

geschieht bevorzugt in einer intramolekularen Gleichgewichtsreaktion unter Bildung des jeweils diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexes^[9]. Das Ergebnis belegt, daß im Verlauf einer „Major-minor-Isomerisierung“^[9, 10] eine reversible Koordination des Alkens an den Katalysator gegenüber der intermolekularen Isomerisierung bevorzugt ist, ohne daß **2g** die Koordinationssphäre des Katalysators verläßt. Ob tatsächlich auch der paarweise Austausch der geminalen Alkenprotonen über den in Abbildung 4 gezeigten analogen intramolekularen Mechanismus erfolgt, kann allerdings derzeit noch nicht entschieden werden. Hierzu müssen Intermediate der Austauschreaktion isoliert und charakterisiert werden.

Experimentelles

Alle Substrate wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt: **2a,b,e-h** (Aldrich), **2c,d** (Promochem).

Deuterierungen: Das NMR-Röhrchen (Wilmad WPS500) wird mit 1 mL Aceton p. A. (Aldrich) (5 min mit Argon entgast), ca. 40 µL Substrat **2a,g** (bzw. 20 mg **2b**) sowie 5 mg **1** gefüllt, ein Druck von ca. 3 bar D₂ aufgepreßt und 1 min geschüttelt. Von der erhaltenen Lösung werden sofort ²H-NMR- und ²H/¹H-NMR-Spektren aufgenommen.

Reaktionen mit p-H₂: Parawasserstoff wird bei 77 K in einer Aktivkohledurchflussszelle angereichert (ca. 50 %) und dieser kontinuierlich entnommen [11]. Das NMR-Röhrchen wird mit 1 mL [D₆]Aceton (Promochem), jeweils unterschiedlichen Substratmengen (20 µL **2f,g**; 40 µL **2a,c,d**; 5 mg **2b,e,h**, 5 mg **1** gefüllt, ein Druck von ca. 3 bar p-H₂ aufgepreßt, ca. 10 s geschüttelt und in das NMR-Spektrometer gegeben. Anschließend wird direkt ein ¹H-NMR-Spektrum mit einem 45°-Puls aufgenommen [2]. ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]Aceton, 25 °C):

2a: δ = 3.71 (s, 3H; CH₃), 5.87 (dd, ³J(H,H) = 10.27 Hz, ²J(H,H) = 2.06 Hz, 1H; =CHH) 6.14 (dd, ³J(H,H) = 17.15 Hz, ²J(H,H) = 10.27 Hz, 1H; =CH), 6.35 (dd, ³J(H,H) = 17.15 Hz, ²J(H,H) = 2.06 Hz, 1H; =CHH).

2b: δ = 3.33 (d, ⁴J(H,H) = 1.16 Hz, 2H; CH₂), 5.75 (dt, ²J(H,H) = 1.6 Hz, ⁴J(H,H) = 1.16 Hz, 1H; =CHH), 6.23 (d, ²J(H,H) = 1.6 Hz, 1H; =CHH).

Simulationsparameter des geminal mit p-H₂ umgesetzten Reaktanten von **2d**: **2d'**: δ = 5.61 (dd, ²J(H,H) = 1.62 Hz, ⁴J(H,D) = 0.25 Hz, 1H; =CHH), 6.04 (dd, ²J(H,H) = 1.62 Hz, ⁴J(H,D) = 0.16 Hz, 1H, =CHH), **D** (dd, ⁴J(D,H) = 0.25 Hz, ⁴J(D,H) = 0.16 Hz, 3D; CD₃).

Eingegangen am 28. Mai 1996 [Z9155]

Stichworte: Deuterierungen · NMR-Spektroskopie · Parawasserstoff · Reaktionsmechanismen

