

über die Einsatzmöglichkeiten und Grenzen dieser diastereoselektiven Ringverengungen durch.

Eingegangen am 9. September 1997 [Z10908]

**Stichwörter:** Chiralitätstransfer • Lactame • Ringverengungen • Stickstoffheterocyclen • Umlagerungen

- [1] M. Diederich, U. Nubbemeyer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1026.
- [2] M. Diederich, U. Nubbemeyer, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 896.
- [3] Übersicht über Claisen-Umlagerungen: H. Frauenrath, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th ed. 1952–*, Vol. E21 d, S. 3301.
- [4] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im Organisch-Chemischen Praktikum*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1991**, S. 135.
- [5] R. N. Icke, B. B. Wisegarver, G. A. Alles, *Org. Synth. Coll. Vol.* **3** **1955**, 723; *N-Methylprolinmethylester 2*: R. L. Elliott, H. Kopeka, N.-H. Lin, Y. He, D. S. Garvey, *Synthesis* **1995**, 772.
- [6] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im Organisch-Chemischen Praktikum*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1991**, S. 85; *N-Benzylprolinmethylester 3*: E. J. Corey, J. O. Link, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 442.
- [7] E. J. Corey, A. Venkatesvarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190.
- [8] E. Winterfeldt, *Synthesis* **1975**, 617.
- [9] A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* **1981**, 165.
- [10] a) E. J. Corey, R. Greenwald, M. Chaykovsky, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1128; b) J. A. Marshall, M. T. Pike, R. D. Carroll, *ibid.* **1966**, *31*, 2933.
- [11] a) J. A. Marshall, W. F. Huffmann, J. A. Ruth, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4691; b) G. Magnusson, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2713.
- [12] Bei sofortiger Umsetzung kann eine Epimerisierung der Aldehyde *trans-4* vermieden werden. Beispiel für die Teilpimerisierung der Aldehyde *trans-4* ( $iPr_2NEt$ ,  $CH_2Cl_2$ , RT): *trans-4*:*cis-4* nach 1 d 4:1, nach 4 d 3:2. Trennung der Diastereomere nach Olefinierung zu **5**, Gesamtausbeute 65–68%.
- [13] Neben den Umlagerungsprodukten wurde stets ein Anteil an Allylchloriden isoliert, die durch von-Braun-Abbau des jeweiligen intermediären Acylammoniumsalzes gebildet wurden: J. H. Cooley, E. J. Evain, *Synthesis* **1989**, 1. Für präparative Details siehe Lit.<sup>[1,2]</sup>. Bei den HPLC-Trennungen gab es teilweise Ausbeuteverluste.
- [14] Alle bisher synthetisierten Lactame weisen eine (*E*)-Olefin- und eine („*E'*“)-Amid-Geometrie auf. Strukturbeweise: *cis-11*: Olefin (*E*):  $^3J(H-5, H-6) = 16$  Hz ( $^1H$ -NMR); NOE-Analyse: Sättigung H-X  $\Rightarrow$  Zuwachs bei H-Y (%): H-4 $\alpha$   $\Rightarrow$  H-6 (7); H-6  $\Rightarrow$  H-4 $\alpha$  (4); H-5  $\Rightarrow$  H-7 $\beta$  (8); H-7 $\beta$   $\Rightarrow$  H-5 (10). Amid („*E'*“): H-3  $\Rightarrow$  H-9 $\beta$  (2); H-9 $\beta$   $\Rightarrow$  H-3 (3). Relative Konfiguration von C-3 und C-8 (*cis*): H-3  $\Rightarrow$  H-5 (3), H-9 $\beta$  (2); H-5  $\Rightarrow$  H-3 (2), H-8 (3), H-9 $\beta$  (1); H-8  $\Rightarrow$  H-5 (5), H-9 $\beta$  (3); H-9 $\beta$   $\Rightarrow$  H-3 (2), H-5 (1), H-8 (4). – *trans-11-A*: Olefin (*E*):  $^3J(H-5, H-6) = 16$  Hz ( $^1H$ -NMR); NOE-Analyse: H-4 $\alpha$   $\Rightarrow$  H-6 (7); H-6  $\Rightarrow$  H-4 $\alpha$  (4); H-5  $\Rightarrow$  H-7 $\beta$  (6); H-7 $\beta$   $\Rightarrow$  H-5 (8). Amid („*E'*“): H-3  $\Rightarrow$  H-9 $\alpha$  (17); H-9 $\alpha$   $\Rightarrow$  H-3 (28). Relative Konfiguration von C-3 und C-8 (*trans*): H-3  $\Rightarrow$  H-6 (4), H-9 $\alpha$  (17); H-6  $\Rightarrow$  H-3 (3), H-9 $\alpha$  (3); H-9 $\alpha$   $\Rightarrow$  H-3 (27), H-6 (6); H-8  $\Rightarrow$  H-9 $\beta$  (4); H-9 $\beta$   $\Rightarrow$  H-8 (6). – *trans-11-B*: Olefin (*E*):  $^3J(H-5, H-6) = 16$  Hz ( $^1H$ -NMR); NOE-Analyse: H-4 $\beta$   $\Rightarrow$  H-6 (6); H-6  $\Rightarrow$  H-4 $\beta$  (5); H-5  $\Rightarrow$  H-7 $\alpha$  (10); H-7 $\alpha$   $\Rightarrow$  H-5 (13). Amid („*E'*“): H-3  $\Rightarrow$  H-9 $\alpha$  (15); H-9 $\alpha$   $\Rightarrow$  H-3 (28). Relative Konfiguration von C-3 und C-8 ( $\Rightarrow$  *trans*): H-3  $\Rightarrow$  H-5 (4), H-9 $\alpha$  (15); H-5  $\Rightarrow$  H-3 (3), H-9 $\alpha$  (3); H-9 $\alpha$   $\Rightarrow$  H-3 (28), H-5 (5); H-8  $\Rightarrow$  H-6 (3), H-9 $\beta$  (2); H-9 $\beta$   $\Rightarrow$  H-8 (3).
