

Dinukleare cofaciale Metallocyclen mit Kupfer und Nickel: Synthese und Struktur

Binuclear Cofacial Metallocycles of Copper and Nickel: Synthesis and Structure

Walter Bauer, Frank Hampel, und Harald Maid

Department Chemie und Pharmazie, Organische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestraße 42, 91054 Erlangen, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. W. Bauer. Fax: (+49) 9131-85-22991.

E-mail: bauer@chemie.uni-erlangen.de

Z. Naturforsch. **2010**, 65b, 273–280; received December 23, 2009

Herrn Professor Rolf W. Saalfrank zum 70. Geburtstag gewidmet

The synthesis and characterization of six binuclear copper(II) and nickel(II) metallocycles $[M_2(L^{1-3})_2]$ **7**, starting from pyridyl-, phenyl- or naphthyl-spacer vinyllogous amide ligands H_2L **6**, are reported. $[Cu_2(L^3)_2]$ **7e** forms an inclusion compound $[Cu_2(L^3)_2(Py)_2]$ **8** with two molecules of pyridine bound to the copper centers inside the cage. The structures of the metallocycles **7a**, **7d**, **8** were determined by X-ray diffraction analyses.

Key words: N,O-Ligand, Metallocycle, Cage Compound, Self-assembly, Supramolecular Chemistry

Einleitung

Seit den Pionierarbeiten von Maverick [1,2] gehören cofaciale dinukleare Metallocyclen zu den etablierten Strukturmotiven in der Komplexchemie [3]. Zwei Metallzentren (häufig Cu(II), Ni(II) und Pd(II)) werden über zwei bisbidentate Liganden quadratisch planar koordiniert. Die Komplexebenen sind vor allem durch starre Arylgruppen (Abb. 1 links [2]), aber auch von flexiblen Alkylketten [4] oder 1,2-substituierten Ethylenglykolen (Abb. 1 rechts [5]) als Spacer verbrückt. Als Chelatoren werden vor allem Bis(β -diketone) [1,6], Bis(β -ketoenamine) [7,8], aber auch Salicylaldimine [9] und Terpyridyle [10] eingesetzt. Bei geeigneter Größe des Spacers können im Hohlraum Gastmoleküle eingeschlossen bzw. endohedral an den koordinativ ungesättigten Metallzentren komplexiert sein [11].

Von vinylogenen Amidinen vom Pyrrolidin-Typ ist bekannt, dass sie mit zweiwertigen Übergangsmetallionen wie Kupfer(II) und Nickel(II) einkernige quadratisch-planare Komplexe bilden, die im Falle des Kupfers koordinativ ungesättigt sind und im Festkörper, unter koordinativer Absättigung, zu Koordinationspolymeren aggregieren [12]. Diese Überlegungen veranlassten uns, verbrückte bisbidentate viny-

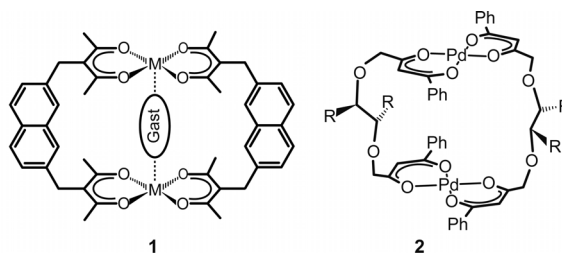


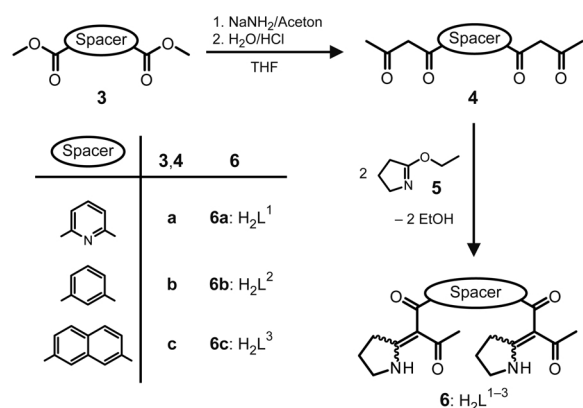
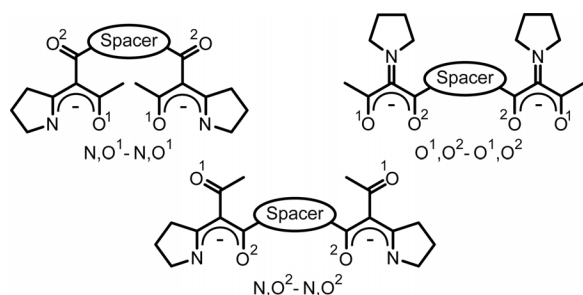
Abb. 1. Beispiele für cofaciale dinukleare Metallocyclen.

loge Amide zu synthetisieren und sie auf ihre Eignung zum Aufbau von Metallocyclen zu untersuchen.

Ergebnisse und Diskussion

Ausgehend von den Diestern **3** erhält man mittels zweifacher Claisen-Kondensation mit Natriumamid als Base und Aceton die methylsubstituierten Tetraketone **4**. Diese lassen sich mit dem Iminoether **5** in moderaten Ausbeuten zu den vinylogenen Amidliganden (H_2L^{1-3}) **6** kondensieren (Schema 1) [13].