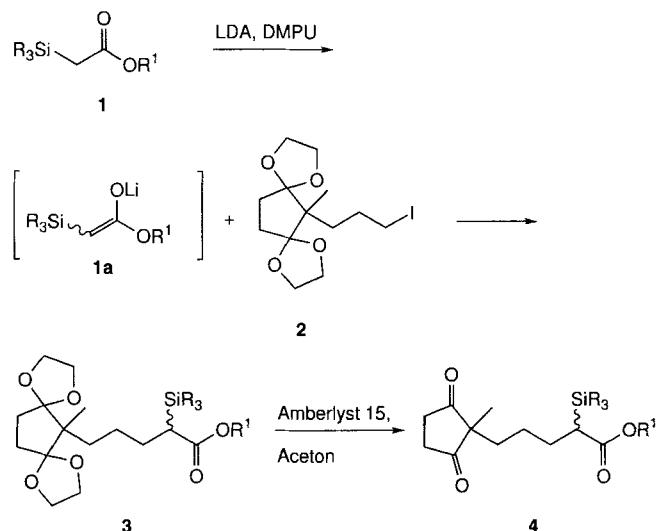
- [1] A. Thomas, M. Haake, F.-W. Grevels, J. Bargon, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 820–822; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 755–757; A. Harthun, K. Woelk, A. Weigt, J. Bargon, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11199–11206, zit. Lit.
- [2] C. R. Bowers, D. P. Weitekamp, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 2645–2648, zit. Lit.
- [3] C. R. Bowers, D. P. Weitekamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5541–5542.
- [4] R. U. Kirss, T. C. Eisenschmidt, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8564–8566.
- [5] R. Selke, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 241–248.
- [6] Die Simulationen wurden mit Hilfe des von T. Greve entwickelten Programms PHIP++ erhalten.
- [7] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1992**, S. 438ff.
- [8] W. Leitner, J. M. Brown, H. Brunner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 152–159, sowie darin zitierte Arbeiten.
- [9] R. Kadyrov, T. Freier, D. Heller, M. Michalik, R. Selke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1745–1746.
- [10] J. A. Ramsden, T. D. W. Claridge, J. M. Brown, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2469–2471.
- [11] J. Kandels, K. Woelk, J. Bargon, *Z. Phys. Chem.* **1993**, *180*, 65–93.
- [12] Nachdem diese Untersuchung abgeschlossen und zur Veröffentlichung eingereicht war, erfuhren wir von einem ähnlichen Postulat der Autoren D. J. Hardick, I. S. Blagbrough und B. V. L. Potter (*J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5897–5903). Deren Untersuchungen beweisen allerdings nicht, daß die Wasserstoffatome auch jeweils paarweise transportiert werden können.

Asymmetrische Cyclisierung von α -Silylestern zu funktionalisierten Hydrindanonen**

Dieter Schinzer*, Thorsten Blume und Peter G. Jones

Intramolekulare Additionen von α -Silylestern an Carbonylfunktionen – intramolekulare Peterson-Olefinitionen^[11] – sind selten^[2, 3]. Die Ausgangsverbindungen müssen sorgfältig ausgewählt werden, damit es durch die eingesetzte Base nicht zu Konkurrenzdeprotonierungen an den weiteren CH-aciden Positionen der Carbonylkomponente kommen kann, was die Anwendungsmöglichkeiten der Peterson-Olefinition als Cyclisierungsreaktion deutlich einschränkt. Wir berichten hier erstmals über Desilylierungen von alicyclischen Tricarbonylverbindungen, wobei selektiv Esterenolate gebildet werden, die unter einer gekreuzten, intramolekularen Aldolreaktion zu funktionalisierten Hydrindanonen (**5**, **6**) reagieren. Die Cyclisierungsprodukte sind äußerst wichtige Synthesebausteine für die Steroidsynthese (siehe z. B. das Hajos-Wiechert-Keton)^[4].

Die benötigten Ausgangsverbindungen lassen sich problemlos über eine kurze Synthesesequenz aufbauen: Die Umsetzung des α -Silyesters **1** mit **2**^[5] liefert das Diketal **3**, das in Gegenwart von Amberlyst 15 zum Diketon **4** gespalten wird^[6] (Schema 1, Tabelle 1). Setzt man **4a** ($R^1 = Me$; $SiR_3 = SiMe_3$) bei $-78^\circ C$



