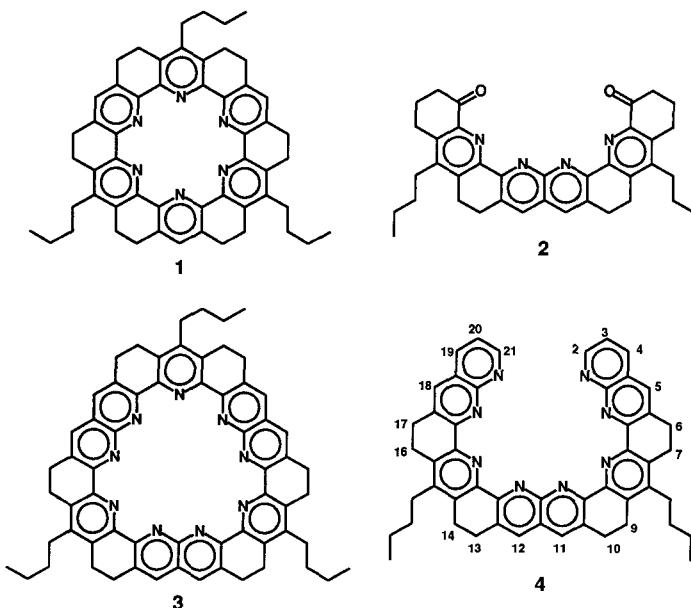


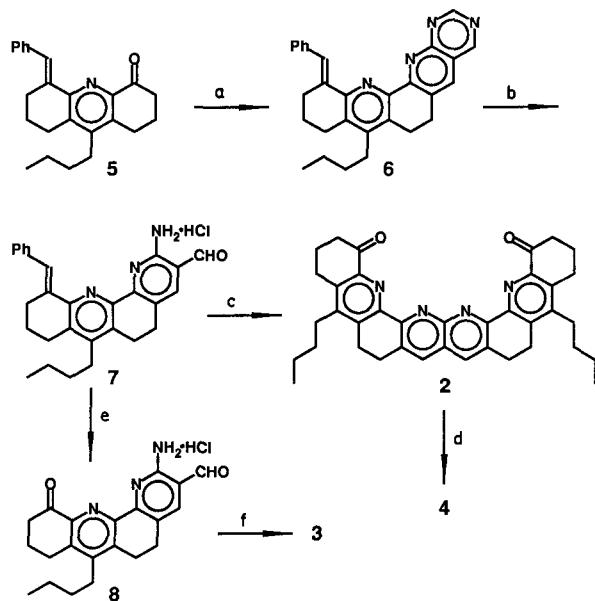
Torandsynthese durch Trimerisierung – neue Rezeptoren für Guanidinium **

Von Thomas W. Bell* und Jia Liu

Toroidale Komplexbildner, die einen außergewöhnlich starren, aber noch zugänglichen Hohlraum haben, können ausschließlich aus kleineren, zu einem Makrocyclus kondensierten Ringen zusammengesetzt sein^[1, 2]. Die ersten Beispiele solcher Wirtsmoleküle, Toranden genannt, sind **1**^[2] und die Stammverbindung Dodecahydrohexaazakenulen^[1]. Die Präorganisation der sechs Pyridindipole durch das hexagonale Gerüst in **1** führt dazu, daß dessen Komplexe mit Alkalimetall-Kationen außergewöhnlich stabil sind^[2]. Die Erweiterung dieses Bauprinzips auf ein halbgeöffnetes Molekül^[3] liefert den Rezeptor **2**^[4], der trotz allgemein schwächerer Wechselwirkungen zwischen neutralen Wirten und Gästen eine feste Bindung mit einem ungeladenen organischen Molekül (Harnstoff) eingeht. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Synthesen des größeren Torands **3** und seines nicht-makrocyclischen Analogons **4** sowie die Bildung von 1:1-Komplexen zwischen den neuen Wirtsmolekülen und Guanidiniumchlorid.