- [15] M. Nagatsuma, F. Shirai, N. Sayo, T. Nakai, *Chem. Lett.* **1984**, 1393.
- [16] Die relative Konfiguration wurde nicht bestimmt, da sich unter den Meßbedingungen stets die Ketene und Ammoniumsalze bildeten. Protonierungen und Acylierungen mit Acylkomponenten, die keine Ketene bilden, verliefen bei *trans-5* (R = H) diastereoselektiv *syn* zur Vinyl- und *anti* zur TBSO-Gruppe, was durch NOE-Experimente belegt werden konnte.
- [17] a) D. A. Evans, J. Bartoli, T. L. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2127; b) W. Richter, W. Sucrow, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 3679.
- [18] a) W. S. Johnson, V. J. Bauer, J. L. Margrave, M. A. Frisch, L. H. Dreger, W. N. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 606; b) P. Vittorelli, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1293;
- c) R. L. Vance, N. G. Rondan, K. N. Houk, F. Jensen, W. T. Borden, A. Komornicki, E. Wimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2314.
- [19] a) G. Büchi, J. E. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3162; b) M. M. Abelmann, R. F. Funk, J. D. Munger, *ibid.* **1982**, *104*, 4030.
- [20] Die Gibbs-Aktivierungsenergie ( $\Delta G^\ddagger$ ) für die Racemisierung von optisch aktivem (*E*)-Cyclononen beträgt ca. 20 kcal mol $^{-1}$ ,  $t_{1/2}$  bei 0 °C: 4 min: A. C. Cope, K. Banholzer, H. Keller, B. A. Pawson, J. J. Wang, H. J. S. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3644. Zum Vergleich: (*E*)-Cycloocten:  $\Delta G^\ddagger = 35$  kcal mol $^{-1}$ ,  $t_{1/2}$  bei 133 °C: 120 h: A. C. Cope, B. A. Pawson, *ibid.* **1965**, *87*, 3649.
- [21] Zur Synthese eines Azoninons ohne Stereozentrum: E. D. Edstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6690.
- [22] Strukturbeweise: a) Position des Brückenkopfatoms C-8a und des PhSe-Substituenten durch  $^1H/^{13}C$ -HETCOR-Analyse bei **12**, **13** und **14**: jeweils Kopplung C-1 (Ar) mit H-8; C-8 (d,  $\delta \approx 40$ ) mit H-8  $\Rightarrow$  Substituent Se; C-8a (d,  $\delta \approx 60$ ) mit H-8a  $\Rightarrow$  Substituent N. – **12**: NOE-Analyse: Sättigung H-X  $\Rightarrow$  Zuwachs bei H-Y (%): relative Konfiguration von C-2, C-6, C-8 und C-8a ( $\Rightarrow \beta$ ): H-2, H-8a;  $\alpha$ : H-6, H-8; H-2  $\Rightarrow$  H-8a (9); H-8a  $\Rightarrow$  H-2 (6), H-7 $\beta$  (8); H-6  $\Rightarrow$  H-8 (7), H-7 $\alpha$  (7); H-8  $\Rightarrow$  H-6 (7), H-1 $\alpha$  (4); H-1 $\alpha$   $\Rightarrow$  H-8 (8). – **13**: NOE-Analyse: relative Konfiguration von C-2, C-6, C-8 und C-8a ( $\Rightarrow \beta$ ): H-6, H-8a;  $\alpha$ : H-2, H-8; H-1 $\beta$   $\Rightarrow$  H-8a (10); H-2  $\Rightarrow$  H-1 $\beta$  (6), H-3 $\beta$  (5); H-8  $\Rightarrow$  H-1 $\beta$  (5), H-7 $\beta$  (4); H-6  $\Rightarrow$  H-7 $\alpha$  (4), H-7 $\alpha$   $\Rightarrow$  H-6 (11); H-8a  $\Rightarrow$  H-7 $\alpha$  (10), H-1 $\alpha$  (5); H-7 $\alpha$   $\Rightarrow$  H-6 (11), H-8a (5); H-1 $\alpha$   $\Rightarrow$  H-8a (5). **14**: – NOE-Analyse: relative Konfiguration von C-2, C-6, C-8 und C-8a ( $\Rightarrow \beta$ ): H-6, H-8a;  $\alpha$ : H-2, H-8; H-1 $\beta$   $\Rightarrow$  H-8a (10); H-5 $\beta$   $\Rightarrow$  H-7 $\beta$  (3), H-8a (3); H-7 $\beta$   $\Rightarrow$  H-5 $\beta$  (3), H-8a (2); H-8a  $\Rightarrow$  H-1 $\beta$  (8), H-5 $\beta$  (7), H-7 $\beta$  (7); H-6  $\Rightarrow$  H-7 $\beta$  (4); H-2  $\Rightarrow$  H-1 $\alpha$  (8), H-1 $\alpha$   $\Rightarrow$  H-2 (4), H-8 (11); H-8  $\Rightarrow$  H-1 $\alpha$  (11), H-7 $\alpha$  (8). IR-Daten siehe Tabelle 1.
- [23] a) D. Y. Curtin, *Rec. Chem. Prog.* **1954**, *15*, 111; b) J. I. Seeman, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 83.
- [24] **2** (R = Ph):  $[\alpha]_D^{25} = -51.9^\circ$  ( $c = 3.7$ ,  $CHCl_3$ ); **3** (R = Ph):  $[\alpha]_D^{25} = -44.0^\circ$  ( $c = 0.7$ ,  $CHCl_3$ ); *trans-5* (R = Ph):  $[\alpha]_D^{25} = -55.1^\circ$  ( $c = 0.8$ ,  $CHCl_3$ ); *trans-11-B* (R = Ph):  $[\alpha]_D^{25} = -122.0^\circ$  ( $c = 0.3$ ,  $CHCl_3$ ); *trans-11-B* (R = H):  $[\alpha]_D^{25} = +67.9^\circ$  ( $c = 0.6$ ,  $CHCl_3$ ); **12**:  $[\alpha]_D^{25} = +59.4^\circ$  ( $c = 0.4$ ,  $CHCl_3$ ); **13**:  $[\alpha]_D^{25} = -42.0^\circ$  ( $c = 0.4$ ,  $CHCl_3$ ); **14**:  $[\alpha]_D^{25} = -20.0^\circ$  ( $c = 0.1$ ,  $CHCl_3$ ).

