

- Unterdrückung von Nebenreaktionen: B. Quiclet-Sire, S. Zard, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 645.
- [6] a) D. H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli, US-A 4,581,429, **1985**; M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987; C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11314; C. J. Hawker, *Trends Polym. Sci.* **1996**, *4*, 183; b) H. Fischer, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5666.
- [7] M. V. Ciriano, H.-G. Korth, W. B. van Scheppingen, P. Mulder, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6375.
- [8] Die heterolytische O-N-Bindungsspaltung ist bei α -acylsubstituierten Alkoxyaminen unter sauren Bedingungen möglich: W. G. Skene, T. J. Connolly, J. C. Scaiano, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7297.
- [9] Eine homolytische O-N-Bindungsspaltung in phenylsubstituierten, aus TEMPO hergestellten Alkoxyaminen wurde nicht beobachtet.^[7] Die O-N-Bindung ist stärker als die C-O-Bindung von PhCH₂-TEMPO (BDE(C-O): 32 kcal mol⁻¹;^[7] BDE(O-N) ≈ 53 kcal mol⁻¹^[10]). Bei gespannten cyclischen Alkoxyaminen ist eine N-O-Homolyse möglich: F. M. Cordero, I. Barile, F. De Sarlo, A. Brandi, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6657, zit. Lit.
- [10] H. G. Aurich, *Nitrones, Nitronates and Nitroxides* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**.
- [11] H. Pines, N. C. Shi, D. B. Rosenfeld, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2255; C. Walling, A. Cioffari, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6064.
- [12] Das Ca-Alkoholat wurde durch Zugabe von 1 Äquiv. des Calciumsalzes von L-Ascorbinsäure-Dihydrat zu einer Suspension von TEMPO in H₂O hergestellt.^[13]
- [13] C. J. Hawker, G. G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, W. Devonport, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5245.
- [14] Die Zuordnung der relativen Konfiguration erfolgte nach Überführung von **4** in den entsprechenden bekannten Alkohol (Zn, AcOH, H₂O, THF).
- [15] CSA wurde bereits als Additiv in radikalischen Polymerisationen verwendet: M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, M. Saban, *Macromolecules* **1994**, *27*, 7228; P. G. Odell, R. P. N. Veregin, L. M. Michalak, D. Brousseau, M. K. Georges, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8453; R. P. N. Veregin, P. G. Odell, L. M. Michalak, M. K. Georges, *Macromolecules* **1996**, *29*, 4161; M. V. Baldovi, N. Mohtat, J. C. Scaiano, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5497; T. J. Conolly, J. C. Scaiano, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1133.
- [16] 1,2,3,3a,8,8a-Hexahydrocyclopent[a]inden^[11] wurde nur in sehr kleinen Mengen (< 2 %) gebildet.
- [17] A. L. J. Beckwith, V. W. Bowry, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4983.
- [18] G. Moad, E. Rizzardo, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8722.
- [19] Die ESR-Experimente wurden bei Prof. Hanns Fischer an der Universität Zürich durchgeführt. Aus praktischen Gründen wurde dabei tBuOH/tBuPh (1/1) als Lösungsmittel verwendet. Zur Kontrolle wurde die Isomerisierung deshalb auch im größeren Maßstab unter den ESR-Bedingungen durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Reaktion in tBuOH/tBuPh (1/1) zwar ebenfalls glatt, aber langsamer abläuft. Einzelheiten zu den Experimenten: S. Marque, C. Le Mercier, P. Tordo, H. Fischer, *Macromolecules*, eingereicht.
- [20] Die 6-endo-Produkte wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in Schema 2 weggelassen. Ähnliche Kreuzungsexperimente bei Polymerisationen: C. J. Hawker, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 373.
- [21] Die Alkoxyamine **14a–d** wurden in Analogie zu **1** hergestellt (23–33 %, nicht optimiert). Der Ester **14e** wurde durch Oxidation des entsprechenden Li-Enolates mit CuCl₂ in Gegenwart von TEMPO hergestellt (59%).^[22] Das Nitril **14f** wurde durch Deprotonierung (Lithiumdiisopropylamid, LDA) von 6-Cyan-1-hexen und anschließende Zugabe einer Suspension von CuCl₂ und TEMPO in THF bei –78 °C erhalten (67 %). Das Olefin **14g** lässt sich aus 6-Iod-1-hexen, Mg und TEMPO herstellen (61 %).^[13] Die Umsetzung von 6-Iod-1-hepten mit TEMPO (6 Äquiv.) und (Me₃Si)₃SiH (4 Äquiv.) in siedendem Benzol (0.1 M) lieferte **14h** (97 %). Der Thioether **14i** wurde aus dem entsprechenden Chlorid^[23] in Analogie zu **1** hergestellt. Das Sulfon **14j** lässt sich aus Phenyl(5-hexenyl)sulfon durch Deprotonierung (LDA) und anschließende Oxidation (CuCl₂) in Gegenwart von TEMPO erhalten (36 %).
- [22] R. Braslav, L. C. Burrill II, M. Siano, N. Naik, R. K. Howden, L. K. Mahal, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6445.
- [23] D. L. Tuleen, T. B. Stephens, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 31.
- [24] Die relative Konfiguration von **15a–d** wurde in Analogie zu der von **4** zugeordnet.
- [25] Die Olefine **18–22** wurden aus 1-Brom-1-phenyl-5-hexen und den entsprechenden geschützten Nitroxiden (*tert*-Butyldimethylsilyl(TBDMS)-Schutzgruppe für **20**^[26] und Orthoester-Schutzgruppe für das Triol **22** (d.r.=1:1, siehe Hintergrundinformationen)) unter Verwendung eines Cu^I-Katalysators hergestellt.^[27] Das Phosphonat **19** (d.r.=1:1) wurde aus dem entsprechenden Nitroxid^[28] analog hergestellt. Bei den Isomerisierungen von **18–22** wurden die Cyclisierungsprodukte jeweils in hohen Ausbeuten (>60 %) gebildet (5-exo und 6-endo).
- [26] Während unserer Studien wurden ähnliche Alkoxyamine als Initiatoren für Polymerisationen vorgeschlagen: D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslav, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3904. Diese Nitroxide wurden analog hergestellt.
- [27] K. Matyjaszewski, B. M. Woodworth, X. Zhang, S. G. Gaynor, Z. Metzner, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5955.
- [28] S. Grimaldi, J.-P. Finet, A. Zeghdoufi, P. Tordo, D. Benoit, Y. Gnanou, M. Fontanille, P. Nicol, J.-F. Pierson, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1997**, *38*, 651.
- [29] Über intramolekulare H-Brücken in Nitroxiden wurde bereits berichtet: E. G. Janzen, J. I-Ping Liu, *J. Magn. Reson.* **1973**, *9*, 510.
- [30] Aufgrund der komplexen Spektren konnte das 5-exo/6-endo-Verhältnis nicht eindeutig bestimmt werden.
- [31] Die Synthese von **30** (d.r.=1:1, racemisch) ist in den Hintergrundinformationen beschrieben.
- [32] D. P. Curran, S.-C. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1106; A. Matzeit, H. J. Schäfer, C. Amatore, *Synthesis* **1995**, 1432.
- [33] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-137891“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Ein dreieckiger, gemischtvalenter Cu^{II}Cu^ICu^I-Cluster auf der Basis eines 2-Chinolyl-2,2'-dipyrrolylmethan-Tripodliganden**