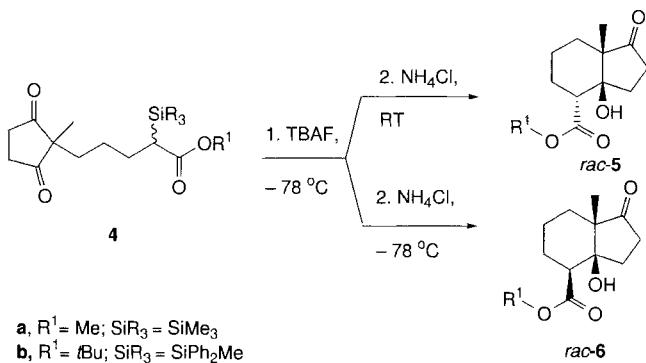
Schema 1. Synthese von **4**. R¹ = Me, tBu, (-)-Menthyl, (-)-, (+)-Phenylmenthyl; SiR₃ = SiMe₃, SiPh₂Me.

mit einem Äquivalent Tetra-n-butylammoniumfluorid (TBAF) um, so erhält man ausschließlich – abhängig von den Aufarbeitungsbedingungen (Hydrolyse bei $-78^\circ C$ oder bei Raumtemperatur (RT)) – die funktionalisierten Hydrindanone *rac*-**5** oder *rac*-**6** (Tabelle 1; die relativen Konfigurationen wurden durch

[*] Prof. Dr. D. Schinzer, Dipl.-Chem. T. Blume
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106-Braunschweig
Telefax: Int. + 49/531/391-5386
E-mail: D.Schinzer@tu-bs.de

Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Analytische und Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert (Promotionsstipendium für T. B.). Der Schering AG, Berlin, danken wir für finanzielle Unterstützung sowie für Chemikalienspenden.

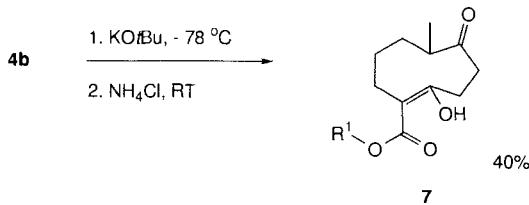


COSY- und NOE-NMR-Experimente bestimmt). Setzt man weniger als ein Äquivalent TBAF ein, ist der Umsatz nicht vollständig. Dieser Befund spricht dafür, daß es sich bei dieser Reaktion um eine Sequenz aus Desilylierung und Aldolreaktion handelt^[7]. Die Umsetzung mit Lithiumdiisopropylamid liefert kein Cyclisierungsprodukt. Dagegen isoliert man nach Reaktion mit Kalium-*tert*-butylalkoholat *rac*-5 in 23% Ausbeute^[6].

Tabelle 1. Ausbeuten der Synthesen von 3 und 4 sowie der Cyclisierung zu *rac*-5 und *rac*-6.

Ausgangsverbindung SiR ₃	R ¹	Ausbeute [%]		<i>rac</i> -5	<i>rac</i> -6
		3	4		
1a	SiMe ₃	Me	70	77	41
1b	SiPh ₂ Me	tBu	73	62	40
1c	SiPh ₂ Me	(-)-Menthyl	59	62	
1d	SiMe ₃	(-)-Phenylmenthyl	72	71	
1e	SiMe ₃	(+)-Phenylmenthyl	69	71	

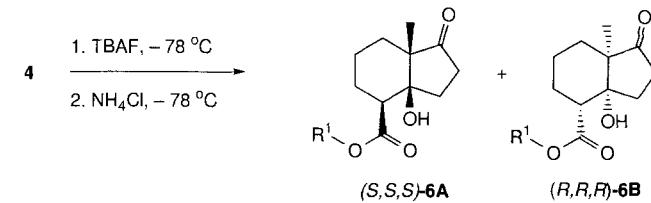
Die Umsetzung des *tert*-Butylesters **4b** (R¹ = tBu; SiR₃ = SiPh₂Me) verläuft anders: Mit TBAF entstehen – je nach Aufarbeitungsbedingungen (Hydrolyse bei -78 °C oder bei RT) – die erwarteten Hydrindanone **rac**-5 und **rac**-6 (R¹ = tBu). Überraschenderweise führt die Umsetzung von **4b** mit Kalium-*tert*-butylalkoholat als Base zum mittelgroßen Ring **7** (R¹ = tBu) in 40% Ausbeute^[6]. Nach der Cyclisierung wird hierbei offenbar in einer Retro-Aldolreaktion^[8] der monocyclische Neunring gebildet, der als β-Oxoester vollständig in der Enolform vorliegt.



