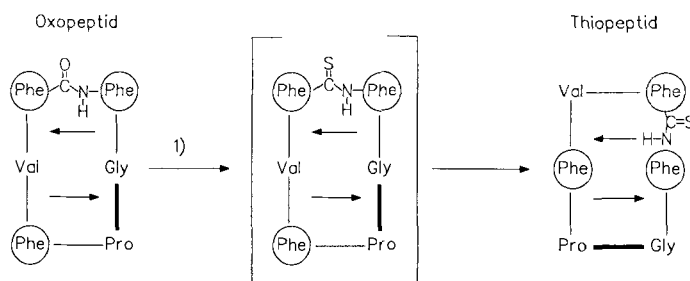


Im Thiopeptid<sup>[6]</sup> ist das Muster der Wasserstoffbrücken gegenüber dem im Oxopeptid um eine Position in der Peptidsequenz „weitergeschoben“. Der stärker dirigierende Einfluß der Thiocarbonyl-Gruppe zwingt Prolin in die Position  $i + 2$  einer  $\beta$ II'-Schleife (*trans*-Isomer) oder einer  $\beta$ VIa-Schleife<sup>[11]</sup> (*cis*-Isomer; siehe Schema 1). Bei beiden Isomeren treten Wasserstoffbrücken zwischen  $\text{Phe}^3\text{NH}$  und  $\text{Phe}^6\text{C}=\text{O}$  und zwischen  $\text{Phe}^6\text{NH}$  und  $\text{Phe}^3\text{C}=\text{O}$  auf; letztere ist durch die veränderten Donor-Eigenschaften des  $\text{Phe}^6\text{NH}$ -Protons in Nachbarschaft zum Thiocarbonyl-Fragment begründet. Sterische Gründe spielen bei der Umorientierung der Schleifenstruktur für eine  $\beta$ I-Schleife keine entscheidende Rolle. Beide Isomere des Thiopeptids haben sich in MD-Stimulationen und experimentellen Relaxationsstudien als sehr flexibel erwiesen<sup>[6]</sup>.



Schema 1. Verschiebung des Wasserstoffbrückenmusters bei selektiver Thionierung eines cyclischen Hexapeptids. Die verstärkt gezeichneten Bindungen zwischen  $\text{Gly}^1$  und  $\text{Pro}^2$  in beiden Peptiden weisen eine *cis-trans*-Isomerie auf. Die Carbonylgruppe an  $\text{Phe}^5$  (oben) wird bei der Thionierung selektiv angegriffen. 1) Yokoyama-Reagents, 20 Äquiv., 16 h, Raumtemperatur.

Der dirigierende Einfluß einer Thioamidbindung könnte für das Entwerfen von Wirkstoffen künftig ähnlich bedeutsam sein, wie bislang die konformationelle Kontrolle in cyclischen Hexapeptiden durch eine D-Aminosäure<sup>[12, 13]</sup>. Das Studium von Struktur-Wirkungs-Beziehungen der bisher synthetisierten Verbindungen zeigt, daß offenbar Aminosäuren mit aromatischen Seitenketten-Funktionalitäten in geeigneter Anordnung für die biologische Aktivität wichtig sind. Ohne Kenntnis der Raumstruktur des Peptid/TIM-Komplexes ist es aber noch verfrüht, die für eine Aktivität wesentlichen Wechselwirkungen zu spezifizieren.

#### Arbeitsvorschrift:

100 mg (0.15 mmol) *cyclo*(Gly-Pro-Phe-Val-Phe-Phe) werden in 15 mL wasserfreiem THF suspendiert, im Ultraschallbad homogenisiert, mit 60 mg (15 mmol) Yokoyama-Reagents [6b] versetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt; Isolierung und Reinigung durch Flash-Chromatographie (Chloroform/Methanol 19/1). Ausbeute: 27 mg (26%) *cyclo*(Gly-Pro-Phe-Val-Phe- $\Psi$ [CS-NH]Phe). Weitere Einzelheiten siehe Lit. [6].

Eingegangen am 21. November 1991 [Z 5031]

- [1] Eine Übersicht gibt B. Clement, *Pharm. Unserer Zeit* **1989**, *18*, 97–111.
- [2] a) W. G. J. Hol, R. K. Wierenga, H. Groendijk, R. J. Read, A.-M. W. H. Thunnissen, M. E. M. Noble, K. H. Kalk, F. M. D. Vellieux, F. R. Oppendoes, P. A. M. Michels in *Molecular Recognition* (Hrsg.: S. M. Roberts), Royal Society of Chemistry, Exeter, **1989**, S. 84–93; b) W. G. J. Hol, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 765–777; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 767–778.
- [3] F. R. Oppendoes, P. Borst, *FEBS Lett.* **1977**, *80*, 360–364.
- [4] D. A. Kuntz, R. Osowski, M. Schudok, R. K. Wierenga, K. Müller, H. Kessler, *European J. Biochem.* **1992**, eingereicht.
- [5] a) R. K. Wierenga, K. H. Kalk, W. G. J. Hol, *J. Mol. Biol.* **1987**, *198*, 109–121; b) R. K. Wierenga, M. E. M. Noble, J. P. M. Postma, H. Groendijk, K. H. Kalk, W. G. J. Hol, F. R. Oppendoes, *Proteins* **1991**, *10*, 33–49; c) M. E. M. Noble, R. K. Wierenga, A.-M. Lambeir, F. R. Oppendoes, A.-M. W. H. Thunnissen, K. H. Kalk, H. Groendijk, W. G. J. Hol, *ibid.* **1991**,

