

CDCl_3 als Lösungsmittel grundliniengetrennte Signale erhalten, gelegentlich war eine Meßfrequenz von 200 MHz ausreichend (Nr. 2). Eine bessere Auflösung der Signale der beiden Diastereomere kann bei Verwendung von C_6D_6 als Lösungsmittel erhalten werden (Nr. 2). Ein reizvoller Aspekt dieser Derivatisierungsmethode ist, daß die OCH_3 -Signale von der angeknüpften Reagenseinheit stammen und damit von den spektroskopischen Eigenschaften des Substrats unabhängig sind. Diese Reagenssignale waren vollständig (Nr. 1–9) oder nahezu vollständig (Nr. 10) grundliniengetrennt. Signale von der Substrateinheit waren in einigen Experimenten ebenfalls aufgelöst (Nr. 4, 5 und 10) und können bisweilen besser zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses herangezogen werden als die OCH_3 -Signale (vgl. Nr. 10). Die Beispiele Nr. 9 und 10 belegen, daß diese Methode auch für andere Substrate geeignet sein kann.

Die Bedeutung von Diolen als chirale Bausteine nimmt zu, seit enantioselektive Dihydroxylierungen^[13–15] zu Standardmethoden in der organischen Synthese geworden sind. Methoden zur Bestimmung der optischen Reinheit von Diolen haben daher eine größere Bedeutung erlangt. Dabei haben chromatographische Methoden den Vorteil der großen Genauigkeit, sind aber nicht immer leicht durchführbar, insbesondere wenn die erforderlichen stationären Phasen nicht erhältlich sind oder die Verbindungen ungünstige physikalische Eigenschaften haben. Derivatisierungsmethoden, mit denen optische Reinheiten NMRspektroskopisch bestimmt werden können, sind daher besonders ansprechend. Die Boronsäure **1** kann in optisch reiner Form synthetisiert werden, ist leicht in die Arylboronsäureester überführbar, und kinetische Racematspaltungen können durch Reagensüberschuß leicht vermieden werden. Zwar wird dieses Reagens nicht zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses jedes beliebigen Diols geeignet sein, die Beispiele in Tabelle 1 belegen jedoch die Vielfalt der von uns bisher überprüften 1,2- und 1,3-Diole^[16].

Experimentelles

3: Reines *ortho*-Bromacetophenon **2** (9.085 g, 45 mmol) wurde tropfenweise zu einer Lösung des Katalysators 4,5,6,7-Tetrahydro-1-methyl-3,3-diphenyl-1H,3H-pyrrolo[1,2-c]-[1,3,2]oxazaborolboran (0.655 g, 2.25 mmol) und $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$ (4.5 mL, 45 mmol) in 3 mL Dichlormethan bei -20°C gegeben. Das Gemisch wurde 8 h bei -20°C belassen und anschließend vorsichtig in auf -20°C vorgekühltes Methanol (10 mL) gegeben; dabei trat Gasentwicklung auf. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden weitere 10 mL Methanol zugegeben, die zusammen mit $\text{B}(\text{OMe})_3$ und $\text{MeB}(\text{OMe})_2$ im Vakuum abgezogen wurden [11]. Das als Rückstand erhaltene Öl wurde in Methanol gelöst und mit Methanol als Elutionsmittel durch eine Säule mit Amberlyst-15-Ionenaustrauscherharz (NH_4^+ -Form) filtriert. Das Produkt wurde aus *n*-Hexan kristallisiert (Ausb.: 6.9 g, 84%). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.60$ (m, 2 H), 7.35 (m, 1 H), 7.10 (m, 1 H), 5.23 (q, $J = 6.4$ Hz, 1 H), 2.30 (s, 1 H), 1.47 (d, $J = 6.4$ Hz, 2 H).

4: Der Alkohol **3** (1.00 g, 4.90 mmol) wurde zu einer Suspension von NaH (0.176 g, 7.35 mmol) in Dimethylformamid (4 mL) gegeben. Nachdem die Gasentwicklung beendet war, wurde MeI (2.78 g, 19.6 mmol) zugefügt und die Lösung 12 h gerührt. Anschließend wurden 30 mL Et_2O hinzugegeben, die organische Phase mit gesättigter NaCl -Lösung (4 \times 10 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt (Ausb.: 1.05 g, 100%) wurde ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.50$ (dt, $J = 7.9$ Hz, 1.3 Hz, 2 H), 7.3 (m, 1 H), 7.12 (m, 1 H), 4.71 (q, $J = 6.4$ Hz, 1 H), 3.25 (s, 3 H), 1.40 (d, $J = 6.4$ Hz, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 143.3$, 133.2, 129.2, 128.4, 127.5, 123.2, 78.6, 57.0, 22.7; $[\alpha]_D^{25} = -100.8$ ($c = 6.4$ in CH_2Cl_2).