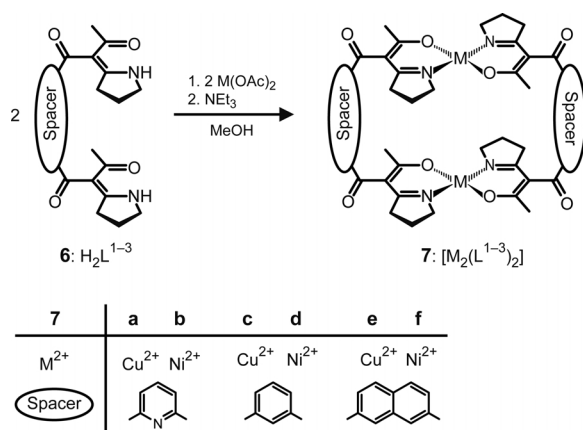
Die Tetraketone **4** können nur über die 1,3-Diketogruppen chelatisieren, so dass zusammen mit der Starrheit der Spacer die Geometrie der Liganden im Komplex eindeutig vorgegeben ist. So reagieren sie mit dreiwertigen Übergangsmetallionen zu {2}-

Schema 1. Synthese der Liganden H₂L¹⁻³ **6**.Abb. 2. Potenzielle Koordinationsmöglichkeiten der Liganden (L¹⁻³)₂⁻ in Komplexen; die unsymmetrischen Kombinationen sind nicht abgebildet.

Metallocryptanden [14] bzw. mit zweiwertigen Übergangsmetallionen zu planaren Metallocyclen [15, 16]. Im Gegensatz dazu besitzen die vinylogenen Amidliganden (L¹⁻³)₂⁻ potentiell vielfältigere Möglichkeiten zur Koordination (Abb. 2).

Bei N,O-Koordination kann zwischen der *all*-N,O¹- und der *all*-N,O²-Konfiguration unterschieden werden. Daneben gibt es als reine Sauerstoffkoordination die O¹-O²-Konfiguration. Zusätzlich sind noch die drei unsymmetrischen Konfigurationen N,O¹-N,O², N,O¹-O¹,O² und N,O²-O¹,O² denkbar. Die *all*-N,O²- bzw. die O¹-O²-Konfiguration entsprechen topologisch den Tetraketonen **4** [17]. Allein aus der *all*-N,O¹-Konfiguration kann die Bildung cofacialer Komplexe erfolgen. Setzt man die Liganden (H₂L¹⁻³) **5** mit äquivalenten Mengen Kupfer(II)- bzw. Nickel(II)-acetat und anschließend mit Triethylamin um, so erhält man tiefgrüne bzw. braune Lösungen, aus denen rasch in guten bis sehr guten Ausbeuten grüne bzw. hellbraune Niederschläge ausfallen (Schema 2).

Aufgrund der erhaltenen Mikroanalysenwerte handelt es sich bei den Produkten **7** um Verbindungen der

Schema 2. Synthese der Komplexe [M₂(L¹⁻³)₂] **7** [18].

allgemeinen Zusammensetzung [M_n(L¹⁻³)_n]. Die Bildung von polymeren Verbindungen ist unwahrscheinlich, da die Komplexe **7** sämtlich in Chloroform gut löslich sind. Den Massenspektren von **7** zufolge entstehen Metallocyclen der allgemeinen Zusammensetzung [M₂(L¹⁻³)₂], jedoch kann mit spektroskopischen Methoden keine eindeutige Aussage über das Vorliegen planarer bzw. cofacialer Komplexe getroffen werden. Zudem können bei cofacialen Komplexen durch die N,O¹-N,O¹-Koordination mehrere Isomere auftreten. Innerhalb einer Koordinationssphäre können die koordinierenden Stickstoff- und Sauerstoffatome *cis*- oder *trans*-ständig sein. Da in den Komplexen zwei Koordinationssphären vorhanden sind, sind die möglichen Kombinationen zu berücksichtigen, wobei die Anordnung der koordinierenden Stickstoff- und Sauerstoffatome zwischen den Koordinationssphären ebenfalls zu beachten ist. Dies führt zu fünf möglichen Isomeren: *cis-syn*-, *cis-anti* und *trans-syn* mit C_{2v}-, C_{2h}-, und C_{2h}-Symmetrie sowie die zwei chiralen *cis-trans*- und *trans-anti*-Isomere mit C₁- und D₂-Symmetrie [7]. Unsere Erfahrungen auf dem Gebiet der Koordinationspolymere ließen erwarten, dass, wenn es die Geometrie des Komplexes zulässt [12], stets jene Isomere gebildet werden, in denen die koordinierenden Stickstoff- und Sauerstoffatome *trans* angeordnet sind. Von **7a** und **7d** konnten durch Übersichten von Lösungen der Komplexe in Chloroform mit Diethylether zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. [Cu₂(L¹)₂] **7a** kristallisiert als zweikerniger cofacialer Metallocyclen in der Raumgruppe P2₁/c mit Z = 2 (Abb. 3).

Die Metallzentren sind quadratisch planar koordiniert, wobei ausschließlich die Stickstoffatome

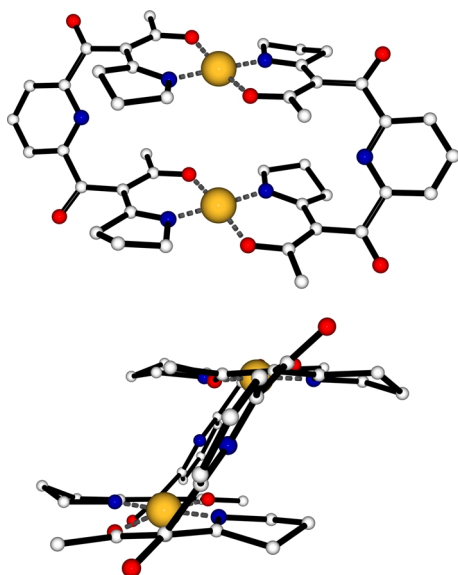


Abb. 3. Oben: Struktur des Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$ **7a** im Kristall. Unten: Scherung der cofacialen Komplexebenen in $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$ **7a**. POV-Ray-Darstellung: C weiß, O grau/rot, N dunkelgrau/blau, Cu hellgrau/gelb (groß), die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet (Farbe online).