- 10*, 50–69; d) E. Lolis, T. Alber, R. C. Davenport, D. Rose, F. C. Hartman, G. A. Petsko, *Biochemistry* **1990**, *29*, 6609–6618.
- [6] a) H. Kessler, A. Geyer, H. Matter, M. Köck, *Int. J. Pept. Proteins Res.* **1992**, eingereicht; b) M. Yokoyama, Y. Hasegawa, H. Hatanaka, Y. Kawazoe, T. Imamoto, *Synthesis* **1984**, 827.
- [7] D. Seebach, S. Y. Ko, H. Kessler, M. Köck, M. Reggelin, P. Schmieder, M. D. Walkinshaw, J. J. Bülsterli, D. Bevec, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1953–1990.
- [8] T. F. M. La Cour, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1987**, *30*, 564–571.
- [9] D. F. Mierke, H. Kessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9466–9470.
- [10] Aufgrund der Übereinstimmung der Winkel  $\phi$  und  $\psi$  mit einer  $\beta$ I-Schleife trotz *cis*-Peptidbindung zwischen den Positionen  $i$  und  $i + 1$  nennen wir diese Schleife *pseudo*- $\beta$ I-Schleife.
- [11] a) J. S. Richardson, *Adv. Protein Chem.* **1981**, *34*, 167–339; b) S. S. Zimmermann, H. A. Scheraga, *Biopolymers* **1977**, *16*, 811–843.
- [12] H. Kessler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 509–520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 512–523.
- [13] M. Aumailley, M. Gurrath, G. Müller, J. Calvete, R. Timpl, H. Kessler, *FEBS Lett.* **1991**, *291*, 50–54.
- [14] W. F. von Gunsteren, H. J. C. Berendsen, *Groningen Molecular Simulation (GROMOS) Library Manual*, Biomos, Groningen, **1987**.
- [15] Die dargestellte Konformation der  $\text{Phe}^6$ -Seitenkette mit  $\chi_1 = 60^\circ$  erweist sich in zahlreichen anderen Peptiden als ungünstig.

## Eine neue Struktur-Magnetismus-Beziehung für flächenverknüpfte Übergangsmetallkomplexe mit $d^3$ - $d^3$ -Elektronenkonfiguration\*\*

Von Andrea Niemann, Ursula Bossek, Karl Wieghardt\*, Christian Butzlaff, Alfred X. Trautwein und Bernhard Nuber

In zweikernigen Übergangsmetallkomplexen ist die Flächenverknüpfung der Koordinationspolyeder zweier oktaedrisch umgebener Metall-Ionen ein häufig beobachtetes Strukturelement. In Abhängigkeit von der Art der drei Brückenliganden, die oft nur aus je einem Atom bestehen oder mit nur einem Atom koordinieren, beispielsweise  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$ , können die Metall...Metall-Abstände zwischen ca. 2.3 und ca. 4.0 Å variieren (Tabelle 1). Verfügen beide Metall-Ionen über ungepaarte Elektronen, so kommt es zu intramolekularen Spinaustauschwechselwirkungen und einer ferromagnetischen oder antiferromagnetischen Kopplung. Diese Austauschwechselwirkung wird für Metalle der 1. Übergangsmetallreihe im allgemeinen befriedigend durch das isotrope Heisenberg-Dirac-van-Vleck-Modell mit dem Spin-Hamilton-Operator  $\hat{H} = -2JS_1 \cdot S_2$  beschrieben, wobei  $S_1$  und  $S_2$  den Gesamtspin an Ion 1 bzw. 2 angeben und  $J$  die Spinaustauschkopplungskonstante in  $\text{cm}^{-1}$  ist<sup>[1]</sup>.  $J$  kann aus der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität der Komplexe ermittelt werden. In homodinuclearen Komplexen mit  $d^3$ - $d^3$ -Elektronenkonfiguration der beiden Metall-Ionen treten antiferromagnetische Kopplungen auf; die Komplexe sind bei tiefen Temperaturen diamagnetisch ( $S = 0$ -Grundzustand).  $2J$  gibt dann die Energiedifferenz zwischen dem Singulett-Grundzustand ( $S = 0$ ) und dem ersten angeregten Triplettzustand ( $S = 1$ ) an.