1: Der Ether **4** (0.500 g, 2.33 mmol) wurde bei -78°C in Et_2O (5 mL) durch Zugabe von *tert*-Butyllithium (3.89 mL, 5.4 mmol, 1.4 M in Pentan) metalliert. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur (0.5 h) wurde die Lösung wieder auf -78°C gekühlt. Die orangefarbene Lösung wurde mit einer Kanüle in eine auf -78°C gekühlte Lösung von Triisopropylborat (0.438 g, 2.33 mmol) in Et_2O (5 mL) überführt. Das Gemisch wurde 3 h gerührt und dabei auf 25°C erwärmt. Anschließend wurde bei 0°C eine 1 M Lösung von HCl in Et_2O (3.00 mL, 3.00 mmol) hinzugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Die Lösung wurde vom Feststoff abpipettiert und das Lösungsmittel entfernt. Der Isopropylboronsäureester wurde destilliert (90–100 °C, 0.5 Torr) und anschließend in Wasser (2 mL) zur Boronsäure **1** hydrolysiert (0.5 h). **1** fiel als weißer Feststoff an und wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (Ausb.: 0.21 g, 50%). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.05$ (m, 1 H), 7.36 (m, 2 H), 7.19 (m, 1 H), 6.90 (s, 2 H), 4.45 (q, $J = 6.72$ Hz, 1 H), 3.30 (s, 3 H), 1.56 (d,

$J = 6.72$ Hz, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 146.5$, 137.7, 130.4, 128.9, 127.8, 83.5, 56.3, 22.6; Schmp. 72–74 °C; $[\alpha]_D^{25} = +27$ ($c = 0.5$ in CH_2Cl_2).

Repräsentative Vorschrift zur Derivatisierung: 1 (0.055 mmol), racemische Mandelsäure (0.05 mmol) und MgSO_4 (300 mg) wurden in 2 mL CDCl_3 gegeben. Die Lösung wurde drei Stunden gerührt, filtriert, und anschließend wurde das NMR-Spektrum aufgenommen. In diesem Fall war das vom Überschuß an Reagens herrührende OCH_3 -Signal von den Signalen des Produkts gut getrennt. Bei einigen anderen Substraten wurde die überschüssige Boronsäure durch eine Säulenfiltration über Kieselgel mit Diethylether/Triethylamin als Elutionsmittel entfernt und anschließend erneut ein NMR-Spektrum aufgenommen.

Eingegangen am 19. Januar 1994 [Z 6632]

- [1] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512.
- [2] B. M. Trost, J. L. Belletire, S. Godleski, P. G. McDougal, J. M. Balkovec, J. J. Baldwin, M. E. Christy, G. S. Ponticello, S. L. Varga, J. P. Springer, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2370.
- [3] D. Parker, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1441.
- [4] J. M. Brown, S. W. Leppard, G. C. Lloyd-Jones, *Tetrahedron Asymmetry* **1993**, *3*, 261.
- [5] T. H. Chan, Q.-J. Peng, D. Wang, J. A. Guo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 325.
- [6] W. A. Konig, K.-S. Nippe, P. Mischnick, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6867.
- [7] E. N. Jacobsen, I. Markó, W. S. Mungall, G. Schröder, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1968.
- [8] B. B. Lohray, T. H. Kalantar, B. M. Kim, C. Y. Park, T. Shibata, J. S. M. Wai, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2041.
- [9] K. B. Sharpless, W. Amberg, M. Beller, H. Chen, J. Hartung, Y. Kawanami, D. Lübben, E. Manoury, Y. Ogino, T. Shibata, T. Ukita, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4585.
- [10] K. B. Sharpless, W. Amberg, Y. L. Bennani, G. A. Crispino, J. Hartung, K. Jeong, H. Kwong, K. Morikawa, Z. Wang, D. Xu, X. Zhang, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2768.
- [11] D. J. Mathre, A. S. Thompson, A. W. Douglas, K. Hoogsteen, J. D. Carroll, E. G. Corley, E. J. J. Grabowski, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2880.
- [12] H. C. Brown, T. E. Cole, *Organometallics* **1983**, *2*, 1316.
- [13] K. Morikawa, J. Park, P. G. Andersson, T. Hashiyama, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8463.
- [14] G. A. Crispino, K.-S. Jeong, H. C. Kolb, Z.-M. Wang, D. Xu, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3785.
- [15] L. Wang, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7568.
- [16] Anmerkung bei der Korrektur: Bei der Abfassung des Manuskripts übersahen wir leider eine Methode zur Derivatisierung von 1,2-Diolen mit Boronsäureverbindungen (W. Tokles, J. K. Snyder, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6063). In dieser Arbeit wurden die Enantiomerenüberschüsse durch Integration der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale bestimmt, die Auflösung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum reichte dazu nicht aus.

N-Heteroaren-Dianionen als antiaromatische Brückenliganden zwischen zwei Lanthanocen-Einheiten **

Joachim Scholz*, Annett Scholz, Roman Weimann, Christoph Janiak und Herbert Schumann

Pyrazin ist ein Modellligand zur Untersuchung von magnetischen Austauschphänomenen^[11], Elektronenübertragungsvorgängen^[2] oder eindimensional leitfähigen Materialien^[13]. Auschlaggebend dafür sind seine beiden N-Donorfunktionen, mit denen dieser Heterocyclus Lewis-acide Metallzentren koordinativ absättigen und dabei gleichzeitig zwei Metallatome verbrücken kann^[14]. Dank niedrigliegender LUMOs hat der Brückenligand π -Acceptoreigenschaften, so daß aus diesen zweikernigen Komplexen unter geeigneten Bedingungen z.B. auch beständige Radikal anionen erzeugt werden können^[15].