des Pyrrolidinringsystems sowie die Sauerstoffatome der endständigen Methylketogruppen beteiligt sind (N,O^1 - N,O^1 -Koordination, siehe Abb. 2). Die Stickstoff- und die Sauerstoffatome sind erwartungsgemäß transständig angeordnet. Dabei sind die Chelatebenen innerhalb einer Koordinationssphäre um etwa 8° gegeneinander verdreht. Dies hat hier zur Folge, dass die Kupferzentren etwas in das Innere des Komplexes zeigen. Mit 4.6 \AA ist der intramolekulare Abstand der Kupferzentren jedoch zu groß, um attraktive Wechselwirkungen auszubilden. Bei idealisierender Betrachtungsweise besitzt der Komplex $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$ **7a** C_{2h} -Symmetrie bei gleichzeitiger *trans-syn*-Konfiguration. Auffälligstes Merkmal von $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$ **7a** ist die Scherung der beiden Komplexebenen um etwa 48° (Abb. 3 unten). Dadurch erniedrigt sich die Symmetrie im Kristall von C_{2h} auf C_i . Offensichtlich ist der durch die Pyridyl-Spacer auf der einen Seite und die beiden Komplexebenen auf der anderen Seite begrenzte Hohlraum zu klein, um Lösungsmittelmoleküle aufzunehmen, so dass der Komplex den Hohlraum auf diese Weise verkleinert.

$[\text{Ni}_2(\text{L}^2)_2]$ **7d** kristallisiert aus Chloroform durch Übersichten der Lösung mit Diethylether mit einem Molekül Diethylether in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$. Wie bei $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$ **7a** handelt es sich bei

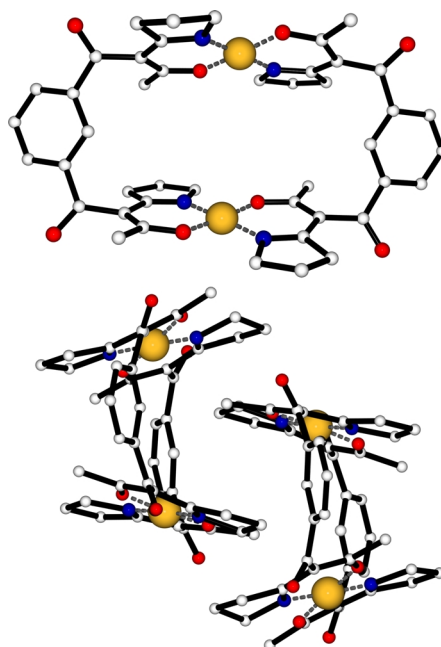


Abb. 4. Oben: Struktur eines Enantiomers des Komplexes $[\text{Ni}_2(\text{L}^2)_2]$ **7d** im Kristall. Unten: Pseudodimer der beiden Enantiomere von $[\text{Ni}_2(\text{L}^2)_2]$ **7d** im Kristall. POV-Ray-Darstellung: C weiß, O grau/rot, N dunkelgrau/blau, Ni hellgrau/gelb (groß), die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet (Farbe online).

$[\text{Ni}_2(\text{L}^2)_2]$ **7d** um einen zweikernigen cofacialen Metallocyclen (Abb. 4).

Die Nickelzentren sind durch die Phenyl-Spacer 5.6 \AA voneinander separiert und nahezu ideal quadratisch planar koordiniert, wobei der Komplex *trans-anti* konfiguriert ist. Dadurch besitzt er bei idealisierender Betrachtungsweise die Punktsymmetrie D_2 und ist somit chiral. Im Kristall liegen beide Enantiomere als Racemat vor. Eine genauere Betrachtung zeigt, dass die beiden Komplexebenen nicht parallel angeordnet sind. Formal durch eine gegensinnige Drehung um die Phenyl-Spacer öffnet sich der Metallocyclen und nimmt so, ähnlich wie bei Calixarenen, ein kelchförmiges Aussehen an. Der Öffnungswinkel beträgt etwa 40° (Winkel zwischen den beiden Chelatebenen). Gleichzeitig sind die Phenyl-Spacer um etwa 35° gegeneinander verdreht. Die Abweichung von der idealen Molekülgeometrie wird durch Packungseffekte bedingt, welche indirekt den Hohlraum innerhalb des Komplexes verringern. Jeweils zwei Enantiomere sind ineinander verschachtelt und bilden im Kristall ein Pseudodimer, wobei allerdings keine chemischen Wechselwirkungen beobachtet werden (Abb. 4 unten).

Das Pseudodimer kann als inneres Racemat aufgefasst werden. Die Monomere sind dabei so versetzt angeordnet, dass jeweils zwei Pyrrolidinringe parallel übereinander angeordnet sind. Ihr Abstand untereinander beträgt etwa 3,5 Å.