Obwohl viele flächenverknüpfte  $d^3$ - $d^3$ -Zweikernkomplexe strukturell charakterisiert werden konnten und temperatur-

[\*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. A. Niemann, U. Bossek  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität  
Universitätsstraße 150, W-4630 Bochum 1  
Dipl.-Phys. C. Butzlaff, Prof. Dr. A. X. Trautwein  
Institut für Physik der Medizinischen Universität Lübeck  
Dr. B. Nuber [\*]  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[\*] Röntgenstrukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Bioanorganische Chemie“ von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

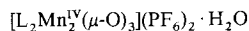
Tabelle 1. Metall-Metall-Abstände und Spinaustauschkopplungskonstanten für zweikernige, flächenverknüpfte oktaedrische Komplexe mit  $d^3$ - $d^3$ -Elektronenkonfiguration [9].

Verbindungsnummer	Formel	M...M, [Å]	$-2J$ [cm <sup>-1</sup> ]
1	[L <sub>2</sub> Mn <sup>IV</sup> (μ-O) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O [a]	2.296(2)	780
2	[L <sub>2</sub> Mn <sup>IV</sup> (μ-O) <sub>2</sub> (μ-OH)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2.408(5)	512
3	[L <sub>2</sub> Cr <sup>III</sup> (μ-O)(μ-OH) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	2.518(5)	250
4	[(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Cr <sup>III</sup> (μ-OH) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · I <sub>x</sub>	2.631(1)	119
5	[L <sub>2</sub> Cr <sup>III</sup> (μ-OH) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	2.642(2)	132
6	[L <sub>2</sub> Cr <sup>III</sup> (μ-OH) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	2.664	128
7	[L <sub>2</sub> Cr <sup>III</sup> (μ-OH) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> · 2 H <sub>2</sub> O [b]	2.666(3)	96
8	(NEt <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Cr <sup>III</sup> (μ-OEt) <sub>3</sub> ][H <sub>2</sub> B(pz) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2.683(2)	87
9	[V <sup>III</sup> (μ-Cl) <sub>3</sub> (thf) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> [Zn <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ]	2.973(1)	75 [c]
10	K <sub>3</sub> [Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> ]	3.048	32
11	Rb <sub>3</sub> [Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> ]	3.07	26.6
12	Cs <sub>3</sub> [Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> ]	3.12	16.9
13	Cs <sub>3</sub> [Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> (μ-Br) <sub>3</sub> Br <sub>6</sub> ]	3.30	10.3
14	Cs <sub>3</sub> [Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> (μ-I) <sub>3</sub> I <sub>6</sub> ]	3.40	9.2
15	(NEt <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> ]	3.89	3.3 [c]
16	(NEt <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> (μ-Br) <sub>3</sub> Br <sub>6</sub> ]	4.00	0

[a] L = N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan. [b] L' = 1,5,9-Triazacyclododecan, H<sub>2</sub>B(pz)<sub>2</sub><sup>-</sup> = Dihydrobis(1-pyrazolyl)borat. [c] Korrigierter Wert [10].

abhängige Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt wurden, liegt bis heute keine Korrelation zwischen Strukturparametern und der Größe von  $J$  vor<sup>[1c]</sup>. Wir zeigen hier, daß die  $J$ -Werte solcher Komplexe mit dem Abstand der beiden Metall-Ionen als einzig relevantem Strukturparameter korrelieren.

Zunächst haben wir durch Protonierung einer Oxobrücke in **1**<sup>[2]</sup> (L = N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan) mit



1

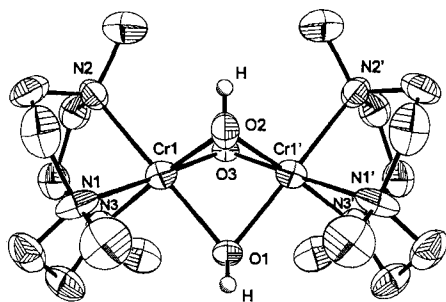
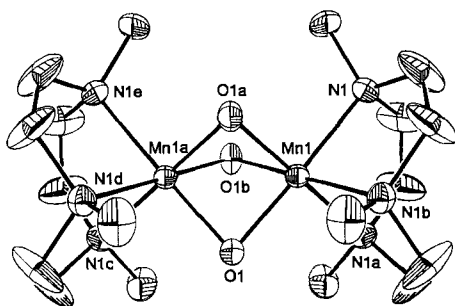
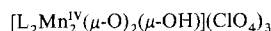


Abb. 1. Oben: Strukturen des Trikatens in Kristallen von **2**. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Mn1-O1 1.858(7), Mn1-N1 2.086(8), Mn1...Mn1a 2.408(5); Mn1-O1-Mn1a 80.7(4), O1-Mn1-O1a 82.6(1), N1-Mn1-N1a 84.3(3), O1-Mn1-N1 96.5. Unten: Struktur des Dikations in Kristallen von **3**. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Cr1-Cr1' 2.518(5), Cr1-O1 1.983(8), Cr1-O2 1.961(10), Cr1-O3 1.869(8), Cr1-N1 2.148(11), Cr1-N2 2.085(10), Cr1-N3 2.093(12); Cr1-O1-Cr1' 78.8(4), Cr1-O2-Cr1' 79.9(5), Cr1-O3-Cr1' 84.7(5).