Da die Ausgangsverbindungen **4** ein Prochiralitätszentrum mit diastereotopen Gruppen enthalten, können sie prinzipiell zur asymmetrischen Synthese genutzt werden. Aus diesem Grund haben wir die optisch aktiven Ester **4c**–**4e** (R¹ = (-)-Menthyl, (-)- bzw. (+)-Phenylmenthyl) synthetisiert. Zur Herstellung von **4c** wurde das kommerziell erhältliche (-)-Menthylacetat wie beschrieben zunächst mit Diphenylmethyliodchlorid direkt C-silyliert^[9]; die Trimethylsilylderivate wurden nach der Silyketenacetalmethode^[10] hergestellt. Der resultierende α-Sylester wurde mit dem Diacetaliodid **2** alkyliert und die Acetalgruppen

dann unter Bildung eines nicht trennbaren Diastereomerengemisches gespalten (**4c** (R¹ = (-)-Menthyl, SiR₃ = SiPh₂Me): 60:40).

Die Umsetzung von **4c** mit TBAF in THF bei -78 °C lieferte die all-*cis*-Verbindungen (*S,S,S*)-**6A** und (*R,R,R*)-**6B** als nicht trennbares Diastereomerengemisch in 61% Gesamtausbeute im Verhältnis 35:65^[6].



Im allgemeinen führt der Übergang von (-)-Menthol zu (-)-Phenylmenthol als chiralem Auxiliar zu einer stärkeren stereochemischen Diskriminierung^[11]. Daher haben wir die Phenylmentylester **4d** und **4e** (R¹ = (-)- bzw. (+)-Phenylmenthyl, SiR₃ = SiMe₃) synthetisiert und deren Cyclisierungen untersucht. Verbindung **4d** reagiert bei -78 °C mit TBAF in THF zu den Cyclisierungsprodukten (*S,S,S*)-**6A** und (*R,R,R*)-**6B** (R¹ = (-)-Phenylmenthyl) mit etwas besserem Diastereomerieverhältnis als beim Menthylester (Tabelle 2). Als weiterer präpara-

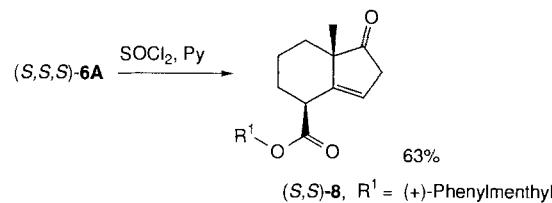
Tabelle 2. Desilylierung von **4** (SiR₃ = SiMe₃).

R ¹	Reaktionsbedingungen	T [°C]	6A : 6B	Ausbeute [%]
			6A	6B
(-)-Phenylmenthyl	TBAF, THF	- 78	31:69	26 58
(-)-Phenylmenthyl	TBAF, THF, HMPT [a]	- 78	34:66	25 49
(-)-Phenylmenthyl	TBAF, THF	-105	28:72	23 60
(-)-Phenylmenthyl	CsF, DMF/THF	- 70	31:69	13 29
(+)-Phenylmenthyl	TBAF, THF	- 78	71:29	55 22

[a] Hexamethylphosphorsäuretriamid.

tiver Vorteil kann herausgestellt werden, daß die Diastereomere (*S,S,S*)-**6A** und (*R,R,R*)-**6B** (R¹ = (-)-Phenylmenthyl) leicht Flash-chromatographisch trennbar sind. Die Umsetzung mit dem (+)-Phenylmentylester **4e** liefert den (*S,S,S*)-Phenylmentylester **6A** als Hauptprodukt. Die absoluten Konfigurationen von (*S,S,S*)-**6A** und (*R,R,R*)-**6B** (R¹ = (-)-Phenylmenthyl) wurden durch Kristallstrukturanalysen abgesichert^[12].

