat}$ und $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-sq}$, beschrieben werden kann.^[13, 14]

Im Bereich von 70–300 K weist **1** einen χT -Wert von 3.1 emu K mol^{-1} auf, was für ein d^4 -Metallion im High-spin-Grundzustand erwartet wird (Abb. 3). Unterhalb von 70 K nimmt χT bis auf 2.4 emu K mol^{-1} bei 4.2 K ab. Die temperaturabhängigen Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften von **2** zeigen, daß χT monoton von 3.5 emu K mol^{-1} bei 300 K auf 3.1 emu K mol^{-1} bei 90 K abfällt. Unterhalb von 90 K entspricht die Temperaturabhängigkeit von **2** der von **1**, und χT erreicht 2.4 emu K mol^{-1} bei 4.2 K. Da χT von **2** bei Raumtemperatur weiter ansteigt, ist klar, daß bei hohen

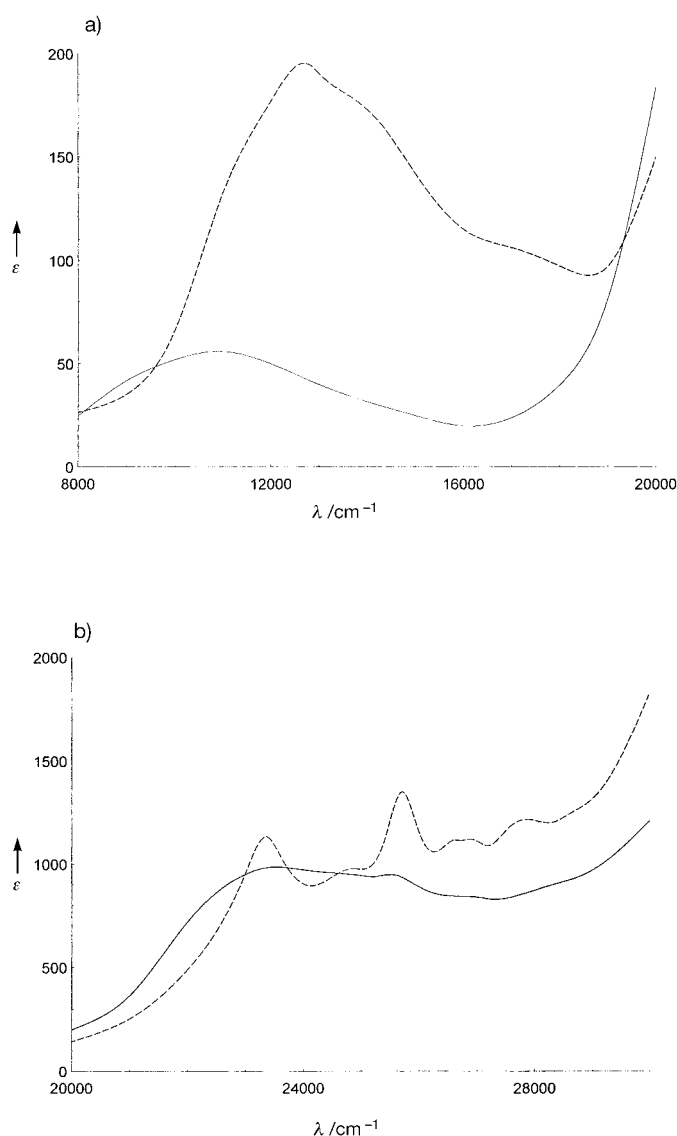


Abb. 2. Elektronenspektren von $[\text{Mn}(\text{cth})(\text{dtbcat})]\text{BPh}_4$ in Aceton (---) und DMSO (—), a) im Bereich von 8000–20000 cm^{-1} , b) im Bereich von 20000–30000 cm^{-1} .