Die 1,8-Naphthyridin-Einheiten der beiden neuen Rezeptoren wurden durch Friedländer-Synthese heteroaromatischer *o*-Aminoaldehyde mit anellierten Cyclohexanonen dargestellt (Schema 1). Als gemeinsame Ausgangsverbindung für die Synthese von **1–4** wurde das Benzylidenketon **5** in fünf Stufen aus Cyclohexanon und Pentanal nach bekannten Methoden synthetisiert^[2, 5] (23 % Gesamtausbeute). Kondensation von **5** mit 4-Aminopyrimidin-5-carboxyaldehyd ergab **6**, das nach saurer Hydrolyse den Aminoaldehyd **7** lieferte. Die Umsetzung von **7** mit **5** und die nachfolgende Ozonolyse zum Diketon **2** wurden bereits früher beschrieben^[4]. Der Harnstoffrezeptor **2** wurde in einem Schritt durch alkalische Kondensation mit 2-Aminonicotinaldehyd in den neuen Guanidiniumrezeptor **4** übergeführt.



Schema 1. a: 4-Aminopyrimidin-5-carboxyaldehyd, KOH, MeOH, Rückfluß (93 %). b: 2 n HCl, Rückfluß (97 %). c: 1. **5**, KOH, MeOH, Rückfluß (97 %); 2. O₃, MeOH, CH₂Cl₂, -78 °C; 3. Me₂S (100 % über beide Stufen); d: Kristallisation aus CH₂Cl₂, iPrOH (71 %). e: 1. O₃, MeOH, CH₂Cl₂, -78 °C; 2. Me₂S (100 % über beide Stufen); f: 1. CsOH, EtOH; 2. H₂O, Rückfluß (28 %).

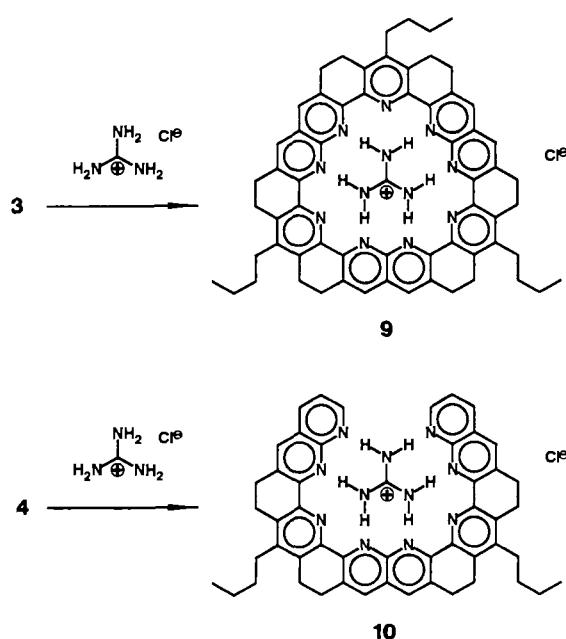
Der Schlüssel zu unserer neuen Torandsynthese liegt in der Entdeckung, daß die *o*-Aminoaldehydeinheit in **7** bei der ozonolytischen Spaltung der Benzylidengruppe nicht angegriffen wird. Die Ozonolyse von **7** in Form des Hydrochlorids lieferte quantitativ den rohen Ketoaminoaldehyd **8**. Dagegen führte die Ozonolyse von **7** in Form freier Base nicht zu isolierbaren Mengen an **8** in Form freier Base. Die Zwischenstufe **8** enthält sowohl die Keto- als auch die *o*-Aminoaldehydgruppen, die für die Bildung von **3** durch Cyclotrimerisierung erforderlich sind. Umsetzung von **8** mit 1.1 Äquivalenten Cäsiumhydroxid in Ethanol lieferte den neuen Torand **3** in 38–49 % Ausbeute (¹H-NMR-Analyse des Rohproduktes mit *p*-Dimethoxybenzol als internem Standard). **3** wurde aus dem Produktgemisch als Niederschlag mit 1.1–1.5 Äquivalenten Cäsium pro Wirtsmolekül isoliert. Die Komplexierung von Cäsium wurde durch ein Signal mit *m/z* 1072 im FAB(Fast Atom Bombardment)-Massenspektrum nachgewiesen, das von 3·Cs⁺ herrührte. Anders als **1**, das eine sehr hohe Affinität gegenüber Alkalimetall-Kationen hat, konnte der Torand **3** durch einfaches Erhitzen des Metallkomplexes in siedendem Wasser freigesetzt werden. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **3** sind mit der im zeitlichen Mittel erwarteten Symmetrie (*D*_{3h}) in Einklang; ferner liefert der protonierte Makrocyclus einen Basispeak mit *m/z* 940 im FAB-Massenspektrum.