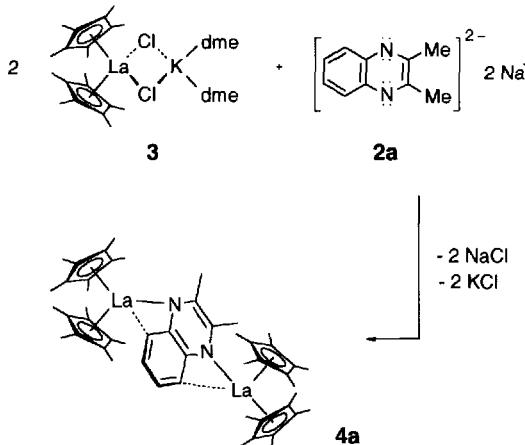
[*] Dr. J. Scholz, Dipl.-Chem. A. Scholz
Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle-Wittenberg
Geusaer Straße, D-06217 Merseburg
Telefax: Int. + 3461/46 2370

Prof. Dr. H. Schumann, Dr. R. Weimann, Dr. C. Janiak
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität Berlin

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. K.-H. Thiele danken wir für sein Interesse.

Chinoxalin und Phenazin als benzo- bzw. dibenzoanellierte Ringsysteme des Pyrazins lassen sich im Gegensatz zu Pyrazin sogar elektrochemisch^[6] oder durch Reduktion mit Alkalimetallen^[7] in ihre Dianionen überführen. Sie bilden auf diese Weise besonders reaktive, formal antiaromatische 12- π - bzw. 16- π -Elektronensysteme, deren hohe Ladungsdichte bisher in nur wenigen Fällen durch Alkali- oder Erdalkalimetall-Ionen stabilisiert werden konnte^[8]. Wir haben jetzt gefunden, daß diese elektronenreichen N-Heteroaren-Dianionen auch zwei Lanthanocen-Einheiten verbrücken können und berichten hier über die Synthese und Kristallstrukturanalysen der Komplexe **4a** und **4b**, der ersten Beispiele für diesen neuen Verbindungstyp.

2,3-Dimethylchinoxalin **1a** wird durch zwei Moläquivalente Natrium in THF rasch unter Bildung einer tiefblauen Lösung zum 12- π -Dianion **2a** reduziert. Dieses reagiert mit **3** im Molverhältnis 2:1 zum neuen zweikernigen Lanthanocen-Komplex **4a**, der in Form dunkelgrüner, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle isoliert werden kann (Schema 1). Bereits



Schema 1. dme = Dimethoxyethan.

die NMR-Spektren dieser Verbindung lassen ungewöhnliche Bindungsverhältnisse erwarten. So sind die Signale der 2,3-Dimethylchinoxalin-H-Atome H24 und H24a' ($\delta = 4.22$) sowie H25 und H25a' ($\delta = 5.66$, AA'XX'-Spinsystem, Numerierung entsprechend Abb. 1) gegenüber denen des freien Liganden um $\Delta\delta = 3$ bzw. 2.4 hochfeldverschoben^[9]. Die ungleichmäßige Ladungsverteilung deutet dabei auf einen paramagnetischen Ringstrom hin, wie er für 4n- π -Elektronensysteme, z.B. das von Naphthalindilithium $\text{Li}_2[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ ^[10b] charakteristisch ist. Besonders stark abgeschirmt sind auch die Brückenzug-C-Atome C24 und C24' ($\delta = 89.9$). Im Gegensatz zu den ^1H -NMR-Signallagen werden die Signallagen der ^{13}C -Kerne kaum von Ringstromeffekten beeinflußt und geben weitgehend die reale Ladungsverteilung wieder. Demnach ist also die negative Ladungsdichte im Brückenzug von **4a** noch höher als bei 2,3-Diphenylchinoxalindinatrium $\text{Na}_2[\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{-}2,3\text{-Ph}_2]$ (vergleichbares Signal bei $\delta = 100.3$)^[7]. Im kürzlich beschriebenen 1,4-Dihydrochinoxalin-Derivat 1,4-[Me₂(tBu)Si]₂(C₈H₆N₂) fließt dagegen die Ladungsdichte des 4n- π -Elektronensystems über kovalente N-Si-Bindungen zu den stabilisierenden R₃Si-Acceptorssubstituenten ab, die Elektronendelokalisation aus dem Heteroaren- in den Arenteil ist außerdem gering^[8a].