Der durch die Pyridyl- bzw. Phenyl-Spacer aufge-spannte Hohlraum in den Metallocyclen $[M_2(L^{1-2})_2]$ **7** ist zu klein, als dass Donormoleküle endohedral komplexiert werden könnten. Beim naphthyl-gespacerten Nickel(II)-Komplex $[Ni_2(L^3)_2]$ **7f** ist ebenfalls keine endohedrale Komplexierung zu erwarten, da durch die d^8 -Konfiguration der Ni(II)-Zentren eine fünfte Koordination unwahrscheinlich ist. Dagegen sollte der naphthyl-gespacerte Kupfer(II)-Komplex $[Cu_2(L^3)_2]$ **7e** in der Lage sein, kleine Gastmoleküle zu binden. Aus Lösungen von **7e** in Chloroform, denen man Pyrazin bzw. DABCO zusetzt, lassen sich Kristalle isolieren, die sich in Farbe und Morphologie deutlich von $[Cu_2(L^3)_2]$ **7e** unterscheiden. Allerdings ließ sich der Einschluss dieser Moleküle in den FAB-Massenspektren nicht nachweisen, auch waren diese Kristalle nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. Löst man dagegen den grünen Komplex $[Cu_2(L^3)_2]$ **7e** in Pyridin, so erhält man eine blaue Lösung, aus der sich durch vorsichtiges Überschichten mit Diethylether tieffarbige blaugrüne rhomboedrische Kristalle abscheiden. Das FAB-Massenspektrum belegt die Bildung eines 1 : 2-Addukts von $[Cu_2(L^3)_2]$ **7e** mit Pyridin. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Bildung des Bis-Pyridinaddukts $[Cu_2(L^3)_2(Py)_2]$ **8** (Abb. 5).

Der Komplex kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* mit $Z = 4$. Die Liganden $(L^3)^{2-}$ chelatisieren die Kup-

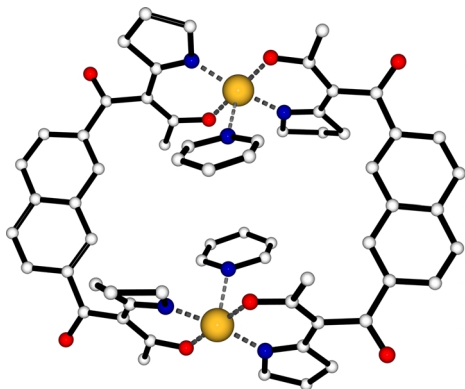


Abb. 5. Struktur des Komplexes $[Cu_2(L^3)_2(Py)_2]$ **8** im Kristall. POV-Ray-Darstellung: C weiß, O grau/rot, N dunkelgrau/blau, Cu hellgrau/gelb (groß), die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet (Farbe online).

ferzentren quadratisch planar, die beiden Pyridinliganden [19], die sich im Innern des Hohlraums befinden, vervollständigen die Koordinationssphäre zu jeweils einer tetragonalen Pyramide. Wieder sind die chelatisierenden N,O-Liganden *trans* angeordnet, und die cofacialen Chelatebenen stehen *anti* zueinander, so dass die resultierende Punktsymmetrie des Komplexgerüsts (ohne Pyridin) C_{2h} ist. Ähnlich wie bei $[Cu_2(L^1)_2]$ **7a** ist der Komplex entlang der Koordinationsebenen gesichert, der Scherwinkel beträgt 26° . Der Grund für diese Verzerrung ist die Raumbeanspruchung der Pyridinliganden. Insgesamt erniedrigt sich dadurch die Symmetrie auf C_i .

Schlussbemerkung

Wir konnten zeigen, dass die vinylogenen Amide (H_2L^{1-3}) **6** geeignete Liganden zur Synthese cofacialer Metallocyclen sind. Diese sind, bei geeigneter Größe des Hohlraums, potentiell in der Lage kleine Donormoleküle über koordinativ ungesättigte Metallzentren endohedral zu komplexieren. Ersetzt man die starren Aryl-Spacer durch flexiblere Polyetherketten, so sollten sich Metallocyclen bilden, die aufgrund der Kombination von Donorfähigkeit der Polyetherketten und Akzeptorfähigkeit der cofacialen Metallzentren eine reiche Wirt-Gast-Chemie erwarten lassen. Hierzu sind gegenwärtig Untersuchungen im Gange.

Experimenteller Teil

Die Claisen-Kondensationen wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Als Schutzgas diente getrockneter und gereinigter Stickstoff. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet, im Stickstoffstrom destilliert und unter Schutzgas aufbewahrt. Alle verwendeten Reagenzien waren kommerziell erhältlich und wurden direkt eingesetzt (Aldrich, Fluka). Die Tetraketone **4** und die Liganden (H_2L^{1-3}) **6** wurden nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt [20, 21]. Alle Schmelzpunkte wurden in einem Kupferblock der Firma Wagner & Munz ermittelt und sind nicht korrigiert. IR-Spektren wurden an einem Bruker IFS 25 sowie einem Thermo Scientific Nicolet IR100 FT-IR Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden von verdünnten Lösungen bei etwa 23°C an einem Jeol JNM-GX-400 Spektrometer angefertigt (^1H 400.1 MHz, ^{13}C 100.5 MHz). Als interner Standard wurde TMS verwendet. Die Multiplizität der Signale wird wie folgt bezeichnet: s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett von Dubletts), t (Triplet), m (Multiplett), br (breit). Die Massen-

spektren wurden an einem Varian MAT 311 A (70 eV) (EI) bzw. Micromass ZABSpec (Cs⁺) Spektrometer mit *m*-NBA als Matrix (FAB) erhalten. Die Elementaranalysen wurden mit einem CHN-Mikroautomat der Firma Heraeus angefertigt.

1,1'-(Pyridin-2,6-diyl)dibutan-1,3-dion (4a)

Vgl. Lit. [22].

1,1'-(1,3-Phenylen)dibutan-1,3-dion (4b)

Vgl. Lit. [15, 23].