Der Torand **3** ist das größte bisher bekannte Cycloarendervat^[6]. Sollte die einfache Synthese dieses komplexen Produkts als Beispiel einer „strukturgerechten Synthese“ betrachtet werden^[7], ist sie ein Beispiel für den „Cäsiumeffekt“ bei Makrocyclisierungen^[8], oder belegt sie ganz einfach den „Templateffekt“^[9]? Um diese Fragen zu klären, führten wir die Cyclokondensation von **8** in Gegenwart von Kaliumhydroxid durch und erhielten **3** in maximal 23 % Ausbeute gemäß NMR-Spektroskopie. Sowohl mit CsOH als auch mit KOH wurden die höchsten Ausbeuten an **3** bei Verwendungen von 1.1 Äquivalenten Base erhalten, der Zusatz von weniger oder mehr Base senkte die Ausbeuten drastisch. Während die Trimerisierung der Zwischenstufe **8** aufgrund der idealen Geometrie des Produkts vorprogrammiert

[*] Prof. T. W. Bell, J. Liu
Department of Chemistry, State University of New York
Stony Brook, New York 11794-3400 (USA)
[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (PHS Grant GM 32937) gefördert.

scheint, erhöht doch das Cäsium-Ion eindeutig den Anteil an **3** gegenüber den Nebenprodukten (möglicherweise acyclische Oligomere höherer Masse). Obwohl der Hohlraum in **3** für Cs^+ ziemlich groß ist, legen Studien an Molekülmodellen nahe, daß dieses Kation wahrscheinlich als Templat dient, indem es einen Komplex mit der trimeren, helicalen Zwischenstufe bildet und damit den Abstand zwischen den reaktiven Zentren verringert^[10].

Ferner ist aufgrund von Molekülmodellstudien zu erwarten, daß **3** und **4** Guanidiniumsalze unter Bildung der 1:1-Komplexe **9** bzw. **10** binden (Schema 2). Ergebnisse aus Be-



Schema 2.

rechnungen (Macromodel) legen nahe, daß die Konformationen niedrigster Energie im Torand **3** fast planar, in **4** jedoch helical (Abstand zwischen den terminalen Stickstoffatomen annähernd 7.3 Å) sind. Guanidinium sollte daher unter Bildung von sechs nahezu idealen Wasserstoffbrückenbindungen mit nur geringer Konformationsänderung des Wirtsmoleküls an **3** gebunden werden, während **4** im Komplex **10** planarisiert vorliegen muß.

Wird festes Guanidiniumchlorid in CD_2Cl_2 -Lösungen von **3** oder **4** eingebracht, bilden sich **9** bzw. **10**, wie die $^1\text{H-NMR}$ -NH-Signale des Guanidiniums bei $\delta = 10.4\text{--}10.9$ zeigen. Die Stöchiometrie der beiden Komplexe wurde sowohl durch Mikroanalyse als auch durch FAB-Massenspektren, die Molekülpeaks der Ionen $3 \cdot \text{CH}_6\text{N}_3^+$ bzw. $4 \cdot \text{CH}_6\text{N}_3^+$ zeigen, gesichert. Die UV-Spektren des Torands **3** und seines Guanidiniumkomplexes **9** sind nahezu identisch, während die Absorptionsmaxima im Spektrum von **10** gegenüber denen von **4** größer und zu höheren Wellenlängen verschoben sind (Abb. 1). Dieses Ergebnis ist mit der zunehmenden Konjugation in Einklang, die aufgrund der sterischen Anpassung des helicalen Rezeptors **4** an das Guanidiniumsalz zu erwarten ist.