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse von **4a**^[11]. Zwei Cp*₂La-Einheiten sind einander gegenüberliegend an das planare Chinoxalin-Dianion gebunden. Die N-Atome des Brückenzugs sind dabei die elektrostatisch

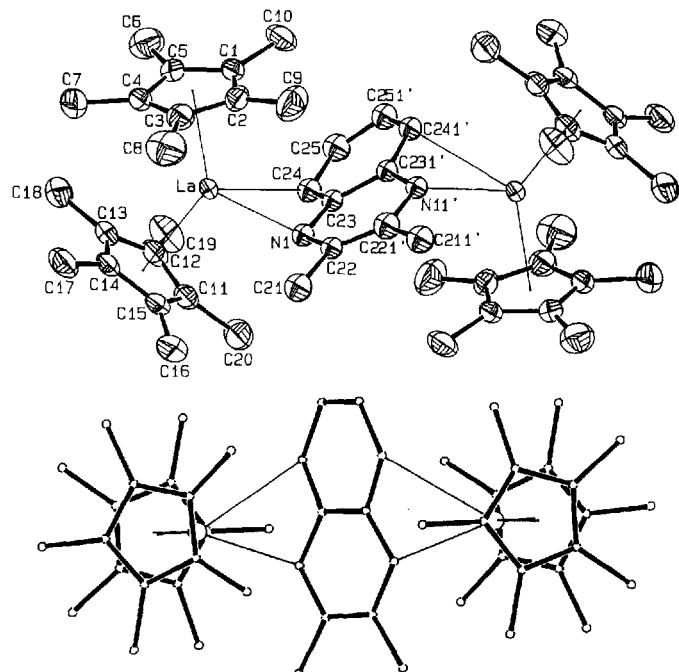
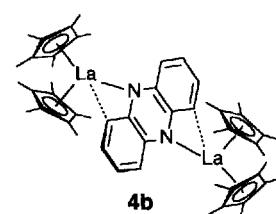


Abb. 1. Struktur von **4a** im Kristall. Das 2,3-Dimethylchinoxalin-Dianion zeigt eine Fehlordnung, die durch zwei um 180° gegeneinander verdrehte Moleküllagen bestimmt wird. Der Übersichtlichkeit halber ist nur eine der beiden Anordnungen abgebildet. Oben: ORTEP-Darstellung. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$], (Cp*₁ und Cp*₂ sind die Zentripositionen der η^5 -gebundenen Cyclopentadienyliganden C1-C5 und C11-C15): La-N1 2.409(4), La-N1a 2.444(4), La-Cp*₁ 2.521(1), La-Cp*₂ 2.537(1), La-C23 2.846(5), La-C23a 2.918(4), La-C24 2.903(5), La-C24a 2.891(5), N1-C22 1.400(6), N1-C23 1.355(6), N1a-C22a 1.391(6), N1a-C23a 1.360(6), C22-C22a 1.37(1), C23-C23a 1.445(8), C24-C25 1.419(7), C24a-C25a 1.453(7), C23-C24 1.376(7), C23a-C24a 1.400(7), C25-C25a 1.37(1), Cp*₁-La-Cp*₂ 136.6(1). Unten: Der Komplex in „Aufsicht“ zur Verdeutlichung der Bindungsverhältnisse.

günstigsten Bindungspartner für die Lanthanocen-Einheiten, deshalb sind die La-N-Kontakte kurz [La-N1 2.409(4), La-N1a 2.444(4) \AA] und entsprechen bekannten La-N-Abständen^[12]. Beide La-Atome sind allerdings in einem Abstand von 1.770(5) \AA oberhalb und unterhalb der Chinoxalin-Ebene angeordnet, was auf einen partiellen π -Charakter der La-N-Wechselwirkung hindeutet. Die Tendenz der beiden La-Atome nach einer hohen Koordinationszahl wird durch deren zusätzliche Wechselwirkung mit den Chinoxalin-Atomen C24 und C24' erfüllt. Diese La-C-Abstände sind nur unwesentlich größer als der durchschnittliche La-C_{Cp*}-Abstand (2.789 bzw. 2.806 \AA) oder aber solche La-C-Kontakte wie im kürzlich beschriebenen $[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]^-$ -Ion (La-C_{Mittelwert} 2.811 \AA)^[13]. Außer der bemerkenswerten Hochfeldlage des ^{13}C -NMR-Signals von C24 und C24' deutet deren relativ kleine $J(\text{C}, \text{H})$ -Kopplung von nur 144.4 Hz darauf hin, daß diese La-C-Wechselwirkung auch in Lösung stattfindet und die entsprechenden C-H-Bindungen an der Chinoxalin-La-Wechselwirkung im Sinne einer agostischen C-H \rightarrow La-Bindung beteiligt ist.

Auf ähnliche Bindungsverhältnisse weist das ^1H -NMR-Spektrum auch im Fall des Phenazin-Komplexes **4b** hin. Dieser bildet sich in Form orangefarbener Kristalle, wenn eine bordeauxrote Suspension von $\text{Na}_2[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]$ **2b**, die sich nach mehrtagiger Reaktion von Phenazin **1b** mit Na-Grieß in THF bildet, mit **3** umgesetzt wird. **4b** ist wie **4a** extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich.



tigkeitsempfindlich, im Unterschied zu **4a** jedoch merklich schlechter in *n*-Pentan, Diethylether oder Toluol löslich. Abbildung 2 zeigt die Struktur von **4b** im Kristall^[11]. In wichtigen Merkmalen stimmen die Strukturen von **4a** und **4b** überein. Wie bei **4a** sind in **4b** die La-Atome durch enge Kontakte mit den N-Atomen sowie durch je eine weitere Wechselwirkung mit C22 und C22' an den planaren Brückenliganden gebunden. Ebenfalls in Einklang mit der Struktur von **4a** sind dabei die La-Atome jeweils um 1.870(5) Å nach beiden Seiten der Phenazin-Ebene ausgelenkt. Die Besonderheit der Struktur von **4b** besteht jedoch zweifellos in der versetzten Anordnung der beiden Cp₂La-Einheiten an der Peripherie des Brückenliganden. Auf diese Weise wird offensichtlich die dipolare Abstoßung zwischen den Cp₂La-Einheiten minimiert.