## Homoleptische Mangan(III,II)- und Mangan(III,IV)-Zweikernkomplexe mit deprotonierter D-Mannose als Ligand aus wäßriger Lösung\*\*

Andreas Geißelmann, Peter Klüfers\* und Bernd Pilawa

Es ist ein wichtiges Prinzip der Bioanorganischen Chemie, daß die Potentiale (meist mehrkerniger) Redoxsysteme mit

[\*] Prof. Dr. P. Klüfers, Dipl.-Chem. A. Geißelmann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Gebäude 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Fax: (+49) 721-608-4290  
E-mail: kluefers@achim2.chemie.uni-karlsruhe.de  
Dr. B. Pilawa  
Physikalisches Institut der Universität  
Engesserstraße 7, D-76128 Karlsruhe  
Fax: (+49) 721-608-6103  
E-mail: bernd@piobelix.physik.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Polyol-Metall-Komplexe, 32. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Landwirtschaft und Forsten (Fachagentur Wachsende Rohstoffe, Förderkennzeichen 95FNR111-F-S) unterstützt. 31. Mitteilung: K. Benner, J. Burger, G. Kettenbach, P. Klüfers, P. Mayer, J. Schuhmacher, *Carbohydrates as Organic Raw Materials IV* (Hrsg.: W. Praznik, A. Huber), WU-Verlag, Wien, **1998**, S. 64–73.

zunehmendem Oxidationsgrad nur langsam ansteigen, wenn Brønsted-acide Liganden unter Deprotonierung die jeweils höhere Oxidationsstufe des Zentralmetalls stabilisieren.<sup>[1]</sup> Als mehrbasige Säuren und potentielle polyanionische Liganden sollten die in Organismen allgegenwärtigen Kohlenhydrate für solche Vorgänge von Bedeutung sein, ihre leichte Oxidierbarkeit scheint dem aber im Wege zu stehen. Hier berichten wir darüber, daß selbst ein „reduzierender“ Zucker in polyanionischer Form mit höheren Oxidationsstufen des wichtigen „Biometalls“ Mangan ungewöhnlich beständige Komplexe bildet, die eine völlig unerwartete Chemie in wäßrig-neutraler Lösung erschließen.

„Mangan(III)-acetat“<sup>[2]</sup> ist in der Organischen Chemie ein geläufiges Oxidationsmittel.<sup>[3]</sup> Mit der reduzierenden<sup>[4]</sup> Aldohexose D-Mannose (D-Man) und Natronlauge (Molverhältnis NaOH:Mn:D-Man = 20:1:3,  $c_{Mn} = 0.04 \text{ mol L}^{-1}$ ) wird eine unter Eiskühlung beständige rote Lösung vom pH-Wert 13 erhalten, die Luftsauerstoff absorbiert. Unter Ausschluß von Luft bilden sich beim Eindiffundieren von Bariumchlorid rote, rhombische Kristalle von  $\text{Ba}_2[\text{Mn}^{\text{III}}(\beta\text{-D-ManfH}_{-5})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  **1** (Manf = Mannofuranose).<sup>[5]</sup> Das homoleptische Komplexanion dieses Salzes wird von Mangan(III) und D-Mannose ohne vorgelagerte Redoxreaktion gebildet. **1** ist isotyp mit analogen Metallaten(III) der nichtoxidierenden dreiwertigen Stufen von Vanadium, Chrom, Eisen, Aluminium und Gallium mit vollständig deprotonierten D-Mannose-Liganden.<sup>[6]</sup> Die Mangan(III)-Atome sind in den zweikernigen Anionen (Abb. 1 a) die Zentralatome zweier kantenverknüpfter, unregelmäßiger Oktaeder. Die Zuordnung der Oxida-