Fazit: Die erfolgreiche Synthese eines geometrisch idealen Makrocyclus durch Trimerisierung legt nahe, Oligomerisierungen für die Darstellung komplexer synthetischer Produkte^[11] und auf dem Papier entworfener Verbindungen^[17] allgemeiner anzuwenden. Die hervorragende Präorganisation von Wasserstoffbrückenbindungsstellen in **3** sollte eine molekulare Erkennung von Guanidiniumsalzen bewirken. Im

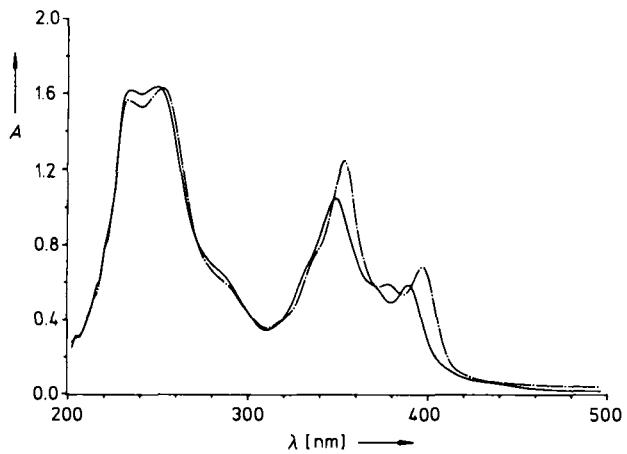


Abb. 1. UV/VIS-Spektren des Rezeptors **4** in CH_2Cl_2 ($1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$) vor (durchgezogene Linie) und nach Zugabe von Guanidiniumchlorid (gestrichelte Linie). $A =$ Absorption (willkürliche Einheiten).

Gegensatz dazu eröffnet die Umwandlung optischer Signale bei der Komplexierung des flexiblen Analogons **4** einen Weg zur Entwicklung selektiver chemischer Sensoren^[12].

Experimentelles

8: In eine orangegelbe Lösung von 0.92 g (2 mmol) **7** in 110 mL CH_2Cl_2 und 40 mL Methanol wurde bei -78°C so lange Ozon eingeleitet, bis die Farbe in helles Gelbgrün umgeschlagen war. Anschließend wurde 5 min Stickstoff durch die Lösung geleitet, danach 1 mL Dimethylsulfid zugefügt und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer entfernt, und der Rückstand wurde mit 100 mL Ether gewaschen und getrocknet. Man erhielt 0.78 g (100%) rohes **8**, das ohne weitere Reinigung zu **3** umgesetzt wurde. Waschen mit CHCl_3 lieferte analytisch reines Material, $\text{Fp} = 160^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 9.98$ (s, 1H; CHO), 8.73 (bs, 2H; NH_2), 8.66 (s, 1H; ArH), 3.11 (m, 4H; $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$), 3.00 (m, 2H; CH_2CO), 2.76 (m, 4H; ArCH_2nPr , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.14 (m, 2H; $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.45 (m, 4H; $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.95 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, 3H; CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 195.7, 191.8, 152.5, 151.0, 150.7, 146.1, 144.0, 143.0, 142.1, 137.7, 121.8, 117.5, 30.2, 27.9, 25.8, 23.3, 23.0, 22.6, 22.5, 21.6, 13.8$. IR(KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3424, 3365 (\text{NH}), 1706 (\text{C}=\text{O})$.

3: Ein Gemisch aus 0.35 g (1 mmol) **8**, 0.2 mL einer wäßrigen Lösung CsOH (1.1 mmol) und 150 mL Ethanol wurde bei Raumtemperatur unter Stickstoff 30 min gerührt. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer entfernt, und der Rückstand wurde in 5 mL CHCl_3 aufgenommen. Nach dem Abkühlen auf 0°C wurde das Reaktionsgemisch filtriert. Der Niederschlag wurde aus 95proz. Ethanol umkristallisiert und anschließend in 25 mL Wasser 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch filtriert. Man erhielt 89 mg (3 g) als gelben Feststoff; $\text{Fp} = 310^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 8.08$ (s, 6H; NaphH), 3.20 (m, 12H; $\text{NaphCH}_2\text{CH}_2\text{Py}$), 3.13 (m, 12H; $\text{NaphCH}_2\text{CH}_2\text{Py}$), 2.84 (m, 6H; PyCH_2nPr), 1.55 (m, 12H; $\text{PyCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.01 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, 9H; CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 156.0, 150.6, 147.1, 135.8, 134.4, 134.3, 133.6, 123.0, 31.9, 28.9, 28.6, 24.8, 23.4, 14.0$. UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\varepsilon) = 226$ (63 000), 254 (130 000), 290s (40 000), 370 (100 000). FABMS (Xe^+ , 6–8 kV): m/z 940 ($M^+ + 1$, 100%). Korrekte C, H, N-Elementaranalyse.