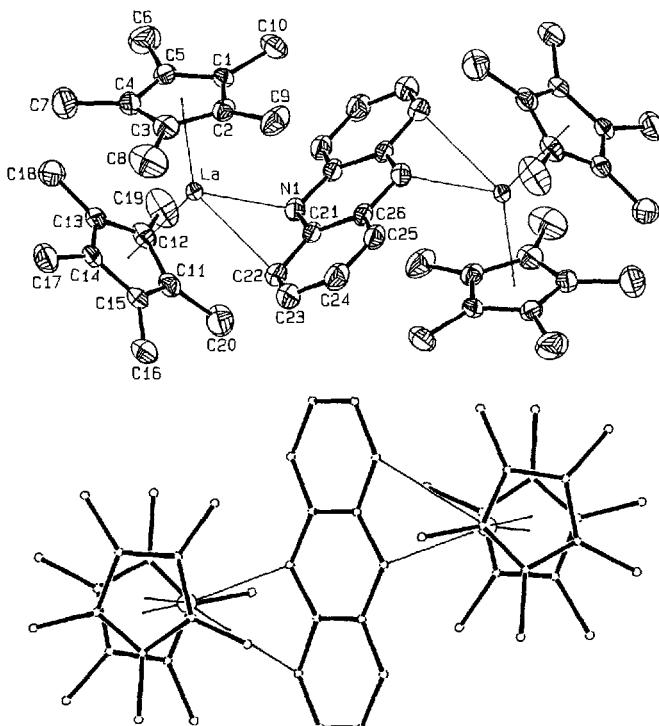


Abb. 2. Struktur von **4b** im Kristall. Oben: ORTEP-Darstellung. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]. (Cp*1 und Cp*2 sind die Zentroidpositionen der η^5 -gebundenen Cyclopentadienylliganden C1-C5 und C11-C15): La-N1 2.452(2), La-C21 2.920(2), La-C22 2.931(2), La-Cp*1 2.525(1), La-Cp*2 2.541(1), N1-C21 1.383(3), C21-C22 1.403(3), C22-C23 1.401(4), C23-C24 1.368(4), C24-C25 1.404(4), C25-C26 1.389(3), C21-C26 1.427(3), Cp*1-La-Cp*2 2.135,9(1). Unten: Der Komplex in „Aufsicht“ zur Verdeutlichung der Bindungsverhältnisse.

Die Bindungen von den La-Atomen zu den Brückenligand-Atomen C24 und C24' in **4b** wie auch zu C22 und C22' in **4b** lassen sich theoretisch einfach begründen. So zeigt eine PM3-Rechnung^[14] für das Phenazin- und das 2,3-Dimethylchinoxalin-Dianion neben den erwartet hohen Ladungsdichten an den N-Atomen weitere Ladungsmaxima genau an diesen Ringkohlenstoffatomen (Abb. 3). Die den N-Atomen benachbarten quartären Kohlenstoffatome C23 und C23' in **4b** sowie C21 und C21' in **4b** sind hingegen positiv polarisiert. Ihr relativ kurzer Abstand zu den La-Atomen ist demzufolge nicht das Ergebnis einer bindenden Wechselwirkung mit dem Metall, sondern wird offensichtlich nur durch die besondere Koordinationsweise der Brückenliganden erzwungen. Die in den Kristallstrukturanalysen von **4a** und **4b** ermittelten relativen und absoluten Bindungslängenvariationen der N-Heterocyclen^[9] lassen sich

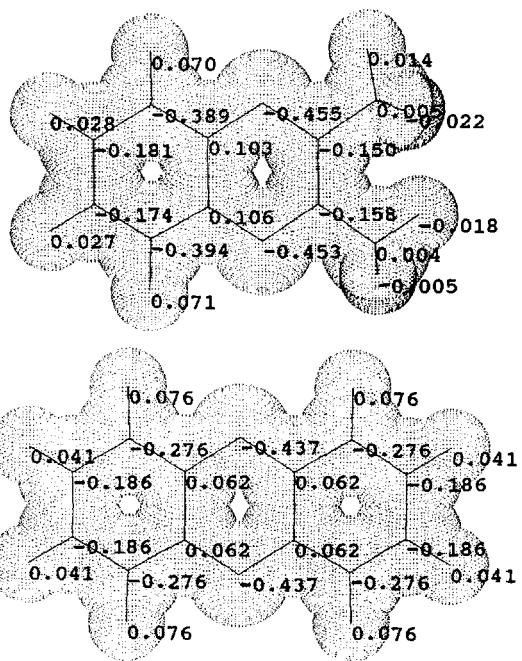


Abb. 3. Ladungsverteilung im PM3-optimierten [14] 2,3-Dimethylchinoxalin (oben) und Phenazin-Dianion (unten).

durch diese PM3-Optimierung ihrer dianionischen Struktur ebenfalls anschaulich nachvollziehen.