konz. HClO<sub>4</sub> **2** hergestellt. Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1 oben)<sup>[3]</sup> zeigt, daß der Mn<sup>IV</sup>...Mn<sup>IV</sup>-Abstand in **2**



2

um 0.11 Å länger ist als in **1** (Tabelle 1). Aus der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität im Bereich 4–298 K<sup>[4]</sup> (Abb. 2) wurde ein  $J$ -Wert von  $-256 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt ( $H = -2JS_1 \cdot S_2$ ;  $S_1 = S_2 = 3/2$ ;  $g = 1.98$ ), der eine deutlich geringere antiferromagnetische Kopplung als in **1** anzeigt ( $J = -390 \text{ cm}^{-1}$ ).

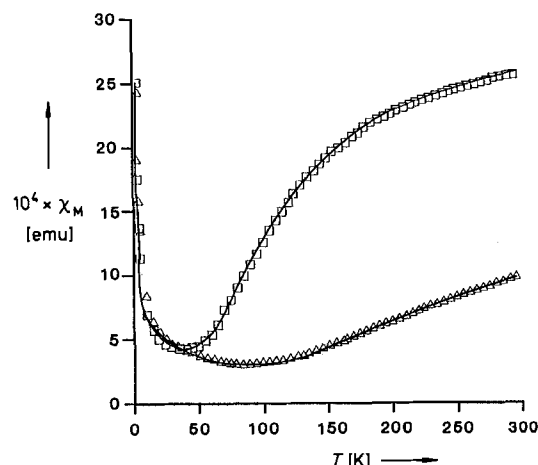
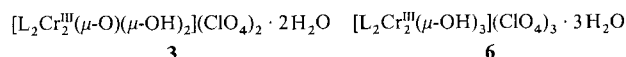


Abb. 2. Auftragung  $\chi_M$  gegen die Temperatur für die Komplexe **2** ( $\Delta$ ) und **3** ( $\square$ ). Die durchgezogenen Linien ergeben sich aus Anpassungsrechnungen ( $H = -2JS_1 \cdot S_2$ ;  $S_1 = S_2 = 3/2$ ).

Der Komplex **6**<sup>[5]</sup> kann in alkalischer Lösung einmal zu **3** deprotoniert werden<sup>[6, 7]</sup>. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> (Abb. 1 unten) zeigt, daß der Cr...Cr-Abstand in **3** um



3

6

0.14 Å kürzer ist als in **6**. Aus der temperaturabhängigen Suszeptibilität von **3**<sup>[4]</sup> (Abb. 2) wurde ein  $J$ -Wert von  $-125 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt ( $H = -2JS_1 \cdot S_2$ ,  $S_1 = S_2 = 3/2$ ;  $g = 2.00$ ), der etwa doppelt so groß ist wie der für **6** ermittelte von  $-66 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[5b]</sup>.

In Tabelle 1 sind nun 15 zweikernige oktaedrisch flächenverknüpfte Komplexe, deren Strukturen bestimmt sind und deren  $J$ -Werte ermittelt wurden, zusammengestellt<sup>[9]</sup>. Die Komplexe **1–8** haben je drei Sauerstoffatome in Form von O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> oder EtO-Brückenliganden, als Zentralatome liegen Mn<sup>IV</sup>( $d^3$ ) oder Cr<sup>III</sup>( $d^3$ ) vor. Wie aus Abbildung 3 hervorgeht, ergibt die Auftragung von  $\ln|-2J|$  gegen den Metall-Metall-Abstand eine Gerade. In den Komplexen **9–12** und **15** sind zwei Metall-Ionen, Cr<sup>III</sup>( $d^3$ ) bzw. V<sup>III</sup>( $d^3$ ), über jeweils drei Chlorbrücken miteinander verknüpft. Bemerkenswerterweise korrelieren deren  $J$ -Werte mit den M...M-Abständen in der gleichen Weise. Frühere Korrelationsversuche für die Komplexe **10–15** waren an dem falsch berechneten  $J$ -Wert für **15**<sup>[9, 13]</sup> gescheitert. Auch die Werte der analogen Tri- $\mu$ -bromodichrom(III)- und Tri- $\mu$ -iododichrom(III)-Komplexe **13** bzw. **14** liegen auf der Geraden in Abbildung 3. Der Korrelationskoeffizient von 0.9935 zeigt,

wie erstaunlich gut diese empirische Korrelation für so viele verschiedene Komplexe ist. Auch die Auftragung von  $\lg|-2J|$  gegen  $\lg|M \cdots M|$  ist linear<sup>[11]</sup> – mit einem ebenso guten Korrelationskoeffizienten von 0.994. Es ist also nicht möglich, experimentell zwischen den beiden Beziehungen (a) und (b) zu unterscheiden.

$$J = AR^{-n} \quad (a)$$

$$J = B \exp(-\varepsilon R) \quad (b)$$

Die Zahlenwerte für die Konstanten  $A$  und  $B$  betragen  $7.52 \times 10^6$  mit  $n = 11.2$  bzw.  $7.50 \times 10^6$  mit  $\varepsilon = 4.0$ , wenn  $J$  in  $\text{cm}^{-1}$  und der Metall-Metall-Abstand  $R$  in Angström angegeben werden.