4: Eine Lösung aus 0.59 g (1.0 mmol) **2** und 0.3 g (2.5 mmol) 2-Aminonicotinaldehyd^[13] in 25 mL Ethanol wurde unter Rückfluß erhitzt und mit 0.01 mL einer 15proz. methanolischen KOH-Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h unter Stickstoff und Rückfluß gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das durch Vakuumfiltration erhaltenen Rohprodukt wurde in 60 mL CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung zur Entfernung unlöslicher Verunreinigungen filtriert. Nach Zugabe von 20 mL Ethanol zum Filtrat kristallisierte das Produkt durch langsames Verdampfen der Lösungsmittel bei Raumtemperatur aus. Filtrieren ergab 0.53 g (70%) analytisch reines **4** als gelben Feststoff, $\text{Fp} = 220\text{--}240^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 8.94$ (m, 4H; H-2, 5, 18, 21), 8.77 (d, $^3J = 8 \text{ Hz}$, 2H; H-4, 19), 8.70 (s, 2H; H-11, 12), 7.89 (dd, $^3J = 4.8 \text{ Hz}$, 2H; H-3, 20), 3.49 (m, 16H; CH_2 -6, 7, 9, 10, 13, 14, 16, 17), 3.11 (m, 4H; CH_2nPr), 1.67 (m, 8H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.09 (t, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 6H; CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 156.3, 155.8, 153.2, 151.6, 150.6, 146.7, 143.9, 142.5, 141.1, 140.8, 140.5, 139.2, 138.9, 136.2, 135.2, 126.7, 126.1, 126.0, 31.9, 30.0, 27.4, 26.9, 24.7, 24.3, 24.1, 14.2$. UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\varepsilon) = 390$ (32 000), 349 (50 000). FABMS: m/z 757 ($M^+ + 1$, 100%).

Eingegangen am 17. April 1990 [Z 3917]

- [1] J. E. B. Ransohoff, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 6179.
 [2] T. W. Bell, A. Firestone, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8109; T. W. Bell, A. Firestone, L.-Y. Hu, F. Guzzo, *J. Inclusion Phenom.* 5 (1987) 149; T. W. Bell, A. Firestone, R. Ludwig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1902.
 [3] J. Rebek, Jr., *Top. Curr. Chem.* 149 (1988) 189; *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 1517; *J. Heterocycl. Chem.* 27 (1990) 111.
 [4] T. W. Bell, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3673.
 [5] T. W. Bell, A. Firestone, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 764; T. W. Bell, Y.-M. Cho, A. Firestone, K. Healy, J. Liu, R. Ludwig, S. Rothenberger, *Org. Synth.* 69 (1990), im Druck.
 [6] Ein Cycloare ist eine polycyclische, aromatische Verbindung, die sich aus angular und linear kondensierten Benzolringen so zusammensetzt, daß eine oder mehrere C-H-Bindungen in die zentrale Höhlung weisen; vgl. H. A. Staab, F. Diederich, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3487; H. A. Staab, F. Diederich, C. Krieger, D. Schweitzer, *ibid.* 116 (1983) 3504; H. A. Staab, F. Diederich, V. Caplar, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 2262; D. J. H. Funhoff, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 98 (1986) 757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 742.
 [7] F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Adv. Mater.* 101 (1989) 1129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* 28 (1989) 1103; *Adv. Mater.* 1989, 275; P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1258; P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, G. S. D'Alcontres, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1261.
 [8] W. H. Kruizinga, R. M. Kellogg, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5183, zit. Lit.
 [9] T. J. Meade, D. H. Busch, *Prog. Inorg. Chem.* 33 (1985) 59; T. J. McMurray, K. N. Raymond, P. H. Smith, *Science (Washington D. C.)* 244 (1989) 938.
 [10] Es wird angenommen, daß die Zwischenstufe der Makrocyclisierung wie 4 bei minimaler Energie eine helicale Konformation einnimmt, die aus der entgegengesetzten Verdrillung jeder 2,2-Bipyridylbindung um 15–20° resultiert. Die Bindung von Cs^+ würde Konformationen stabilisieren, in denen die heterocyclischen Dipole konvergieren. Dieser Effekt kann trotz der Differenz zwischen dem Radius des Hohlraumes in 3 (2.3–2.5 Å) und dem des Cäsium-Ions (1.7–1.9 Å, R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* A32 (1976) 751) signifikant sein.
 [11] J. F. Stoddart, *Nature (London)* 334 (1988) 10.
 [12] T. E. Edmonds (Hrsg.): *Chemical Sensors*, Chapman & Hall, New York 1988; R. W. Murray, R. E. Derry, W. R. Heineman, J. Janata, W. R. Seitz (Hrsg.): *Chemical Sensors and Microinstrumentation*, American Chemical Society, Washington 1989.
 [13] T. G. Majewicz, P. Caluwe, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 720.