Bereits in unpolaren Lösungsmitteln wie [D₈]Toluol scheint die partielle La-N- π -Wechselwirkung, die die Auslenkung der Cp₂La-Einheiten aus den N-Heteroaren-Ebenen erklärt, aufgehoben zu sein. Zumindest ergeben alle vier Cp*-Liganden von **4a** und **4b** im Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektrum ein scharfes Signal. Dieses Cp*-Signal wie auch die Signale der 2,3-Dimethylchinoxalin-H-Atome von **4a** bleiben bei Abkühlung auf -80 °C (500 MHz) nahezu unverändert (siehe Experimentelles). Es ist auch nicht auszuschließen, daß selbst noch bei tiefer Temperatur die Cp₂La-Einheiten z.B. um die La-N-Bindung rotieren. Erwähnenswert ist allerdings, daß die Farbe einer Toluolösung von **4a** bei Abkühlung reversibel von grün nach dunkelrot umschlägt.

Der Strukturtyp von **4a** und **4b** ist neu für Organolanthanoide und ähnelt am ehesten den weitgehend ionisch aufgebauten „aromatischen Alkalimetallamiden“^[15]. Wegen ihrer hohen Ladungsdichte sind das Chinoxalin- und das Phenazin-Dianion als heteroatommodifizierte 4-*n*- π -Anti-Hückel-Systeme besonders interessante „molekulare Brücken“. Wir untersuchen nun solche Komplexe, bei denen zwei paramagnetische Metallzentren durch diese antiaromatischen Brückenliganden miteinander verknüpft werden.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in wasserfreien und entgasten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt.

4a: In 100 mL THF werden 1.29 g (8.15 mmol) 2,3-Dimethylchinoxalin mit 0.375 g (16.31 mmol) Natrium zur Reaktion gebracht, bis das Metall unter Bildung einer tiefblauen Lösung vollständig umgesetzt ist. Anschließend wird diese Lösung bei -50 °C tropfenweise zu einer Lösung von [Cp₂La(μ -Cl)₂K(dme)]₂, hergestellt aus 4.0 g (16.31 mmol) LaCl₃ und 8.61 g (32.6 mmol) {Cp₂K(dme)}₂ in 200 mL THF, gegeben. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur und Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum läßt sich **4a** durch Extraktion des Rückstandes mit 100 mL Diethylether isolieren. Umkristallisieren aus *n*-Pentan ergibt 2.77 g (Ausbeute 17%) dunkelgrüne Kristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind. $T_{\text{rec.}} \approx 115$ °C. Korrekte Elementaranalyse. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 5.66$ (m, ³J(H_A, H_X) = 6.0 Hz, ⁴J(H_A, H_X) = 1.3 Hz, 2H; C₆H₄N₂, 2,3-

Me_3), 4.22 (m, $^3\text{J}(\text{H}_\alpha, \text{H}_\beta) = 6.0 \text{ Hz}$, $^4\text{J}(\text{H}_\alpha, \text{H}_\gamma) = 1.3 \text{ Hz}$; $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{-}2,3\text{-Me}_2$), 2.22 (s, 60 H; C_5Me_5), 1.50 (s, 6 H; $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{-}2,3\text{-Me}_2$); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -80°C): $\delta = 5.73$ (m, 2 H; $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{-}2,3\text{-Me}_2$), 4.23 (m, 2 H; $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{-}2,3\text{-Me}_2$), 2.04 (s, 60 H; C_5Me_5), 1.50 (s, 6 H; $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{-}2,3\text{-Me}_2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 150.7$ (s, $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{-}2,3\text{-Me}_2$), 122.2 (s, $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{-}2,3\text{-Me}_2$), 119.8 (dd, $^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 159.3 \text{ Hz}$; $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{-}2,3\text{-Me}_2$), 119.1 (s, C_5Me_5), 89.9 (ddd, $^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 144.4 \text{ Hz}$; $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{-}2,3\text{-Me}_2$), 18.5 (q, $^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 124.6 \text{ Hz}$; $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{-}2,3\text{-Me}_2$), 9.6 (q, $^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 125.2 \text{ Hz}$; C_5Me_5).

4b: In 100 mL THF werden 1.47 g (8.15 mmol) Phenazin mit 0.375 g (16.31 mmol) Natrium umgesetzt, wobei sich eine bordeauxrote Suspension bildet. Diese wird anschließend bei -50°C tropfenweise zu einer Lösung von $[\text{Cp}_2^*\text{La}(\mu\text{-Cl})_2\text{K}(\text{dme})_2]$, hergestellt aus 4.0 g (16.31 mmol) LaCl_3 und 8.61 g (32.6 mmol) $[\text{Cp}^*\text{K}(\text{dme})]$ in 200 mL THF, gegeben. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur und Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Aus dem Extrakt scheidet sich **4b** in Form orangefarbener Kristalle ab (Ausbeute 1.63 g, 10%). Nochmaliges Umkristallisieren aus Diethylether ergibt für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle. $T_{\text{Zers.}} \approx 80^\circ\text{C}$. Korrekte Elementaranalyse. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 6.19$ (m, AA'XX', 4 H; $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), 5.29 (m, AA'XX', 4 H; $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), 2.06 (s, 60 H; C_5Me_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 145.5$ ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), 121.1 (C_5Me_5), 119.9, 106.4 ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), 10.6 (C_5Me_5).