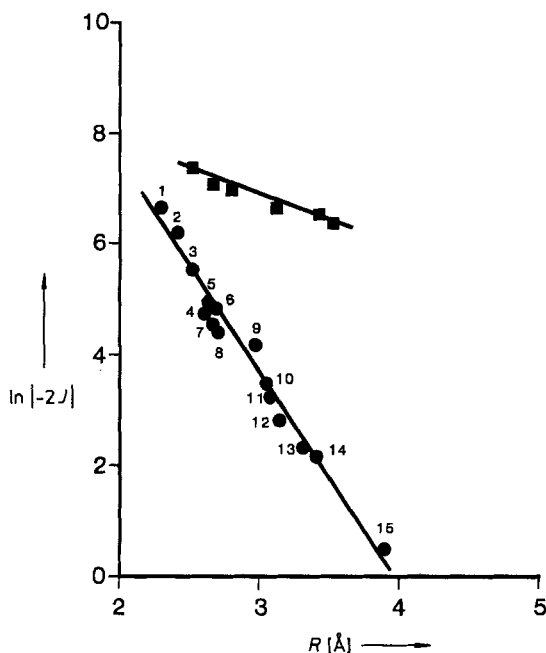


Abb. 3. Auftragung von  $\ln|-2J|$  gegen den Metall-Metall-Abstand  $R$  der Komplexe 1–15 (●) und der Komplexe  $A_3[X_3Mo(\mu-X)_3MoX_3]$  ( $A = K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NMe_4^+$ ,  $NEt_4^+$ ;  $X = Cl, Br$ ) (■) [15].

Gleichung (b) wird bevorzugt<sup>[11–13]</sup>, da die Spinaustauschwechselwirkung mit dem Ausmaß der Überlappung der magnetisch relevanten Orbitale korreliert wird. Das Resonanzintegral  $\beta_{ii}$  (Hückel-Theorie<sup>[12]</sup>) nimmt *exponentiell* mit dem Abstand der Atome ab. Die antiferromagnetische Kopplung  $J^{AF}$  hängt von  $\beta_{ii}$  wie in Gleichung (c) ab<sup>[12]</sup>, wobei  $U$  die Energie ist, die benötigt wird, um ein Elektron von Metall 1 auf Metall 2 zu übertragen.

$$J_{ii}^{AF} = -4\beta_{ii}^2/U \quad (c)$$

Wichtigstes Ergebnis dieser Arbeit ist die Beobachtung, daß die Spinaustauschwechselwirkung in flächenverknüpften zweikernigen Komplexen *unabhängig* ist von der Art a) der Brückenliganden und – erstaunlicherweise – b) der Metallzentren<sup>[13]</sup>, solange eine  $d^3$ - $d^3$ -Elektronenkonfiguration vorliegt. Nur der Metall-Metall-Abstand ist als Strukturparameter relevant. Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß in flächenverknüpften, oktaedrischen Komplexen mit  $d^3$ - $d^3$ -Konfiguration *kein* magnetischer Superaustausch über die Brückenliganden erfolgt, sondern daß es zu einer *direkten* Metall-Metall-Wechselwirkung kommt. Dies kann dann als Vorliegen einer sehr schwachen Metall-Metall-Bindung gedeutet werden. Diese Befunde sind in guter Übereinstim-

mung mit Extended-Hückel-MO-Rechnungen von Leuenberger und Güdel<sup>[14]</sup> an  $[Cr_2X_9]^{3-}$ -Komplexen ( $X = Cl, Br, I$ ), die zeigen, daß die Wechselwirkung der  $a_1$ -Orbitale den dominanten Beitrag zur Austauschwechselwirkung liefert. In *kantenverknüpften* oktaedrischen Komplexen mit  $Cr_2(\mu-OH)_2$ -Strukturelement ist dagegen der Beitrag zur Austauschwechselwirkung über die Brückenliganden gut dokumentiert (Glerup-Hodgson-Pedersen-Modell)<sup>[15]</sup>.

Gleichung (b) mit den hier ermittelten numerischen Werten für die Konstanten  $B$  und  $\varepsilon$  sagt voraus, daß in Komplexen mit Metall-Metall-Abständen  $> 4.0 \text{ Å}$  keine intramolekulare antiferromagnetische Kopplung mehr zu beobachten sein sollte ( $J \approx 0$ ). Dies wird experimentell durch Komplex 16, der Curie-Paramagnetismus aufweist (temperaturunabhängiges magnetisches Moment von  $3.89 \mu_B/Cr$ ), bestätigt<sup>[9]</sup>.