1,1'-(Naphthalin-2,7-diyl)dibutan-1,3-dion (4c)

Ausbeute: 1.24 g (42 %), gelbe Mikrokristalle; die Verbindung liegt, in CDCl₃ gelöst, als Gemisch aus Mono- und Bisenolform (5:95) vor. – F.p. 143 °C. – IR (CHBr₃): ν = 1594 (br), 1427, 1394, 1362, 1334, 1277, 1233, 1188, 844, 781, 759 cm⁻¹. – ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): diskutiert wird die Bisenolform: δ = 2.25 (s, 6 H, CH₃), 6.31 (s, 2 H, C=CH), 7.88 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H, Ar C(4,5)H), 7.96 (dd, ³*J*_{3,6/4,5} = 8.8 Hz, ⁴*J*_{3,6/1,8} = 1.7 Hz, 2 H, Ar C(3,6)H), 8.48 (s, 2 H, Ar C(1,8)H), 16.17 (s, br, 2 H, C=C–OH). – ¹³C NMR (100.5 MHz, CDCl₃): diskutiert wird die Bisenolform: δ = 25.95 (CH₃), 97.08 (C=CH), 125.16, 128.18, 129.17 (Ar C(1,3,4,5,6,8)H), 132.07, 133.00, 136.75 (Ar C(2,7,9,10)), 182.31 (C=C–OH), 194.11 (C=O). – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 296 (100) [M]⁺, 281 [M–CH₃]⁺, 253 [M–COCH₃]⁺, 239 [M–CH₂COCH₃]⁺, 211 [M–COCH₂COCH₃]⁺, 197, 155, 154, 126, 85, 69, 43 [COCH₃]. – C₁₈H₁₆O₄ (296.3): ber. C 72.96, H 5.44; gef. C 72.80, H 5.51.

H₂L¹ (6a)

Ausbeute: 2.71 g (35.5 %), beiges Pulver (CHCl₃/Kieselgel). – F.p. 174 °C. – IR (CHBr₃): ν = 3200 (N–H), 2970, 2880, 1630, 1585, 1550, 1470, 1450, 1430, 1350, 1310, 1280, 1240 cm⁻¹. – ¹H NMR (400.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 1.75 (s, 6 H, CH₃), 1.87 (m, 4 H, C(4,4')H₂), 2.72 (m, br, 4 H, C(3,3')H₂), 3.58 (t, ³*J* = 7 Hz, 4H, C(5,5')H₂), 7.75 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2 H, Ar C(3,5)H), 8.03 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, Ar C(4)H), 11.02 (s, br, 1 H, NH). – ¹³C NMR (100.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = 20.68 (C(4,4')H₂), 30.66 (CH₃), 34.22 (C(3,3')H₂), 48.01 (C(5,5')H₂), 107.57 (N–C=C), 123.87 (Ar C(3,5)), 138.25 (Ar C(4)), 157.67 (Ar C(2,6)), 172.41 (C(2,2')), 192.16, 195.93 (2× C=O). – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 381 (34) [M]⁺, 366 [M–CH₃]⁺, 339 [M–C₃H₆]⁺, 338 [M–COCH₃]⁺, 296 [338–C₃H₆]⁺, 246, 229 (100) [M–COC(C₄H₇N)–COCH₃]⁺, 215, 201, 187 [229–C₃H₆]⁺, 152 [COC(C₄H₇N)COCH₃]⁺, 110 [152–C₃H₆]⁺, 43 [C₃H₆]⁺. – C₂₁H₂₃N₃O₄ (381.4): ber. C 66.13, H 6.08, N 11.02; gef. C 66.17, H 5.96, N 10.92.

H₂L² (6b)

Ausbeute: 0.64 g (42 %), beiges Pulver (aus Methanol), die Verbindung liegt, in CDCl₃ gelöst, als Gemisch der *E/Z*-Isomere vor, wobei ein Isomer mit etwa 85 % dominiert. – F.p. 170 °C. – IR (CHBr₃): ν = 3200 (N–H), 2880, 1630, 1590, 1540, 1470, 1450, 1430, 1350, 1330, 1300, 1270, 1240 cm⁻¹. – ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): diskutiert wird das dominierende Isomer: δ = 1.91 (s, 6 H, CH₃), 2.02 (m, 4 H, C(4,4')H₂), 2.81 (m, 4 H, C(3,3')H₂), 3.69 (m, 4 H, C(5,5')H₂), 7.47 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 1 H, Ar C(5)H), 7.86 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 2 H, Ar C(4,6)H), 8.05 (s, 1 H, Ar C(2)H), 11.34 (s, br, 1 H, NH). – ¹³C NMR (100.5 MHz, CDCl₃): diskutiert wird das dominierende Isomer: δ = 21.26 (C(4,4')H₂), 30.10 (CH₃), 34.01 (C(3,3')H₂), 47.96 (C(5,5')H₂), 108.06 (N–C=C), 128.72, 128.87, 131.92 (Ar CH), 142.66 (Ar C(1,3)), 172.94 (C(2,2')), 195.96, 196.17 (2× C=O). – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 380 (64) [M]⁺, 254, 240, 228 (100) [M–COC(C₄H₇N)COCH₃]⁺, 152 [COC(C₄H₇N)COCH₃]⁺, 126, 110 [152–C₃H₆]⁺, 43 [C₃H₆]⁺. – C₂₂H₂₄N₂O₄ (380.444): ber. C 69.46, H 6.35, N 7.36; gef. C 69.37, H 6.48, N 7.07.