Eingegangen am 14. Dezember 1993 [Z 6560]

- [1] D. Kahn, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 837–853; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 834–850.
- [2] a) W. Kaim, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 609–610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 613–614; b) W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 160–166.
- [3] O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 68–69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 79–80.
- [4] Zahlreiche Beispiele für derartige Strukturvarianten sind inzwischen sowohl aus der Hauptgruppenmetall- als auch aus der Übergangsmetallchemie bekannt. Von besonderem Interesse sind zweifellos solche Komplexe, in denen das N-Heteroaren wie im Creutz-Taube-Ion $[(\text{NH}_3)_2\text{Ru}(\mu\text{-C}_4\text{H}_4\text{N}_2)\text{Ru}(\text{NH}_3)_2]^+$ als π -Ligandenbrücke den Ladungstransfer zwischen zwei Metallatomen ermöglicht. C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988–3989; b) *ibid.* **1973**, *95*, 1086–1094; c) U. Fürholz, H. B. Bürgi, F. E. Wagner, A. Stebler, J. H. Ammeter, E. Krausz, R. J. H. Clark, M. J. Stead, A. Ludi, *ibid.* **1984**, *106*, 121–123; weitere Beispiele: d) $[(\text{Cp}_3\text{Yb})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_4\text{N}_2)]$; E. C. Baker, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2710–2714; e) $[(\text{Cp}_2^*\text{Ba})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_4\text{N}_2)]$; R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *429*, 143–152.
- [5] a) W. Kaim, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 910–918; b) R. Groß, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 610–611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 614–615; c) R. Groß, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 498–506.
- [6] R. M. Crooks, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1274–1284.
- [7] a) A. Minsky, Y. Cohen, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1501–1505; b) Y. Cohen, A. Y. Meyer, M. Rabinovitz, *ibid.* **1986**, *108*, 7039–7044.
- [8] a) $[\text{Mg}_2\text{Br}_2(\mu\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{thf})_2]$; P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1162–1164; b) $[\text{Li}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-NC}_{12}\text{H}_8\text{N})(\text{thf})_4]$; L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, A. H. White, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3978–3980; Nicht berücksichtigt wurden an dieser Stelle die durch π -Acceptorssubstituenten (z.B. SiR_3) in 1,4-Position stabilisierten 1,4-Dihydropyrazin-, 1,4-Dihydrochinonalin- und 1,4-Dihydrophenazinverbindungen; c) W. Kaim, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 621–622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 600–601; d) 1,4-($\text{Me}_3\text{M}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$ ($\text{M} = \text{Si, Ge}$); H.-D. Hausen, O. Mundt, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 321–337; e) 1,4-[$(t\text{Bu})\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$; A. Lichtblau, H.-D. Hausen, W. Kaim, Z. *Naturforsch. B* **1993**, *48*, 713–718; f) 1,4-[$(t\text{Bu})\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{C}_4\text{Me}_4\text{N}_2$; W. Kaim, A. Lichtblau, H.-D. Hausen, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, 167–173.
- [9] **1a:** $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 8.04$ (m, AA'XX', 2 H; $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{-}2,3\text{-Me}_2$), 7.21 (m, AA'XX', 2 H; $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{-}2,3\text{-Me}_2$), 2.16 (s, 6 H; $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{-}2,3\text{-Me}_2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 153.5$, 141.9, 128.9, 128.6 ($\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{-}2,3\text{-Me}_2$), 22.8 ($\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{-}2,3\text{-Me}_2$). **1b:** $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 8.13$ (m, AA'XX', 4 H; $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), 7.17 (m, AA'XX', 4 H; $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 144.0$, 130.9, 130.3; siehe auch A. E. A. Porter in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 3, Part 2B, (Hrsg.: A. J. Boulton, A. McKillop), Pergamon Press, Oxford, **1988**, Kap. 2.14, zit. Lit.
- [10] a) $[\text{C}_{10}\text{H}_8]^{2-}$; R. Benken, H. Günther, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 694–702; b) $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}]^{2-}$; K. Müllen, *ibid.* **1976**, *59*, 1357–1359.

- [11] a) Kristalldaten für **4a**: Summenformel $\text{C}_{50}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{La}_2 \cdot \text{OC}_4\text{H}_{10}$, $M_r = 976.93 \text{ g cm}^{-3}$ (ohne Et_2O), Kristallgröße $0.30 \times 0.26 \times 0.50 \text{ mm}^3$, $a = 1034.8(1)$, $b = 1102.2(2)$, $c = 1148.7(3) \text{ pm}$, $\alpha = 81.71(2)$, $\beta = 78.01(2)$, $\gamma = 88.74(1)^\circ$, $V = 1268.2(4) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.356 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 15.82 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 543$, Kristallsystem triklin, Raumgruppe $P1$ (Nr. 2), Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, Graphit-Monochromator, Meßtemperatur 160 K , 4694 gemessene Reflexe, 4330 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.0179$) und 4187 beobachtete Reflexe [$F_o \geq 2\sigma(F_o)$], empirische Absorptionskorrektur (Ψ -Scans), 393 Parameter verfeinert, $R = 0.021$, $R_w = 0.024$, Restelektronendichte: max. 0.49, min. $-0.49 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$.