Grey und Smith<sup>[15]</sup> haben eine ähnliche Struktur-Magnetismus-Beziehung für sechs Komplexe des Typs  $A_3[X_3Mo^III(\mu-X)_3Mo^III X_3]$  ( $A = K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NMe_4^+$ ,  $NEt_4^+$ ;  $X = Cl, Br$ ) gefunden (Abb. 3), für die die Konstanten  $B = 1.33 \times 10^4$  und  $\varepsilon = 0.88$  [Gl. (b)] ermittelt wurden, wenn der Mo-Mo-Abstand in Å und  $J$  in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben wird (Korrelationskoeffizient: 0.985). 4d-Valenzorbitale sind größer und diffuser als 3d-Orbitale, daher ist die direkte d-d-Orbitalüberlappung effektiver als bei 3d-Übergangsmetallen. In Einklang damit ist der exponentielle Abfall der Metall-Metall-Wechselwirkung mit wachsendem Abstand der Metalle wesentlich schwächer. Es bleibt nun zu klären, ob und wenn ja welche physikalische Bedeutung den empirischen Größen  $B$  und  $\varepsilon$  in Gleichung (b) zukommt.

#### Arbeitsvorschriften

2: 0.70 g 1 [2] wurden in 30 mL 60proz.  $HClO_4$  gelöst. Innerhalb weniger Tage kristallisierten rotbraune, hexagonale Kristalle von 2 aus (Ausbeute: 0.52 g, 65%).

3: Zu 30 mL einer wäßrigen Lösung von 0.80 g 6 [5a] wurde 1.0 g festes NaOH gegeben, woraufhin die Farbe von rot-orange nach violett umschlug. Nach einigen Tagen kristallisiert violette 3 aus (Ausbeute: 0.49 g, 70%).

Beide Komplexe ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, N, Cl).

Eingegangen am 28. Oktober 1991 [Z 4991]

#### CAS-Registry-Nummern:

1, 138694-58-3; 2, 138721-98-9; 3, 138694-61-8; 6, 138694-63-0.

- [1] a) C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, 29, 303; b) *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism* (Hrsg.: E. A. Boudreaux, L. N. Mulay), Wiley, New York, **1976**; c) *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems* (Hrsg.: O. Kahn, R. D. Willet, D. Gatteschi), NATO ASI Ser. Ser. C **1983**, 140.
- [2] K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, J. J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7398.
- [3] Kristalldaten von 2:  $C_{18}H_{13}Cl_2Mn_2N_6O_{15}$ , hexagonal,  $a = 8.810(4)$ ,  $c = 22.65(1) \text{ Å}$ ,  $V = 1522.5 \text{ Å}^3$ ,  $Z = 2$ . Raumgruppe  $P6_3/mmc$  ( $D_{6h}^{4-}$ , Nr. 194). Das Kation liegt auf einer kristallographischen  $C_3$ -Achse, daher kann zwischen verbrückenden OH- und  $O^{2-}$ -Gruppen nicht unterschieden werden,  $\mu(Mo_{K\alpha}) = 1.14 \text{ mm}^{-1}$ , 623 beobachtete unabhängige Reflexe mit  $I > 2.5 \sigma(I)$ ,  $R = 0.069$ ;  $R_w = 0.062$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56011, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilitätsmessungen (4–298 K) wurden an gepulverten Proben mit einem SQUID-Magnetometer (MPMS, Quantum Design) gemessen; Korrektur für Diamagnetismus mit Pascals-Konstanten. Bei beiden Anpassungsrechnungen wurde eine paramagnetische Verunreinigung (monomerer Komplex mit  $S = 3/2$  Grundzustand) berücksichtigt: für 2 mit 0.15% und für 3 mit 0.2%.
- [5] a) K. Wieghardt, P. Chaudhuri, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3086; b) D. E. Bolser, P. Gütlich, W. E. Hatfield, S. Kremer, E. W. Müller, K. Wieghardt, *ibid.* **1983**, 22, 1725.
- [6] K. Wieghardt, M. Guttman, D. Ventur, W. Gebert, *Z. Anorg. allg. Chem.* **1985**, 527, 33.
- [7] Wir danken Herrn Dr. Glerup (Universität Kopenhagen) für die Überlassung von Einkristallen von 3.