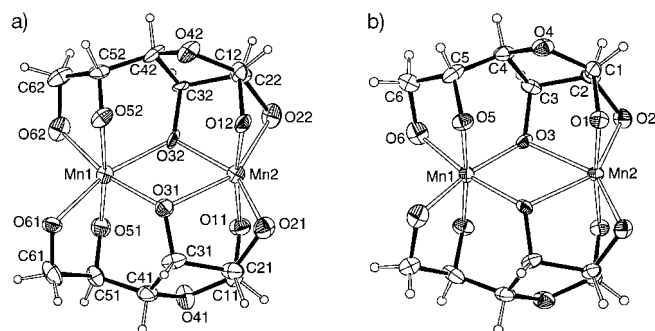


Abb. 1. a) Das Tetraanion in **1** (ORTEP-Darstellung, 60% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Abstände [pm] und Winkel [°]: von Mn1 zu: O51 186.9(9), O52 191.1(8), O62 196.1(8), O31 197.0(8), O61 214.7(9), O32 218.9(9); von Mn2 zu: O11 188.9(9), O12 189.6(9), O21 194.8(9), O32 205.5(7), O22 206.5(9), O31 224.4(9); Mn1...Mn2 332.3(3); Mn1-O31-Mn2 103.9(4), Mn1-O32-Mn2 103.0(4). b) Das  $C_2$ -symmetrische Komplexanion in **2** (ORTEP-Darstellung, 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die zweizählige Achse verläuft durch die beiden Mangan-Atome). Abstände [pm] und Winkel [°]: von Mn1 ( $\text{Mn}^{\text{IV}}$ ) zu: O5 185.1(5), O6 189.0(5), O3 191.9(5); von Mn2 ( $\text{Mn}^{\text{III}}$ ) zu: O1 188.3(5), O2 196.6(4), O3 218.2(5); Mn1...Mn2 324.5(2); Mn1-O3-Mn2 104.4(2).

tionstufe wird vor allem durch die für  $\text{Mn}^{\text{III}}$  erwartete Jahn-Teller(JT)-Verzerrung der High-spin- $d^4$ -Zentralatome belegt, die sich durch den Vergleich mit isotypen Verbindungen von sterisch bedingter Verzerrung der Koordinationsgeometrie separieren läßt (Abb. 2). Die Umgebung der zweiten Metallatomlage läßt sich in gleicher Weise analysieren. Auch hier ergibt sich tetragonale Streckung, wenn mit Eisen(III) und

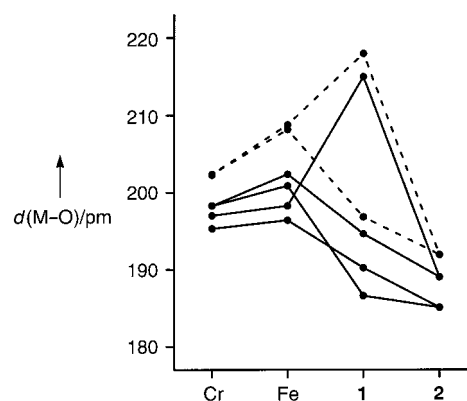


Abb. 2. Abstände zwischen Zentralmetall und O-Atomen im offenkettigen Teil der deprotonierten Mannose-Liganden (O3,5,6) von  $\text{Ba}_2[\text{M}^{\text{III}}(\beta\text{-D-ManfH}_{-5})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Cr}$  und  $\text{Fe}^{(6)}$ ) sowie in **1** und **2**. Die Datenpunkte für Abstände zu verbrückenden O-Atomen (O3) sind durch gestrichelte Linien verbunden. Man beachte die kleinere Varianz der Abstände beim kristallfeldstabilisierten Chrom(III) verglichen mit dem High-spin- $d^5$ - $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ion, bei dem kein Kristallfeldbeitrag auftritt, sowie die größeren Abstände zu den verbrückenden O-Atomen. Die tetragonale Streckung der  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder in **1** betrifft die Achsen O61-Mn1-O32 und O31-Mn2-O22.