Korrelationen zwischen Magnetismus und Struktur in zweikernigen $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexen mit EPR-Signalen von ganzzahligem Spin **

Von Theodore R. Holman, Kevin A. Andersen, Oren P. Anderson, Michael P. Hendrich, Carlos Juarez-Garcia, Eckard Münck und Lawrence Que, Jr. *

Die Beziehung zwischen Struktur und Magnetismus in gekoppelten zweikernigen Übergangsmetall-Komplexen hat wegen deren physikalischen Eigenschaften^[1] und Bedeutung in biologischen Systemen^[1, 2] großes Interesse bei Anorganikern und Bioanorganikern auf sich gezogen. Der Magnetismus dieser Systeme hängt von der elektronischen Konfiguration der einzelnen Metallzentren ab, welche auch ihre

[*] Prof. L. Que, Jr., T. R. Holman
Department of Chemistry, University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455 (USA)

Prof. E. Münck, M. P. Hendrich, C. Juarez-Garcia
Gray Freshwater Biological Institute, University of Minnesota
Navarre, MN 55392 (USA)

Prof. O. P. Anderson, K. A. Andersen
Department of Chemistry, Colorado State University
Ft. Collins, CO 80523 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM-38767 (L. Q.) und GM-22701 (E. M.)) gefördert, speziell auch durch ein Promotionsstipendium (T. R. H.) und ein Postdoktoranden-Stipendium (M. P. H.).

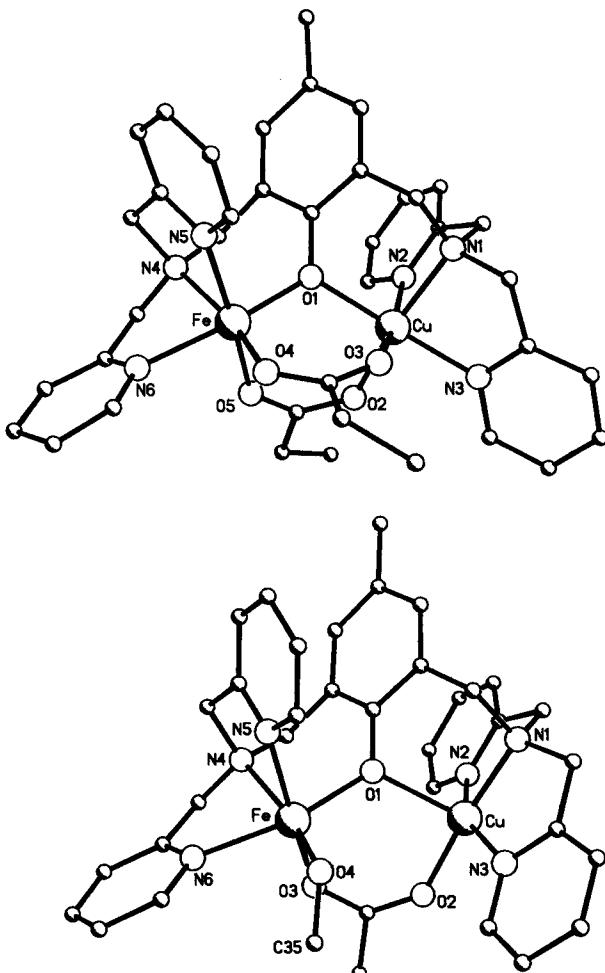
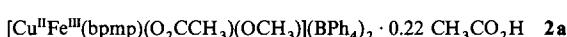