Verbindungen wie **6A** und **6B** sind interessante C-D-Ring-Syntheseintermediate für die biologisch aktiven Herzglycoside^[13]. Um zu den ebenfalls bedeutsamen *trans*-verknüpften C-D-Bausteinen für Vitamin-D₃-Synthesen^[14] zu gelangen, muß zunächst die tertiäre OH-Gruppe eliminiert werden. Die Umsetzung von (*S,S,S*)-**6A** in Pyridin (Py) und Thionylchlorid liefert ausschließlich die β,γ-ungesättigte Verbindung (*S,S*)-**8**, die zum gewünschten *trans*-Hydrindanon hydriert werden kann^[15].



Experimentelles

0.26 mL einer 1.1 M TBAF-Lösung (0.289 mmol) in THF wurden in 2 mL absolutem THF 20 min mit aktiviertem Molekularsieb bei Raumtemperatur gerührt, um restliches Wasser der TBAF-Lösung zu binden. Die resultierende wasserfreie TBAF-Lösung wurde tropfenweise zu einer auf -105°C gekühlten Lösung von 120 mg (0.241 mmol) des Diketons **4d** in 3 mL THF gegeben. Man ließ 20 min bei -105°C röhren und hydrolysiert anschließend mit NH_4Cl . Es wurde zweimal mit Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Extrakte wurden mit NaCl -Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel entfernt. Durch Flash-chromatographische Reinigung mit Pentan/Ether (5/1) erhielt man 62 mg (*R,R,R*)-**6B** ($\text{R}^1 = (-)$ -Phenylmethyl; 60%) und 24 mg (*S,S,S*)-**6A** ($\text{R}^1 = (-)$ -Phenylmethyl; 23%).

(*R,R,R*)-**6B** ($\text{R}^1 = (-)$ -Phenylmethyl): farblose Kristalle; Schmp. 96°C ; $[\alpha]^{20} = -13.37$ ($c = 0.8$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz): $\delta = 0.85$ (m, 1 H, C-14), 0.86 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 3 H, C-27), 0.92 (m, 1 H, C-17), 0.98 (s, 3 H, C-10), 1.02 (m, 1 H, C-7), 1.09 (m, 1 H, C-15), 1.19 (s, 3 H, C-19 oder C-20), 1.24 (m, 1 H, C-8), 1.28 (s, 3 H, C-19 oder C-20), 1.39 (m, 1 H, C-6), 1.40 (m, 1 H, C-7), 1.46 (m, 1 H, C-16), 1.51 (m, 1 H, C-6), 1.57 (dd, $^3J = 10.7$, 3.3 Hz, 1 H, C-5), 1.62 (m, 1 H, C-14), 1.64 (m, 1 H, C-15), 1.72 (m, 1 H, C-8), 1.84 (m, 1 H, C-17), 1.89 (ddd, $^2J = 12.9$, $^3J = 9.4$, 3.5 Hz, 1 H, C-3), 2.03 (m, 2 H, C-3/13), 2.15 (ddd, $^2J = 19.3$, $^3J = 9.4$, 9.1 Hz, 1 H, C-2), 2.49 (ddd, $^2J = 19.3$, $^3J = 10.3$, 3.5 Hz, 1 H, C-2), 4.79 (ddd, $^3J = 10.7$, 10.7, 4.3 Hz, 1 H, C-12), 4.83 (s, 1 H, OH), 7.12 (m, 1 H, Ar), 7.24 (m, 4 H, Ar); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz): 18.5 (q, C-10), 21.7 (q, C-27), 21.8 (t, C-7), 25.1 (q, C-19 oder C-20), 25.2 (t, C-6), 26.5 (t, C-15), 27.8 (q, C-19 oder C-20), 29.11 (t, C-8), 31.2 (d, C-16), 31.3 (t, C-3), 34.2 (t, C-2), 34.4 (t, C-14), 39.6 (s, C-18), 41.2 (t, C-17), 47.2 (d, C-5), 49.8 (d, C-13), 53.6 (s, C-9), 75.4 (d, C-12), 76.9 (s, C-4), 125.2 (3 x d, Ar), 127.9 (2 x d, Ar), 151.3 (s, C-21), 175.4 (s, C-11), 218 (s, C-1); MS (EI): m/z (%): 426 (M^+ , 2), 408 (2), 307 (5), 214 (10), 167 (10), 119 (100), 105 (31), 91 (30); IR: $\tilde{\nu} = 3451$ (m), 2957 (m), 2927 (m), 1742 (s), 1698 (s), 1428 (m), 1213 (m), 1120 (m), 865 (m), 700 cm^{-1} (s); UV: $\lambda_{\text{max}} = 194$ nm; C.H-Analyse (%): ber. ($\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4$): C 76.02, H 8.98; gef.: C 76.01, H 9.06.