Mangan(III) zwei Ionen mit gleichem Kristallradius verglichen werden.<sup>[7]</sup>

Wenn Calciumhydroxid anstatt Natronlauge eingesetzt wird, können auch im biochemisch interessanteren Neutralbereich beständige Lösungen erhalten werden. Beim Einsatz der Edukte im Molverhältnis  $\text{Ca}:\text{Mn}^{\text{III}}:\text{D-Man} = 3:2:6$  ( $c_{Mn} = 0.04 \text{ mol L}^{-1}$ ) entsteht eine rotbraune Lösung vom pH-Wert 7; mit 3.5 Äquiv.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  stellte sich der pH-Wert 9 ein.<sup>[8]</sup> Mit Bariumchlorid ließen sich ebenfalls rotbraune, rhombische Kristalle züchten. Die Strukturanalyse<sup>[5]</sup> ergab das analog aufgebaute, aber gemischtvalente Komplexsalz der Formel  $\text{Ba}_2[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\beta\text{-D-ManfH}_{-5})_2]\text{Cl} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  **2**. Die untersuchten Kristalle waren von guter Qualität, wodurch die unerwartete Oxidationsstufe +IV in den ebenfalls zweikernigen Komplexanionen (Abb. 1b) eindeutig zugeordnet werden konnte: 1) Alle Wasserstoffatome konnten bei der Strukturanalyse mit hinreichender Sicherheit lokalisiert werden, so daß sich die Ladung des Liganden direkt bestimmen läßt. 2) Die Mn-O-Abstände in **2** (und auch in **1**) reihen sich zwanglos in die mittleren Mn-O-Abstände anderer Manganverbindungen mit  $\text{MnO}_6$ -Koordination ein (Tabelle 1; man beachte die große Streuung bei der JT-verzerrten dreiwertigen Stufe). 3) Auch für **2** geht die Erhöhung der Oxidationsstufe deutlich aus Abbildung 2 hervor: Die charakteristische JT-Verzerrung

Tabelle 1. Mittlere Mn-O-Abstände [pm] in Manganverbindungen mit oktaedrischer  $\text{O}_6$ -Umgebung.<sup>[a]</sup>

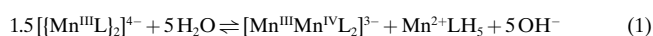
	$\text{Mn}^{\text{III}}$	$\text{Mn}^{\text{IV}}$
<b>1</b> : Mn1	$200.2 \pm 12.0$	–
<b>1</b> : Mn2	$201.7 \pm 12.2$	–
<b>2</b>	$201.0 \pm 12.6$	$188.7 \pm 2.8$
$[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{cat})_3]^{2-}$ <sup>[14]</sup>	–	$189.5 \pm 1.7$
Groutit ( $\alpha\text{-MnO}(\text{OH})$ ) <sup>[15]</sup>	$204.1 \pm 16.4$	–
Pyrolusit ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) <sup>[16]</sup>	–	188.7

[a] Kristallradius von sechsfach koordiniertem High-spin- $\text{Mn}^{3+}$ : 78.5, von  $\text{Mn}^{4+}$ : 67.0 pm.<sup>[7]</sup> [b] (cat = Catecholat).

der dreiwertigen Stufe ist bei **2** aufgehoben, und die Varianz der Abstände ist wie für das isostere Chrom(III)-Ion klein.

In **1** sind die Spins der High-spin-Manganzentren ( $S=2$ ) antiferromagnetisch gekoppelt ( $J = -3 \text{ cm}^{-1}$ ). In **2** ( $S=3/2$  und  $S=2$ ) liegt ferromagnetische Kopplung vor; die Kopplungskonstante beträgt  $+19 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[9]</sup>  $\chi(T)$  steigt bei **2** von  $4.8 \text{ emu K mol}^{-1}$  bei  $300 \text{ K}$  mit fallender Temperatur bis zu einem Maximalwert von  $7.6 \text{ emu K mol}^{-1}$  bei  $20 \text{ K}$  an.

Die neutralen Lösungen, aus denen **2** isoliert werden kann, sind überraschend beständig. Sie bleiben bei Raumtemperatur äußerlich tagelang unverändert, selbst einstündiges Erhitzen auf  $80^\circ\text{C}$  führt zu keiner sichtbaren Veränderung. Nach einer Woche bei Raumtemperatur läßt das UV/Vis-Spektrum einen allmählichen Rückgang des  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Gehalts erkennen. Die Lösungen nehmen keinen Luftsauerstoff auf. **2** bildet sich vielmehr auch unter Schutzgas, nämlich durch teilweise Disproportionierung von Mangan(III).<sup>[10]</sup> Die pH-Abhängigkeit des Gleichgewichts (1) ( $L = \beta\text{-D-Man/H}_5$ ) wurde unter



Sauerstoffausschluß UV/Vis-spektroskopisch verfolgt (Abb. 3). Die Bildung der  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Spezies, die sich an der Rotverschiebung der Charge-transfer-Absorption ablesen

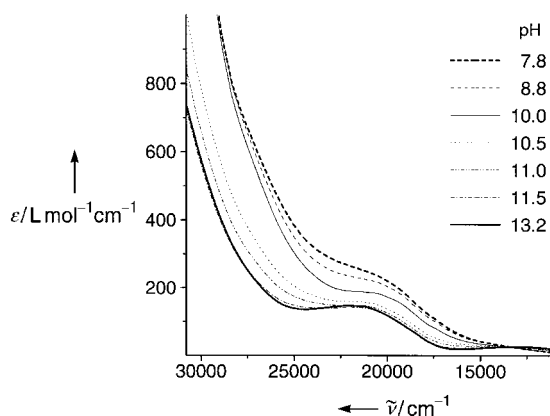


Abb. 3. UV/Vis-Spektren Natron-alkalischer Lösungen von Mangan(III)-acetat und D-Mannose ( $\text{Mn}^{\text{III}}:\text{D-Man} = 2:5$ ,  $c_{\text{Mn}} = 0.064 \text{ mol L}^{-1}$ ) bei verschiedenen pH-Werten, aufgenommen unter Schutzgas und Eiskühlung.