Abb. 1. Oben: Struktur des Kations des Zweikernkomplexes **1a** im Kristall. Die Atome sind als Kugeln mit willkürlichen Radius dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: $\text{Fe} \cdots \text{Cu}$ 3.401(4), $\text{Fe}-\text{O}1$ 1.93(1), $\text{Fe}-\text{O}4$ 1.90(2), $\text{Fe}-\text{O}5$ 2.11(1), $\text{Fe}-\text{N}4$ 2.15(1), $\text{Fe}-\text{N}5$ 2.15(2), $\text{Fe}-\text{N}6$ 2.12(2), $\text{Cu}-\text{O}1$ 2.01(1), $\text{Cu}-\text{O}2$ 1.94(1), $\text{Cu}-\text{O}3$ 2.31(2), $\text{Cu}-\text{N}1$ 2.09(1), $\text{Cu}-\text{N}2$ 2.19(1), $\text{Cu}-\text{N}3$ 2.03(1); $\text{Fe}-\text{O}1-\text{Cu}$ 119.3(5). Unten: Struktur des Kations des Zweikernkomplexes **2a** im Kristall. Die Atome sind als Kugeln mit willkürlichen Radius dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: $\text{Fe} \cdots \text{Cs}$ 3.641(1), $\text{Fe}-\text{O}1$ 1.975(4), $\text{Fe}-\text{O}3$ 2.016(4), $\text{Fe}-\text{O}4$ 1.849(4), $\text{Fe}-\text{N}4$ 2.255(5), $\text{Fe}-\text{N}5$ 2.132(4), $\text{Fe}-\text{N}6$ 2.175(5), $\text{Cu}-\text{O}1$ 2.176(4), $\text{Cu}-\text{O}2$ 1.945(4), $\text{Cu}-\text{N}1$ 2.034(5), $\text{Cu}-\text{N}2$ 2.006(4), $\text{Cu}-\text{N}3$ 1.975(5); $\text{Fe}-\text{O}1-\text{Cu}$ 122.5(2).

spektroskopischen Eigenschaften beeinflußt. Kürzlich haben wir eine systematische Methode zur Synthese von Hetero-Zweikernkomplexen mit dem zweifach koordinierenden Liganden 2,6-Bis(bis-2-pyridylmethylaminomethyl)-4-methylphenol (Hbpm) ^[3] entwickelt und eine Serie von neuen $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Verbindungen hergestellt ^[4, 5]. Hier berichten wir über die Strukturen von **1a** und **2a**, zwei $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexen ^[6] mit dem bpmp[⊖]-Liganden, welche EPR-Signale mit ganzzahligem Spin entsprechend ihrer auffallend unterschiedlichen Magnetooptik zeigen ^[7].



Die Röntgenstrukturanalysen von **1a**^[8, 9] und **2a**^[9, 10] ergeben folgendes Ergebnis: In **1a** ist das Kation ein diskreter $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zweikernkomplex (Abb. 1 oben), in dem die beiden Metallatome durch das Phenolat-Sauerstoffatom des bpmp[⊖]-Liganden und durch zwei Propionato-Liganden miteinander verknüpft sind. Der Abstand zwischen dem Fe^{II} - und dem Cu^{II} -Atom beträgt, ähnlich wie bei analogen