H₂L³ (6c)

Ausbeute: 0.24 g (37 %), gelbes Pulver (CHCl₃/Kieselgel), die Verbindung liegt, in CDCl₃ gelöst, als Gemisch der *E/Z*-Isomere vor, wobei ein Isomer mit etwa 89 % dominiert. – F.p. 242 °C. – IR (CHBr₃): ν = 3290 (N–H), 2883, 1620, 1582, 1543, 1475, 1455, 1433, 1359, 1341, 1307, 1282, 1243, 1225 cm⁻¹. – ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): diskutiert wird das dominierende Isomer: δ = 1.942 (s, 6 H, CH₃), 2.01 (m, 4 H, C(4,4')H₂), 2.81 (m, 4 H, C(3,3')H₂), 3.71 (t, ³*J* = 7 Hz, C(5,5')H₂), 7.94, 7.97 (2× d, ³*J* = 8.5 Hz, 4 H, Ar C(3,4,5,6)H), 8.27 (s, 2 H, Ar C(1,8)H), 11.33 (s, br, 2 H, NH). – ¹³C NMR (100.5 MHz, CDCl₃): diskutiert wird das dominierende Isomer: δ = 21.33 (C(4,4')H₂), 29.97 (CH₃), 33.87 (C(3,3')H₂), 47.95 (C(5,5')H₂), 108.08 (N–C=C), 127.13, 128.38, 131.06 (Ar C(1,3,4,5,6,8)), 131.83, 136.63, 140.12 (Ar C(2,7,9,10)), 172.48 (C(2,2')), 196.01, 196.58 (2× C=O). – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 429 (100) [M–2H]⁺, 401, 387 [429–COCH₃]⁺, 350, 278 [M–COC(C₄H₇N)COCH₃]⁺, 154 [C₁₀H₆CO]⁺, 152 [COC(C₄H₇N)COCH₃]⁺, 126 [C₁₀H₆]⁺, 110 [152–C₃H₆]⁺, 43 [C₃H₆]⁺. – C₂₆H₂₆N₂O₄ (430.5): ber. C 72.54, H 6.09, N 6.51; gef. C 72.38, H 6.18, N 6.09.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Komplexe [M₂(L¹⁻³)₂] (7)

Zu einer Lösung von 1 mmol Kupfer(II)-acetat Monohydrat oder Nickel(II)-acetat Tetrahydrat in 20 mL Methanol gibt man unter Rühren 1 mmol des in 20 mL warmem Methanol gelösten bisbidentaten Liganden **6**, versetzt mit 0.27 mL Triethylamin und lässt 15 min rühren. Der ent-

	7a	7d	8
Summenformel	C ₄₂ H ₄₂ Cu ₂ N ₆ O ₈	C ₄₄ H ₄₄ N ₄ Ni ₂ O ₈ + C ₄ H ₁₀ O	C ₆₂ H ₅₈ Cu ₂ N ₆ O ₈
<i>M_r</i>	885.90	874.24 + 74.12	1142.22
Kristallgröße [mm ³]	0.30 × 0.20 × 0.15	0.20 × 0.10 × 0.10	0.35 × 0.30 × 0.30
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	13.437(3)	15.3314(5)	16.949(3)
<i>b</i> [Å]	7.922(2)	16.7950(7)	17.703(4)
<i>c</i> [Å]	18.413(4)	18.1765(4)	17.866(4)
β [°]	94.27(3)	106.421(2)	90
<i>V</i> [Å ³]	1954.7(7)	4489.4(3)	5361(2)
<i>Z</i>	2	4	4
<i>D_{ber}</i> [g cm ^{−3}]	1.51	1.40	1.42
μ(MoK _α) [mm ^{−1}]	1.2	0.9	0.9
<i>F</i> (000) [e]	916	1992	2376
<i>hkl</i> -Bereich	0 ≤ <i>h</i> ≤ +15 0 ≤ <i>k</i> ≤ +9 −21 ≤ <i>l</i> ≤ +21	−19 ≤ <i>h</i> ≤ +19 −21 ≤ <i>k</i> ≤ +19 −23 ≤ <i>l</i> ≤ +23	0 ≤ <i>h</i> ≤ +20 0 ≤ <i>k</i> ≤ +21 −21 ≤ <i>l</i> ≤ 0
Gemessene Reflexe	3108	17546	4690
Unabh. Reflexe	3047	10247	4690
<i>R_{int}</i>	–	0.0368	–
Verfeinerte Param.	262	568	344
<i>R</i> (<i>F</i>)/ <i>wR</i> (<i>F</i> ²) (alle Reflexe)	0.0651 / 0.1959	0.0618 / 0.1847	0.0737 / 0.2335
GoF (<i>F</i> ²)	1.012	1.003	1.009
Δρ _{fin} (max / min) [e Å ^{−3}]	0.59 / −0.47	0.97 / −0.69	0.77 / −0.62

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten für [Cu₂(L¹)₂] **7a**, [Ni₂(L²)₂] **7d** und [Cu₂(L³)₂-(Py)₂] **8**.

standene Niederschlag wird abtrennt, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

[Cu₂(L¹)₂] (**7a**)

Ausbeute: 413 mg (93 %), olivgrünes, mikrokristallines Pulver. – F.p. 272 °C (Zers.); grüne Einkristalle von **7a** durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in Chloroform. – IR (CHBr₃): ν = 3087, 2971, 2944, 2922, 1651, 1630, 1580, 1563 1475, 1447, 1426, 1403, 1359, 1332, 1264 cm^{−1}. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 886 (1) [M]⁺, 881 [H₂L]⁺, 366, 296, 229 [HL–COC(C₄H₇N)COCH₃]⁺, 152 [COC(C₄H₇N)COCH₃]⁺, 110 [152–C₃H₆], 44 (100). – C₄₂H₄₂N₆O₈Cu₂ (885.9): ber. C 56.94, H 4.78, N 9.49; gef. C 56.71, H 4.89, N 9.27.