läßt, ist für Natrium-Gegenionen unterhalb von pH 10 vollständig, während die  $\text{Mn}_2^{\text{III}}$ -Verbindung oberhalb von pH 11 beständig gegen Disproportionierung ist. Der am rechten Rand der Spektrenfolge auftretende isobestische Punkt ist durch fünf der sieben Spektren präzise definiert, lediglich im schmalen Übergangsbereich treten bei den pH-Werten 10 und 10.5 weitere Spezies auf (Abweichung der Extinktionswerte am isobestischen Punkt bei  $13400 \text{ cm}^{-1}$ :  $2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , zu niedrig bei pH 10;  $1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , zu hoch bei pH 10.5). Mit Calcium als Gegenion tritt Disproportionierung bei etwas niedrigerem pH-Wert ein. Hier liegen dem Spektrum einer auf pH 9.5 eingestellten Lösung in grober Näherung gleiche Anteile von  $\text{Mn}_2^{\text{III}}$ - und  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Spezies vor. Das Gleichgewicht ist sowohl in Natron-alkalischer als auch in calciumhaltiger Lösung reversibel.

Das unerwartete Verhalten höherer Oxidationsstufen des Mangans gegenüber einem reduzierenden Zucker wird durch Versuche zur Sauerstoffaufnahme besonders unterstrichen. Wird der pH-Wert neutraler calciumhaltiger Lösungen in den schwach alkalischen Bereich verschoben, so absorbieren diese (unter pH-Abfall) Sauerstoff.<sup>[11]</sup> Abbildung 4 zeigt das Er-

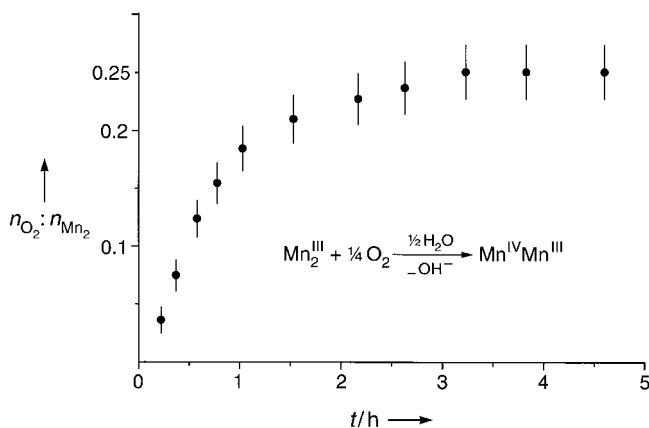


Abb. 4. Oxidation einer durch 2-Cyclohexylamino-ethansulfonsäure (CHES,  $0.24 \text{ M}$ ) gepufferten Lösung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{NaOH}$ /Mangan(III)-acetat/D-Mannose ( $0.12$ ,  $0.144$ ,  $0.064$ ,  $0.15 \text{ M}$ ) mit Sauerstoff (pH ca. 9.5, Raumtemperatur, heftig gerührte Lösung); aufgetragen ist das volumetrisch bestimmte Molverhältnis von insgesamt verbrauchtem Sauerstoff zum Zweikernkomplex. Die angegebene Reaktionsgleichung gilt für den  $\text{Mn}_2^{\text{III}}$ -Anteil (siehe Text); für die Oxidation des disproportionierten Anteils ist die Elektronenbilanz naturgemäß dieselbe, die  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Oxidation und -Komplexierung verbraucht jedoch mehr  $\text{OH}^-$ -Ionen, als die Parallelreaktion freisetzt. Der durch Titration bestimmte  $\text{OH}^-$ -Verbrauch stimmt mit der spektroskopisch erhaltenen Mittellage des Disproportionierungsgleichgewichts (1) überein.

gebnis des Versuchs, eine mit einem nichtkoordinierenden Puffer auf pH 9.5 eingestellte Lösung erschöpfend mit Sauerstoff umzusetzen: Die deprotonierten D-Mannose-Liganden werden bei Raumtemperatur auch durch reinen Sauerstoff in Gegenwart des bewährten Redox-Katalysators Mangan nicht oxidiert, sondern es entsteht quantitativ die  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Spezies – anschließend kommt die  $\text{O}_2$ -Aufnahme zum Erliegen! Erst bei hohem pH-Wert in Natron-alkalischem Medium führt Sauerstoffeinwirkung zur Zersetzung der Lösungen. Einen Hinweis auf eine zweikernige  $\text{Mn}_2^{\text{IV}}$ -Spezies, so wie sie kürzlich bei boronatverbrückten Zweikernkomplexen festgestellt wurde,<sup>[12]</sup> wurde mit Mannoseliganden bislang nicht erhalten.