4b: Summenformel $\text{C}_{52}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{La}_2 \cdot \text{OC}_4\text{H}_{10}$, $M_r = 998.94 \text{ g cm}^{-3}$ (ohne Et_2O), Kristallgröße $0.30 \times 0.26 \times 0.50 \text{ mm}^3$, $a = 1029.0(1)$, $b = 1114.9(2)$, $c = 1142.1(3) \text{ pm}$, $\alpha = 82.15(2)$, $\beta = 78.58(2)$, $\gamma = 87.32(1)^\circ$, $V = 1271.9(5) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.400 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 15.72 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 543$, Kristallsystem triklin, Raumgruppe $P1$ (Nr. 2), Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, Graphit-Monochromator, Meßtemperatur 160 K , 4694 gemessene Reflexe, 4404 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.0199$) und 4263 beobachtete Reflexe [$F_o \geq 2\sigma(F_o)$], empirische Absorptionskorrektur (Ψ -Scans), 335 Parameter verfeinert, $R = 0.019$, $R_w = 0.021$, Restelektronendichte: max. 0.48, min. $-0.48 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57974 angefordert werden.

- [12] Beispiele für La-N- σ -Bindungen: a) $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{La}(\text{Ph}_2)_3][\text{Li}(\text{dme})_3]$ La-N 2.443(7)–2.469(8) Å, Durchschnitt 2.459(7) Å, J. Guan, S. Jin, Y. Lin, Q. Shen, *Organometallics* **1992**, *11*, 2483–2487; b) $[\text{Cp}_2^*\text{LaNHCH}_3(\text{NH}_2\text{CH}_3)]$ La-N 2.323(1) und 2.302(10) Å, La \leftarrow N 2.70(1) Å, M. R. Gagné, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275–294.
- [13] R. Taube, H. Windisch, F. H. Görlich, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 85–91.
- [14] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209–221; b) J. J. P. Stewart in *Reviews in Computational Chemistry* (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH, Weinheim, **1990**, S. 45ff.
- [15] a) R. Hacker, E. Kaufmann, P. von Raguer Schleyer, W. Mahdi, H. Dietrich, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1533–1538; b) K. Gregory, M. Bremer, P. von Raguer Schleyer, P. A. A. Klusener, L. Brandsma, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1261–1264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1224–1226.

Strukturelle und magnetische Charakterisierung eines neuen, siebenkernigen Hydroxo-verbrückten Kupfer(II)-Clusters mit einem Zentralgerüst aus zwei eckenverknüpften Würfeln**

José Antonio Real, Giovanni De Munno, Rosaria Chiappetta, Miguel Julve*, Francesc Lloret, Yves Journaux*, Jean-Christophe Colin und Geneviève Blondin

Übergangsmetallcluster mit würzelförmigem Zentralgerüst sind eine sehr wichtige Verbindungsklasse^[1]. Vom zweiwertigen Kupfer sind einige Beispiele Alkoxo-verbrückter Cu^{II}-Tetramere mit würzelförmigem Zentralgerüst bekannt, deren magnetische Eigenschaften unter Berücksichtigung der Austauschwechselwirkungen zwischen allen vier Metall-Ionen adäquat beschrieben werden konnten^[2,3]. Diese Tetramere sind aus zwei planaren, zweikernigen Di(μ -alkoxo)-verbrückten Kupfer(II)-Komplexen aufgebaut, die über schwache, apicale Cu-Alkoxoligand-Wechselwirkungen miteinander verbunden sind. Die Strukturverwandtschaft zwischen Alkoxo- und Hydroxo-verbrückten Kupfer(II)-Verbindungen wird deutlich im Falle von $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{OH})_4](\text{PF}_6)_4$ ($\text{bpy} = 2,2'\text{-Bipyridin}$)^[4], dem ersten Hydroxo-verbrückten Cu₄(OH)₄-Tetramer, in dem zwei fast planare Di(μ -hydro-

[*] Prof. M. Julve, Dr. J. Real, Dr. F. Lloret
Departament de Química Inorgànica,
Facultat de Química de la Universitat de València

Dr. Moliner 50, E-46100-Burjassot, València (Spanien)
Telefax: Int. +6/3864322

Prof. G. De Munno, R. Chiappetta
Dipartimento di Chimica, Università della Calabria

Dr. Y. Journaux, J.-C. Colin, Dr. G. Blondin
Laboratoire de Chimie Inorganique, URA CNRS 420

Université de Paris Sud
F-91405 Orsay (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der spanischen Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) (PB91-0807-C02-01), vom italienischen Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica und vom Spanish-French Integrated Actions-Programm gefördert.