- [8] Kristalldaten von **3**:  $C_{18}H_{18}Cl_2Cr_2N_6O_{17}$ , monoklin,  $a = 8.610(3)$ ,  $b = 12.889(7)$ ,  $c = 14.859(9)$  Å,  $\beta = 102.91(4)^\circ$ ,  $V = 1607.28$ ,  $Z = 2$ , Raumgruppe  $P2_1/m$  ( $C_{2h}$ , Nr. 11),  $\mu(MoK\alpha) = 0.89 \text{ mm}^{-1}$ , 1004 unabhängige, beobachtete Reflexe ( $I > 2.0 \sigma(I)$ ),  $R = 0.087$ ;  $R_w = 0.059$ .
- [9] Literatur zur Struktur und Magnetismus der Komplexe **1–16** (Tabelle 1): Lit. [2]; **2**: diese Arbeit; **3**: diese Arbeit; **4**: P. Andersen, A. Dossing, E. Larsen, E. Pedersen, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1987**, *41*, 381; **5**: Lit. [5] und S. Kremer, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 887; **6**: D. J. Hodgson in [1c], S. 517; **7**: Lit. [6]; **8**: A. Bencini, M. DiVaira, F. Mani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 41; **9**: R. Bouma, J. H. Teuben, W. R. Beukema, R. L. Bansemer, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2715; **10–16**: I. E. Grey, P. W. Smith, *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 73; B. Leuenberger, H. Güdel, P. Fischer, *J. Solid State Chem.* **1986**, *64*, 90; O. Kahn, B. Briat, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *32*, 376; B. Leuenberger, H. U. Güdel, J. K. Kjems, D. Petitgrand, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1035; A. Earnshaw, J. Lewis, *J. Chem. Soc.* **1961**, 396; R. Saillant, R. B. Jackson, W. E. Streib, K. Folting, R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1453.
- [10] Der in Lit. [9] für den Komplex **9** angegebene  $J$ -Wert ist um den Faktor 2 zu groß berechnet, weil die dort angegebene Formel zur Anpassung für  $\chi/V$  gilt und nicht – wie angegeben – für  $\chi_M$ . Der von Earnshaw und Lewis [9] angegebene  $J$ -Wert für **15** ist falsch berechnet. Eine neue Auswertung der publizierten  $\chi_M$ -Daten für **15** [9], sowie eine neue, eigene Suszeptibilitätsmessung ergaben  $J = -1.67 \text{ cm}^{-1}$ .
- [11] R. E. Coffman, G. R. Buettner, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2387.
- [12] P. J. Hay, J. C. Thibault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884.
- [13] Daß flächenverknüpfte  $Mn^{IV}$ ,  $Cr^{III}$  und  $V^{II}$ -Komplexe nach Gleichung (b) gut korrelieren, impliziert, daß sich zwei gegenläufige Faktoren kompensieren: Die 3d-Metallorbitale von  $Mn^{IV}$ -Ionen sind stärker kontrahiert als die der  $Cr^{III}$ - bzw.  $V^{II}$ -Ionen, wodurch die Mn-X-Bindungen kürzer sind als die entsprechenden Cr-X- bzw. V-X-Bindungen (X = Brückenatom). Dies führt dann bei analogen  $M(\mu-X)_3M$ -Verbindungen ( $M = Mn^{IV}$ ,  $Cr^{III}$ ,  $V^{II}$ ) zur  $M \cdots M$ -Abstandsfolge  $Mn^{IV} < Cr^{III} < V^{II}$ , wodurch der Kontraktionseffekt kompensiert wird.
- [14] B. Leuenberger, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 181.
- [15] I. E. Grey, P. W. Smith, *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 73.

## Diprotoniertes Tetra(2-pyridyl)pyrazin und seine chemische Mimese\*\*\* mit unterschiedlichen Wasserstoffbrücken\*\*

Von Hans Bock\*, Thorsten Vaupel, Christian Näther, Klaus Ruppert und Zdenek Havlas

Professor Gerhard Quinkert zum 65. Geburtstag gewidmet

In Tetra(2-pyridyl)pyrazin, das nach cyclovoltammetrischen Messungen<sup>[1]</sup> Protonenschwamm-Eigenschaften<sup>[2, 3]</sup> aufweist, sind vier Pyridinringe mit einem zentralen Pyrazinring durch vier C-C-Achsen verknüpft, wodurch die insgesamt 132 Freiheitsgrade des 46-Zentren-Moleküls  $C_{24}H_{16}N_6$  im wesentlichen auf vier Rotationen beschränkt werden. Durch diesen dynamischen Aspekt stimuliert, haben wir die Kristallstrukturen der Neutralsubstanz<sup>[4]</sup> (Abb. 1 oben) sowie ihrer diprotonierten Salze mit den wahlweise „nackten“ oder „Kohlenwasserstoff-umhüllten“ Gegenanionen  $Cl^\ominus$ <sup>[5]</sup> (Abb. 1 Mitte) bzw.  $(C_6H_5)_4B^\ominus$ <sup>[6]</sup> (Abb. 1 unten) bestimmt.

[\*] Prof. Dr. H. Bock, cand. chem. T. Vaupel, Dipl.-Chem. C. Näther, Dipl.-Chem. K. Ruppert  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main 50  
Dr. Z. Havlas  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften  
Flemingova Nam 2, CS-16610 Prag 6 (Tschechoslowakei)

[\*\*] Strukturen ladungsgestörter und räumlich überfüllter Moleküle, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Hessen gefördert. – 12. Mitteilung: H. Bock, H. Borrmann, Z. Havlas, H. Oberhammer, K. Ruppert, A. Simon, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1733; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1678.