Der Bezug von **1** und **2** zu Mangan(hydr)oxiden wird nicht nur bei den Atomabständen (Tabelle 1) deutlich, sondern auch bei der elektrochemischen Charakterisierung. Eine gemischtvalente Stufe wie in **2** ist dort als (schlecht definierter) „Groutellit“ der Zusammensetzung  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})$  bekannt, der bei der elektrochemischen Reduktion von Ramsdellit-Baublöcken ( $\text{MnO}_2$ ) zu Groutit-Domänen ( $\text{MnO}(\text{OH})$ ) faßbar ist. In  $1 \text{ M KOH}$  wird Groutellit zwischen  $\pm 0.05$  und  $-0.05 \text{ V}$  (gegen die Standardwasserstoffelektrode, SWE) zu Groutit reduziert.<sup>[13]</sup> Im Cyclovoltammogramm der Mannosekomplexe erscheint dementsprechend ein quasireversibler  $\text{Mn}_2^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Übergang in stark alkalischer Lösung bei einem Potential von  $-0.31 \text{ V}$  gegen  $\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$  entsprechend  $-0.09 \text{ V}$  gegen die SWE (Abb. 5). Im pH-Bereich der

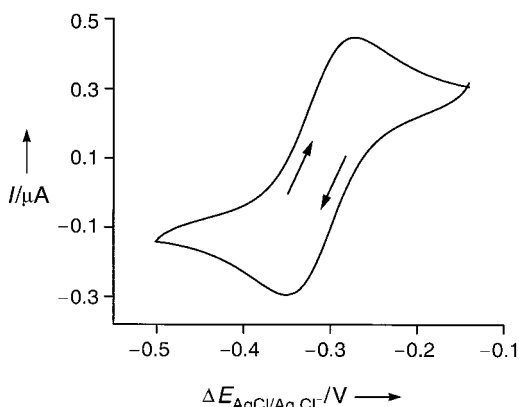


Abb. 5. Cyclovoltammogramm für das  $Mn^{III}/Mn^{II}$ -Redoxpaar (0.005 M Mangan(III)-acetat, 0.0138 M Mannose, pH 13.5, 40  $mV s^{-1}$  Vorschubgeschwindigkeit, Hg-Arbeits Elektrode, dargestellt ist der zweite Cyclus). Der Übergang ist quasireversibel ( $\Delta E = 79 mV$ ; Wert für einen reversiblen Einelektronenübergang: 56.5  $mV^{[17]}$ ). Die Reversibilität nimmt mit sinkendem pH-Wert ab. Das Potential ist zwischen den pH-Werten 12 und 14 annähernd pH-unabhängig, zwischen 9 und 12 entspricht die pH-Abhängigkeit der Anlagerung ungefähr eines Protons an die reduzierte Form (man beachte die größere Verdünnung bei der voltammetrischen Untersuchung im Vergleich zu den übrigen Versuchen, durch die Protonenreaktionen gefördert werden).

Disproportionierung der  $Mn^{II}$ -Spezies sind zunehmend höhere Vorschubgeschwindigkeiten notwendig, um die Reoxidation zu registrieren. Wird der negative Potentialbereich ausgedehnt, findet wie bei den Oxiden ca. 0.3 V unterhalb der quasireversiblen Stufe die Reduktion zu Mangan(II) statt. Die nun in größerer Konzentration entstehenden Mangan(II)-Spezies zerfallen schnell, weshalb auch bei höherer Vorschubgeschwindigkeit keine Reoxidation registriert wird und die Cyclen nicht mehr deckungsgleich sind. Ein tieferer Einblick in das Wechselspiel zwischen Stereo- und Redoxchemie läßt sich durch den Einsatz von *rac*-Mannose erhalten, worüber wir in Kürze ausführlicher berichten werden.

Eingegangen am 22. Oktober 1997 [Z11058]

**Stichwörter:** Bioanorganische Chemie • Cyclovoltammetrie • Kohlenhydrate • Mangan • Redoxchemie

- [1] Für mehrkernige Mangankomplexe siehe: L.-E. Andréasson, T. Vängård in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Vol. 4* (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, **1994**, S. 2101–2111.
- [2] Das handelsübliche 95proz. Mangan(III)-acetat-Dihydrat enthält außer  $Mn^{III}$  auch  $Mn^{II}$  und Braunstein. Dieser blieb bei der Herstellung der hier beschriebenen Lösungen als Bodensatz zurück, der abfiltriert wurde.
- [3] R. D. Cannon, R. P. White, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 195–298, zit. Lit.
- [4] Beim Versuch, Kupfer(II)-Komplexe mit reduzierenden Zuckern zu kristallisieren, setzt die Fehling-Reaktion auch bei Eiskühlung innerhalb weniger Minuten ein.
- [5] Kristallstrukturanalysen. Allgemeines: Stoe-IPDS-Flächendetektor,  $MoK_{\alpha}$  (Graphit-Monochromator,  $\lambda = 71.069 pm$ ), Direkte Methoden (SHELXS), Verfeinerung mit voller Matrix gegen  $F^2$  (SHELXL), H-Atome an C in berechneter Lage, maximale Parameterverschiebung:  $0.001 \sigma$ , Auswertung und Darstellung mit PLATON, ORTEP und SCHAKAL. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666 (Frau S. Höhler-