Temperaturen der Wert für ein Mn^{III} -Ion deutlich überschritten wird. Folglich liegt **2** bei hohen Temperaturen als $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-sq}$ vor. Falls die beiden paramagnetischen Verbindungen nicht koppeln, sollte χT bei 4.75 emu K mol^{-1} liegen. Der Abfall zwischen 280 und 120 K kann auf die Umwandlung zwischen $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-sq}$ und $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-cat}$ sowie auf antiferromagnetische Kopplung des paramagnetischen Metallions mit dem radikalischen Liganden zurückgeführt werden.^[7, 8, 15] Falls ersteres zutrifft, sollte es sich um eine nichtkooperative Umwandlung handeln. X-Band-EPR-Spektren von **1** und **2** zeigen bei tiefen Temperaturen unterschiedliche Signale, die möglicherweise von Verunreinigungen herrühren. Hochfeld-EPR-Untersuchungen werden zur Zeit durchgeführt.

Das beschriebene System folgt dem allgemeinen Phänomen der Valenztautomerie,^[1–3] bei dem in einem entropiegetriebenen Elektronentransfer-Prozess zwei nahezu entartete elektronische Zustände vorliegen. Das Neuartige ist, daß bei diesem System die Möglichkeit besteht, die Thermodynamik

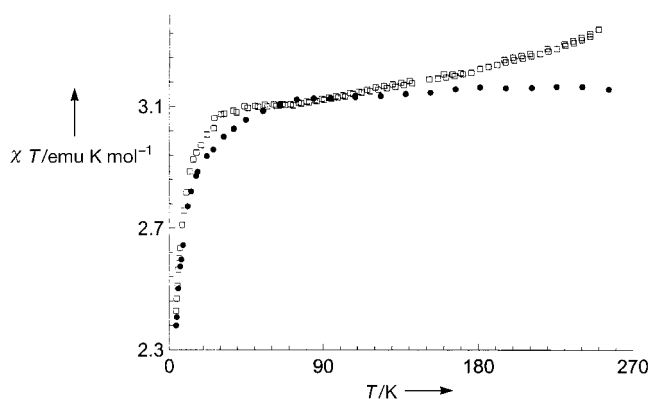


Abb. 3. Verlauf von χT gegen T für **1** (●) und **2** (□) in einem magnetischen Feld von 5000 G.

des Elektronentransfers durch Variation der Gegenionen zu steuern.

Experimentelles

[Mn(cth)Cl₂] wurde aus [(NEt₄)₂MnCl₄] (5 mmol) und cth (6 mmol) in Acetonitril (30 mL) hergestellt. Die Umsetzung zwischen dtbcat (1 mmol) und [Mn(cth)Cl₂] (1 Äquiv.) in basischem Methanol (30 mL) unter Inertgas führte zu [Mn(cth)(dtbcat)]. Kristalle von **1** wurden durch Zugabe einer mit Luft gesättigten Lösung von NaBPh₄ in Methanol erhalten und **2** durch Mischen einer Lösung des Mangankomplexes in Methanol mit einer Lösung von NaClO₄ in Wasser. Nach Entfernung des Schutzgases wurde die erhaltene Suspension noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Komplexe **1** und **2** wurden in 80 bzw. 70% Ausbeute erhalten.

Eingegangen am 7. Oktober 1997,
veränderte Fassung am 17. Juni 1998 [Z11008]

Stichwörter: Mangan • Magnetische Eigenschaften • O-Li-ganden • Tautomerie

- [1] C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Progr. Coord. Chem.* **1993**, *41*, 381.
- [2] P. Gütlisch, A. Dei, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2734.
- [3] D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8221.
- [4] P. Gütlisch, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024.
- [5] O. Kahn, C. Jay-Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **1**: MnBC_{35.5}H₇₂N₄O_{3.5}, $M_r = 916.92$, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Kristallabmessungen $0.3 \times 0.2 \times 0.5$ mm³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 11.225(2)$, $b = 11.545(1)$, $c = 21.800(2)$ Å, $\alpha = 83.64(1)$, $\beta = 77.78(1)$, $\gamma = 76.99(1)^\circ$, $Z = 2$, $V = 2684(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.134$ g cm⁻³. Bei 293 K waren von 5346 gemessenen Reflexen 5021 unabhängig. $R1 = 0.0663$, $wR2 = 0.1715$ ($I > 2\sigma I$). Die Wasserstoffatome wurden auf den berechneten Positionen als fixierte Beiträge mit den isotropen thermischen Parametern $B(H) = 1.2 B_{\text{aq}}(C)$ behandelt. Absorptionskorrekturen wurden auf der Basis eines ψ -Scan durchgeführt, wobei kein Abfall beobachtet wurde. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-100691“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] A. S. Attia, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1172.
- [8] A. S. Attia, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6184.
- [9] C. Benelli, A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *163*, 99.