[Ni₂(L¹)₂] (**7b**)

Ausbeute: 268 mg (61 %), braunes mikrokristallines Pulver. – F.p. > 250 °C (Zers.). – IR (CHBr₃): ν = 3087, 2970, 2942, 2920, 2880, 1650, 1631, 1562, 1475, 1451, 1427, 1404, 1362, 1335, 1293, 1268, 1238, 1221 cm^{−1}. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 874 (15) [M]⁺, 831 [M–COCH₃]⁺, 438 [NiL]⁺, 229 [HL–COC(C₄H₇N)COCH₃]⁺, 152 [COC(C₄H₇N)COCH₃]⁺, 110 (100) [152–C₃H₆]. – C₄₂H₄₂N₆O₈Ni₂ (876.214): ber. C 57.57, H 4.83, N 9.59; gef. C 56.37, H 4.73, N 9.07.

[Cu₂(L²)₂] (**7c**)

Ausbeute: 410 mg (93 %), olivgrünes, mikrokristallines Pulver. – F.p. 241 °C (Zers.). – IR (CHBr₃): ν = 3097,

2972, 2871, 1634, 1564, 1524 cm^{−1}. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 884 (6) [M]⁺, 842 [M–C₃H₆]⁺, 505 [Cu₂L]⁺, 443 [CuL+H]⁺, 380 [L]⁺, 254, 228 [L–COC(C₄H₇N)COCH₃]⁺, 152 [COC(C₄H₇N)COCH₃]⁺, 110 (100) [152–C₃H₆]⁺. – C₄₄H₄₄N₄O₈Cu₂ (883.9): ber. C 59.79, H 5.02, N 6.34; gef. C 59.92, H 4.92, N 6.63.

[Ni₂(L²)₂] (**7d**)

Ausbeute: 282 mg (65 %), hellbraunes, mikrokristallines Pulver. – F.p. 285 °C (Zers.); braune Einkristalle von **7d** × C₄H₁₀O durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in Chloroform. – IR (CHBr₃): ν = 2973, 2873, 1636, 1566 cm^{−1}. – MS (FAB, mNBA): *m/z* (%) = 873 (17) [M]⁺, 439 [NiL+2H]⁺, 381 [L+2H]⁺. – C₄₄H₄₄N₄O₈Ni₂ (874.2): ber. C 60.45, H 5.07, N 6.41; gef. C 60.20, H 5.20, N 6.23.

[Cu₂(L³)₂] (**7e**)

Ansatz: (0.2 mmol). Ausbeute: 90 mg (91 %), olivgrünes, mikrokristallines Pulver. – F.p. 285 °C (Zers.). – IR (CHBr₃): ν = 2871, 1638, 1624, 1570 cm^{−1}. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 986 (7) [M+H]⁺, 429 [L]⁺, 44 (100). – C₅₂H₄₈N₄O₈Cu₂ (984.1): ber. C 63.47, H 4.92, N 5.69; gef. C 63.58, H 4.87, N 5.50.

[Ni₂(L³)₂] (**7f**)

Ansatz: (0.2 mmol). Ausbeute: 75 mg (77 %), braunes, mikrokristallines Pulver. – F.p. 335–337 °C (Zers.). – IR

(ATR): $\nu = 2964, 2929, 2880, 1641, 1626, 1567, 1477, 1452, 1432, 1400 \text{ cm}^{-1}$. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 972 (29) $[M]^+$, 487 $[\text{NiL}]^+$, 429 $[\text{L}]^+$, 44 (100). – $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_8\text{Ni}_2$ (974.4): ber. C 64.10, H 4.97, N 5.75; gef. C 63.70, H 5.12, N 5.47.

$[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2(\text{Py})_2]$ (**8**)

98 mg (0.10 mmol) $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2]$ **7e** werden in 5 mL Pyridin gelöst. Man filtriert vom Ungelösten ab und überschichtet mit 25 mL Diethylether. Ausbeute: 110 mg (96 %), blaugrüne Kristalle, nicht unzersetzt schmelzbar. – IR (ATR): $\nu = 2960, 2923, 2853, 1638, 1623, 1564, 1478, 1427, 1409 \text{ cm}^{-1}$. – MS (FAB, mNBA): m/z (%) = 1145 (0.14) $[\text{M}+2\text{H}]^+$, 1066 $[\text{M}+2\text{H}-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^+$, 555 $[\text{Cu}_2\text{L}]^+$, 161 (100). – $\text{C}_{62}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{O}_8\text{Cu}_2$ (1142.3): ber. C 65.19, H 5.12, N 7.36; gef. C 67.23, H 5.27, N 7.64 [24].

Röntgenstrukturanalysen

Die Details der kristallographischen Daten, Datensammlung und Verfeinerung stehen in Tabelle 1. $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$ **7a**, $[\text{Ni}_2(\text{L}^2)_2]$ **7d** und $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2(\text{Py})_2]$ **8**: Die Intensitäten

wurden auf einem Nonius CAD-MACH3 Diffraktometer (**7a**, **8**) und Nonius KappaCCD Flächenzähler (**7d**) mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator) gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELX-86, (**7a**, **8**) und SHELXS-97 (**7d**) [25]) und nach dem Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 verfeinert [26]. Alle Nicht-Wasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell ohne Verfeinerung mit festem isotropen U eingefügt. – Mit (*E/Z*)-2,2'-Di(pyrrolidin-2-yliden)-1,1'-(pyridin-2,6-diyl)dipentan-1,3-dion (H_2L^4) **9** konnte ein zu $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$ **7a** isostruktureller ethylsubstituierter Komplex $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2]$ **10** erhalten werden.

CCDC 755304 (**7a**), CCDC 759423 (**7d**), CCDC 755305 (**8**), und CCDC 759504 (**10**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (BA 809/2-1) für die finanzielle Unterstützung.