Schlimm); E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-407817 und -407818 angefordert werden. – **1**:  $C_{12}H_{14}Ba_2Mn_2O_{12} \cdot 13.5 H_2O$ ,  $M_r = 977.97$ ,  $\rho_{ber} = 2.3042(1) g cm^{-3}$ , Kristallgröße  $0.18 \times 0.08 \times 0.05 mm^3$ , rhombisch,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 10.7547(8)$ ,  $b = 14.8992(12)$ ,  $c = 17.5938(15) \text{ \AA}$ ,  $V = 2819.2(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $T = 200 K$ ,  $\mu = 3.732 mm^{-1}$ , 19209 *hkl* gemessen,  $2\theta_{max} = 56^\circ$ , 6483 *hkl* unabhängig, Lp-Korrektur,  $R_{int} = 0.1126$ , numerische Absorptionskorrektur (6 Flächen), mittleres  $\sigma(I)/I = 0.1255$ , 4199 *hkl* mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + (0.0636P)^2$ ,  $3P = \max(F_o^2; 0 + 2F_c^2)$ , abs. Strukturparameter (nach H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876–881): 0.03(4), 3.5 Wassermoleküle fehlgeordnet, bei einigen Wassermolekülen H-Atome lokalisiert und wie bei **2** verfeinert, 426 Parameter, 25 geometrische Einschränkungen,  $R_{2\theta} = 0.0529$ ,  $R_w(F^2) = 0.1142$ ,  $S = 1.009$ , min./max. Restelektronendichte:  $-2.974/1.583 e \text{ \AA}^{-3}$  nahe Ba1. – **2**:  $C_{12}H_{14}Ba_2ClMn_2O_{12} \cdot 14 H_2O$ ,  $M_r = 1022.433$ ,  $\rho_{ber} = 2.1192(1) g cm^{-3}$ , Kristallgröße  $0.20 \times 0.04 \times 0.03 mm^3$ , rhombisch,  $C222_1$ ,  $a = 16.434(2)$ ,  $b = 12.940(1)$ ,  $c = 15.070(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 3204.7(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $T = 200 K$ ,  $\mu = 3.373 mm^{-1}$ , 12681 *hkl* gemessen,  $2\theta_{max} = 56^\circ$ , 3809 *hkl* unabhängig, Lp-Korrektur,  $R_{int} = 0.0961$ , numerische Absorptionskorrektur (6 Flächen), mittleres  $\sigma(I)/I = 0.0954$ , 2881 *hkl* mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + (0.0314P)^2$ ,  $3P = \max(F_o^2; 0 + 2F_c^2)$ , abs. Strukturparameter:  $-0.02(3)$ , in Wassermolekülen ein gemeinsamer O-H-Abstand sowie  $d(H \cdots H) = 1.57 \times d(O-H)$ , ein gemeinsames  $U_{iso}$  für alle H-Atome, 242 Parameter, 22 geometrische Einschränkungen,  $R_{2\theta} = 0.0386$ ,  $R_w(F^2) = 0.0797$ ,  $S = 0.910$ , max. Restelektronendichte:  $1.041 e \text{ \AA}^{-3}$  nahe Ba.

- [6] J. Burger, C. Gack, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2950–2951; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2647–2649.
- [7] R. D. Shannon, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Vol. 2* (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, **1994**, S. 929–942.
- [8] Annähernd neutrale Lösungen können auch mit Natronlauge erhalten werden (siehe auch Abb. 3); nach wenigen Stunden scheidet sich hier allerdings bei Raumtemperatur ein dunkler Niederschlag ab; eisgekühlte Lösungen bleiben länger unverändert.
- [9] Die Magnetisierung polykristalliner Proben wurde mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design Magnetic Property Measurement System) zwischen 2 und 300 K bei Feldstärken zwischen 0.1 und 1 T gemessen.
- [10] Die Disproportionierung verläuft rasch. Ein sofort nach Ansetzen der Lösung bei pH 7 aufgenommenes UV/Vis-Spektrum entspricht sowohl dem Spektrum der Mutterlauge der Kristalle als auch dem des Kristallpulvers von **2** (Messung der diffusen Reflexion gegen Bariumsulfat, Analyse mit der Kubelka-Munk-Funktion).
- [11] Sawyer et al. (zusammengefaßt in K. Burger, L. Nagy, *Biocoordination Chemistry* (Hrsg.: K. Burger), Ellis Horwood, Chichester, **1990**, S. 236–283, 269) untersuchten die Redoxchemie von Mangankomplexen mit Zuckersäuren in Abhängigkeit vom pH-Wert mit dem Ergebnis, daß sich höher oxidierte Manganspezies bei höherem pH-Wert bilden; in Gegenwart von D-Gluconat setzt die Oxidierbarkeit von Mangan(II) mit Sauerstoff bei ca. pH 6 ein.
- [12] U. Bossek, H. Hummel, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, S. Russell, L. van der Wolf, U. Kolb, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1653–1656; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1552–1554.
- [13] Y. Chabre, J. Pannetier, *Prog. Solid State Chem.* **1995**, *23*, 1–130.
- [14] J. A. R. Hartmann, B. M. Foxman, S. R. Cooper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 583–584; D.-H. Chin, D. T. Sawyer, W. P. Schaefer, C. J. Simmons, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 752–758.
- [15] L. S. D. Glasser, L. Ingram, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 1233–1236.
- [16] W. H. Baur, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 2200–2204.
- [17] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831–847.