- [10] C. Benelli, A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1476.
- [11] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [12] C. Benelli, A. Dei, D. Gatteschi, H. Gudel, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3089.
- [13] A. Dei, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5730.
- [14] Es ist bemerkenswert, daß die chemische Reaktivität dieses Komplexes gegenüber Disauerstoff so stark vom Lösungsmittel abhängt. Lösungen in polaren Lösungsmitteln, in denen die Brenzcatechin-Dianion-Form vorherrscht, sind mehrere Tage stabil, während der Komplex in unpolaren Lösungsmitteln, in denen die Semichinon-Anion-Form vorherrscht, rasch oxidiert wird ($t_{1/2} = 30$ min in Acetonitril). Bei den Reaktionsprodukten handelt es sich um Oxidomere des tetraazamacrocyclischen Mangankomplexes und dem dtb-Chinon (60%), sowie um die Oxidationsprodukte der Diolsplaltung, 3,5-Bis(1,2-dimethylethyl)-2H-pyranon (36%) und 4,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-2H-pyranon (4%).
- [15] A. Dei, D. Gatteschi, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 813.

Nb^{II}-Cluster-vermittelte Stickstoffabspaltung aus Pyrrol und Fragmentierung von tmeda**

Maryam Tayebani, Sandro Gambarotta* und Glenn P. A. Yap

In memoriam Professor Lucio Senatore

Metallvermittelte Spaltungen der C-N-Bindungen von Aminen sind erwünscht, jedoch sehr selten und bisher nur von gespannten Amininen^[1] und Amidinen^[2] bekannt. Nur mit hochreaktiven Verbindungen von dreiwertigen Metallen der fünften Gruppe (Nb und Ta) gelang es, die C-N-Einfachbindung von Anilin^[3] zu spalten sowie den aromatischen Pyridinring zu öffnen.^[4] Diese bemerkenswerten Reaktionen sind hinsichtlich möglicher industrieller Anwendungen, z. B. für die Entstickung^[5] von Rohöl, den katalytischen Abbau von Heterocyclen,^[6] die Katalyse sowie die Stickstoff- und Ammoniakverdrängung aus organischen Verbindungen, wichtig.^[7] Wir haben kürzlich über die unerwartete Synthese und die Charakterisierung des Nb^{II}-Clusters [(tmeda)₂Nb₂Cl₅-Li(tmeda)]^[8a] berichtet und erläutert, wie dieser beim Ligandenaustausch durch anionische Amide die Spaltung von C-N-, N-N- und C-H-Bindungen unterstützt.^[8] Wir stellen hier das erste Beispiel für die Abspaltung des Stickstoffatoms aus einem Pyrrolring und die Fragmentierung eines neutralen tertiärenamins vor.

In einer komplexen Redoxreaktion reagiert der Nb^{II}-Komplex [(tmeda)₂Nb₂Cl₅Li(tmeda)]^[8a] in THF mit 2,5-Me₂-C₄H₂NLi, dem Lithiumsalz von Dimethylpyrrol, schnell unter Bildung einer Mischung aus dem Salz **1** und der neutralen Verbindung **2** (Schema 1).

[*] Prof. Dr. S. Gambarotta, M. Tayebani, G. P. A. Yap
Department of Chemistry, University of Ottawa
Ottawa, ON, K1N 6N5 (Kanada)
Fax: (+1) 613-5672-5170
E-mail: sgambaro@oreo.chem.uottawa.ca

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Council of Canada (NSERC) und von der NATO unterstützt. tmeda = N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-ethandiamin.