- [1] A. W. Maverick, F. E. Klavetter, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4129–4130.
- [2] A. W. Maverick, S. C. Buckingham, Q. Yao, J. R. Bradbury, G. G. Stanley, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7430–7431.
- [3] G. Aromí, P. Gamez, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 252, 964–989.
- [4] S. Yamashita, M. Nihei, H. Oshio, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 808–809.
- [5] R. W. Saalfrank, C. Spitzlei, A. Scheurer, H. Maid, F. W. Heinemann, F. Hampel, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1472–1481; R. W. Saalfrank, H. Maid, A. Scheurer, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8924–8956; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8794–8824.
- [6] A. W. Maverick, D. P. Martone, J. R. Bradbury, J. E. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1549–1556; C. Pariya, C. R. Sparrow, C.-K. Back, G. Sandí, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6421–6424; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6305–6308.
- [7] J. R. Bradbury, J. L. Hampton, D. P. Martone, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2392–2399.
- [8] Y.-B. Dong, Q. Zhang, L.-L. Liu, J.-P. Ma, B. Tang, R.-Q. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1514–1515.
- [9] A. W. Maverick, R. K. Laxman, M. A. Hawkins, D. P. Martone, F. R. Fronczek, *Dalton Trans.* **2005**, 200–206.
- [10] R. D. Sommer, A. L. Rheingold, A. J. Goshe, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3940–3952.
- [11] A. W. Maverick, M. L. Ivie, J. H. Waggenspack, F. R. Fronczek, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2403–2409; A. W. Maverick, Billodeaux, M. L. Ivie, F. R. Fronczek, E. F. Maverick, *J. Incl. Macrocycl. Chem.* **2001**, 39, 19–26; S. Dutta, P. Biswas, S. K. Dutt, K. Nag, *New J. Chem.* **2009**, 33, 847–852.
- [12] R. W. Saalfrank, O. Struck, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 837–840; R. W. Saalfrank, O. Struck, K. Peters, H. G. von Schnering, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 222, 5–11; Siehe auch: R. W. Saalfrank, O. Struck, D. Danion, J. Hassa, L. Toupet, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1432–1436.
- [13] Bereits bei ethylsubstituierten Tetraketonen gelingt die Kondensation mit dem Iminoether **5** nur schlecht (Ausbeute < 30 %). Bei *n*-propyl-, *iso*-propyl, bzw. *tert*-butylsubstituierten Tetraketonen unterbleibt die Reaktion völlig.
- [14] V. A. Grillo, E. J. Seddon, C. M. Grant, G. Aromí, J. C. Bollinger, K. Folting, G. Christou, *Chem. Commun.* **1997**, 1561–1562; R. W. Saalfrank, V. Seitz, D. L. Caulder, K. N. Raymond, M. Teichert, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1313–1317.
- [15] J. K. Clegg, L. F. Lindoy, J. C. McMurtrie, D. Schilter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, 857–864.
- [16] J. K. Clegg, K. Gloe, M. J. Hayter, O. Kataeva, L. F. Lindoy, B. Moubaraki, J. C. McMurtrie, K. S. Murray, D. Schilter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2006**, 3144–3121; J. K. Clegg, D. J. Bray, K. Gloe, K. Gloe, M. J. Hayter, K. A. Jolliffe, G. A. Lawrance, G. V. Meehan, J. C. McMurtrie, L. F. Lindoy, M. Wenzel, *J. Chem.*

- Soc., Dalton Trans.* **2007**, 1719–1730; R. W. Saalfrank, A. Scheurer, R. Puchta, F. Hampel, H. Maid, F. W. Heinemann, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 269–272; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 265–268.
- [17] R. W. Saalfrank, U. Reimann, A. Scheurer, F. Hampel, C. Goebel, R. Herbst-Irmer, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 365–370.
- [18] Das Reaktionsschema zeigt exemplarisch die Bildung des *syn-trans*-Isomers der Komplexe **7**.
- [19] Die Pyridinliganden in $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2(\text{Py})_2]$ **8** sind fehlgeordnet und wurden mit einer Besetzung von 60:40 verfeinert.
- [20] J. T. Adams, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1220–1222; R. Levine, J. A. Conroy, J. T. Adams, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1510–1512.
- [21] E. Bertle, H. Boos, J. D. Dunitz, F. Elsinger, A. Eschenmoser, I. Fehlner, H. P. Gribi, H. Gschwend, E. F. Meyer, M. Pesaro, R. Scheffold, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 393–399; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 490–496; Y. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Löliger, R. Keese, K. Müller, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 301–306; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 343–348; H. Fritschi, U. Leutenegger, K. Siegmann, A. Pfaltz, W. Keller, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1541–1552; R. W. Saalfrank, H. Maid, F. Hampel, K. Peters, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1859–1867.
- [22] R. W. Saalfrank, N. Löw, S. Trummer, G. M. Sheldrick, M. Teichert, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 559–563; D. E. Fenton, J. R. Tate, U. Casellato, S. Tamburini, P. A. Vigato, M. Vidali, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *83*, 23–31.
- [23] D. E. Fenton, C. M. Regan, U. Casellato, P. A. Vigato, M. Vidali, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *58*, 83–88; J. K. Clegg, L. F. Lindoy, J. C. McMurtrie, D. Schilter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, *5*, 857–864.
- [24] Aufgrund der zusätzlichen Pyridinliganden weichen die erhaltenen Analysenwerte von den berechneten ab.
- [25] G. M. Sheldrick, SHELX-86, Program for Crystal Structure Determination; SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Deutschland) **1986/1997**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467–473.
- [26] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Deutschland) **1993**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.