Eingegangen am 30. Mai 1996 [Z9175]

Stichworte: Aldolreaktionen · Enolate · Hydrindanone · Silyl-ester

- [1] D. J. Ager, *Org. React.* **NY 1990**, *38*, 1.
- [2] Y. Kita, J. Sekihashi, Y. Hayashi, Y.-Z. Da, M. Yamamoto, S. Akai, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1108.
- [3] G. Bartolini, M. Bosko, R. Dalpozzo, P. E. Todeso, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 807.
- [4] U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 496; Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615.
- [5] T. Mandai, Y. Kaihara, J. Tsuji, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5847.
- [6] Alle neuen Verbindungen wurden mit Standardmethoden vollständig charakterisiert.
- [7] L. Birkhofer, A. Ritter, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 414.
- [8] M. S. Newman, J. H. Manhart, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2113.
- [9] G. L. Larson, V. C. Maldonado, L. M. Fuentes, L. E. Torres, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 633.
- [10] K. Maruoka, H. Banno, H. Yamamoto, *Synlett* **1991**, 253.
- [11] E. J. Corey, H. E. Ensley, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6908.
- [12] Kristallstrukturdaten von (*S,S,S*)-**6A** ($\text{R}^1 = (-)$ -Phenylmethyl): $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 863.91(10)$, $b = 1311.3(2)$, $c = 1072.90(10)$ pm, $\beta = 94.194(8)^{\circ}$, $V = 1.2122 \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1}$, $T = -100^{\circ}\text{C}$. Farbloses Prisma ($0.85 \times 0.45 \times 0.4$ mm), Siemens-R3-Diffraktometer, 5781 Reflexe mit $2\theta_{\text{max}} = 55^{\circ}$ ($\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung), davon 2895 unabhängig. Strukturlösung mit Direkten Methoden. Strukturverfeinerung anisotrop gegen F^2 (Programm SHEXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen); H-Atome mit Riding-Modell, Methylgruppen als starr einbezogen; absolute Konfiguration am Phenylmethylrest bekannt; $wR(F^2) = 0.087$, mit konventionellem $R(F) = 0.034$, 285 Parameter und 292 Restraints (zu Komponenten der Auslenkungsfaktoren); $S = 1.00$; max. $\Delta\rho = 141 \text{ e nm}^{-3}$. – Kristallstrukturdaten von (*R,R,R*)-**6B** ($\text{R}^1 = (-)$ -Phenylmethyl): $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 709.47(12)$, $b = 1299.2(2)$, $c = 2632.2(4)$ pm, $V = 2.4263 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1}$, $T = -130^{\circ}\text{C}$. Farbloses Prisma ($0.8 \times 0.35 \times 0.2$ mm), Stoe-STADI-4-Diffraktometer, 3412 Intensitäten mit $2\theta_{\text{max}} = 55^{\circ}$, davon 3375 unabhängig. Strukturlösung und -verfeinerung wie bei (*S,S,S*)-**6A**; $wR(F^2) = 0.141$, $R(F) = 0.056$, 285 Parameter und 291 Restraints; $S = 1.08$; max. $\Delta\rho = 200 \text{ e nm}^{-3}$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-102“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [13] J. A. Bristol, D. B. Evans, *Annu. Rep. Med. Chem.* **1981**, *16*, 93.
- [14] G.-D. Zhu, W. H. Okamura, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1877.