[\*\*\*] *Mimese* = Schutztracht mancher Tiere, die sich vor allem in der Färbung (seltener in der Gestalt) belebten und unbelebten Körpern ihrer Umgebung anpassen können (*Duden Bd. 5, Fremdwörterbuch*, Bibliographisches Institut Mannheim, **1974**, S. 465).

In Tetra(2-pyridyl)pyrazin<sup>[4]</sup> (Abb. 1 oben) sind die beiden Pyridinringe auf jeder Seite des Pyrazinringes aus dessen Ebene jeweils um etwa  $50^\circ$  nach oben und unten verdreht. Hierdurch resultiert im inversionssymmetrischen Molekül zwischen entgegengesetzt gedrehten benachbarten Pyridin-Substituenten ein  $N \cdots N$ -Abstand von 324 pm, welcher die Summe zweier N-Interferenzradien von je 155 pm<sup>[7b]</sup> überschreitet, wodurch die repulsiven Stickstoffelektronenpaar-Wechselwirkungen verringert sind.

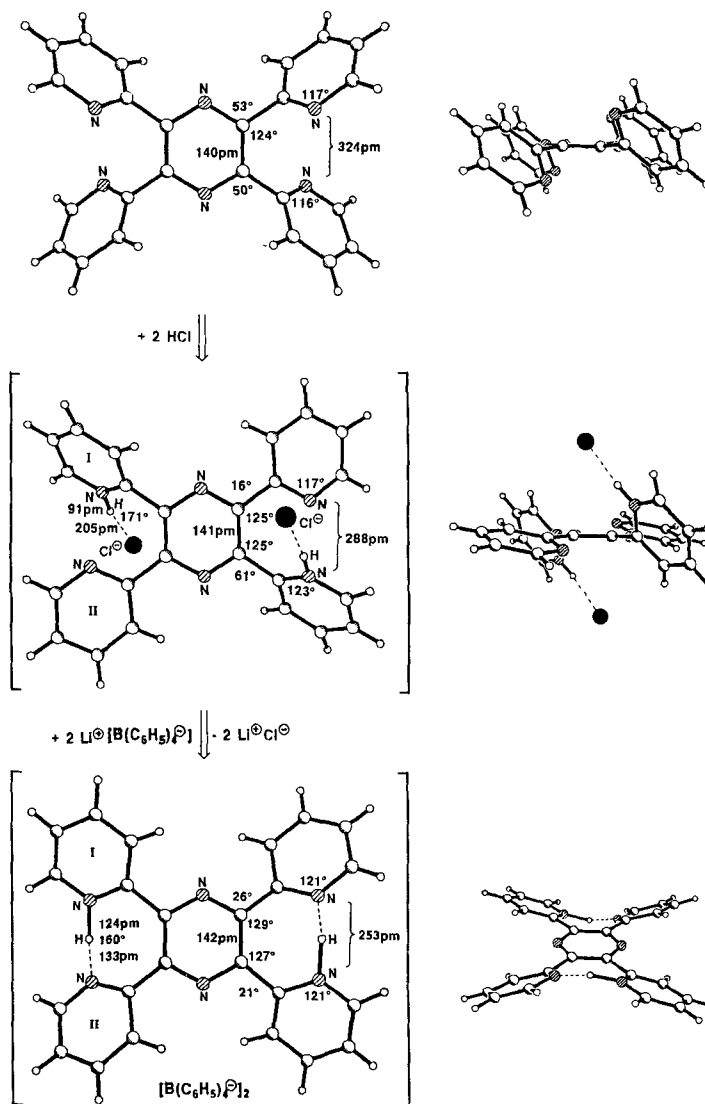


Abb. 1. Strukturen von Tetra(2-pyridyl)pyrazin (oben) und seinen diprotonierten Salzen mit Chlorid- und Tetraphenylborat-Anionen ( $r_{Cl^\ominus} = 180 \text{ pm}$ <sup>[7a]</sup>) jeweils Wasserstoffbrücken  $N^{\oplus}-H \cdots Cl^\ominus$  mit Abständen zwischen Protonendonor- und Protonenacceptor-Zentrum von 295 pm. Gleichzeitig schwenken die unprotonierten Pyridinringe weitgehend in die Ebene des Pyrazinrings ein ( $\varphi = 50^\circ \rightarrow 16^\circ$ ), so daß die Abstände  $(H)N^{\oplus} \cdots N$  auf 288 pm und damit unter die Summe zweier N-Interferenzradien von 310 pm sinken<sup>[5]</sup> (Abb. 1 Mitte). Die röntgenographisch ermittelten Bindungslängen  $N^{\oplus}-H$  von 91 pm sind nach Vergleich mit Neutronenbeugungsstrukturdaten<sup>[7c]</sup> auf etwa 104 pm und