Ein präzedenzloser Ni^{II} -Komplex mit drei unterschiedlichen Azidobrücksen: Magnetismus-Struktur-Beziehungen in der ersten dreifach alternierenden S=1-Kette **

Joan Ribas*, Montserrat Monfort, Immaculada Resino, Xavier Solans, Pierre Rabu, Fabrice Maingot und Marc Drillon

Für die Entwicklung neuer Materialien mit unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften ist der μ -Azido-Brückenligand vielseitig einsetzbar. Gleichzeitig ermöglicht dieser Ligand die Untersuchung der Magnetismus-Struktur-Beziehungen in diskreten Komplexen sowie in polymeren 1-D-, 2-D- und 3-D-Komplexen. Für den Azido-Brückenliganden gibt es im wesentlichen zwei Koordinationsmöglichkeiten: end-to-end (oder μ -1,3) (EE) und end-on (oder μ -1,1) (EO) (Abb. 1). Die EO-Koordination führt zu ferromagnetischer, die EE-Koordination zu antiferromagnetischer Kopplung. Dieser Wechsel des magnetischen Verhaltens scheint für Metallionen wie $\text{Ni}^{III[1-7]}$, $\text{Cu}^{III[8]}$, $\text{Mn}^{II[9]}$, $\text{Mn}^{III[10]}$, $\text{Co}^{II[11]}$ und $\text{Fe}^{II[12]}$ allgemein zu gelten.

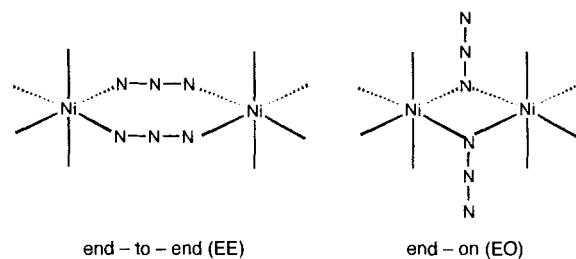


Abb. 1. Schematische Darstellung der zwei Koordinationsmöglichkeiten des μ -Azido-Brückenliganden (bezüglich der Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften siehe Text).

Wir konnten kürzlich neue Ni^{II} -Verbindungen vollständig charakterisieren, die diese beiden Koordinationsmöglichkeiten aufweisen: 1) einen zweidimensionalen molekularen Magneten^[15] der Formel $[\text{Ni}\{\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NH}_2\}(\mu\text{-N}_3)_2]$, 2) eine präzedenzlose dreifach-EO- und einfache-EE-verbrückte alternierende Kette der empirischen Formel $[\text{Ni}(\text{tmn})(\mu\text{-N}_3)_2]$ ($\text{tmn} = N,N,N',N'$ -Tetramethylethyldiamin)^[16] und 3) zwei alternierende Ketten mit abwechselnd EO- und EE-Koordination: $[\text{Ni}(N,N\text{-dmn})(\mu\text{-N}_3)_2]$ und $[\text{Ni}(\text{aep})(\mu\text{-N}_3)_2]$ ($N,N\text{-dmn} = N,N\text{-Dimethylethyldiamin}; \text{aep} = 2\text{-Aminoethylpyridin}$)^[17].

Wir beschreiben hier die Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ni}(N,N'\text{-dmn})(\mu\text{-N}_3)_2]$ ($N,N'\text{-dmn} = N,N'\text{-Dimethylethyldiamin}$), einem präzedenzlosen und unerwarteten Komplex. Nach der Röntgenstrukturanalyse^[13] liegen im Kristall Ni^{II} -Zentren vor, die abwechselnd über drei Doppel-EO-Brücken (zwei von ihnen sind kristallographisch äquivalent) und eine Doppel-EE-Brücke (Abb. 2) verknüpft sind. Jedes Ni^{II} -Ion vervollständigt seine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre

[*] Prof. J. Ribas, Dr. M. Monfort, I. Resino, Prof. X. Solans
Departament de Química Inorgànica
Universitat de Barcelona
Diagonal, 647. E-08028-Barcelona (Spanien)
Telefax: Int. +3/4907725
E-mail: JRIBAS@KRIPTO.QUI.UB.ES
Dr. P. Rabu, F. Maingot, Dr. M. Drillon
IPCMS UMR46 (CNRS-UCP-EHCS)
Groupe des Matériaux Inorganiques, Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der spanischen Dirección General de Investigación Científica y Técnica gefördert (Projekt PB93-0772).