Jun-ichiro Setsune,* Tatsuo Yokoyama,
Setsuo Muraoka, Hong-wei Huang und Takeshi Sakurai

Dreikernige Kupferkomplexe gewinnen als Modelle für die aktiven Zentren in kupferhaltigen Oxidasen zunehmend an Bedeutung.^[1, 2] Komplexe dreieckiger Cu₃-Cluster mit C_{3v}-

[*] Prof. Dr. J. Setsune, T. Yokoyama, S. Muraoka
Department of Chemistry, Faculty of Science
and
Graduate School of Science and Technology, Kobe University
Nada, Kobe 657-8501 (Japan)
Fax: (+81) 78-803-5770
E-mail: setsunej@kobe-u.ac.jp

Dr. H.-w. Huang, Prof. Dr. T. Sakurai⁺
Graduate School of Natural Science and Technology
Kanazawa University, Kanazawa 920-1192 (Japan)

[+] EPR-Untersuchungen

[**] Diese Arbeit wurde durch Fördermittel für wissenschaftliche Forschung (Förder-Nr. 11136230) vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur unterstützt. Wir danken S. Nomura (IMS, Okazaki) für die FAB-MS-Untersuchungen und M. Nishinaka (Kobe University) für die Elementaranalysen.

Symmetrie sind hinlänglich bekannt,^[3] doch solche mit niedrigerer Symmetrie sind von besonderem Interesse, weil in kupferhaltigen Oxidasen zwei Metallzentren vom Typ 3 und eines vom Typ 2 vorliegen.^[1] Wir beschreiben hier gemischtvalente Cu₃-Komplexe, die sich aus einem dreieckigen Cu^{II}Cu^ICu^I-Cluster und einem Tripodliganden, nämlich einem 2-Chinolyl-2,2'-dipyrrolylmethan-Derivat, zusammensetzen. Die Röntgenstrukturanalyse und die spektroskopischen Eigenschaften dieser Komplexe weisen auf ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen den Cu-Ionen hin.

Wir haben bereits gezeigt, dass 2-Pyridyl-2,2'-[3,3'-dimethyl-4,4'-diethyl-5,5'-bis(ethoxycarbonyl)]dipyrrolylmethan in einem quadratisch-pyramidalen Cu^{II}-Komplex das Zentralatom über das Pyridin-N-Atom, ein Pyrrol-N-Atom und ein Carbonyl-O-Atom in drei äquatorialen Positionen koordiniert.^[4] Eine derartige Koordination würde im Fall von 2-Chinolyl-2,2'-[3,3'-dimethyl-4,4'-diethyl-5,5'-bis(ethoxycarbonyl)]dipyrrolylmethan **1** zu einer sterischen Hinderung der vierten äquatorialen Koordinationsstelle des Komplexes führen. Deshalb war zu erwarten, dass der Tripodligand **1** nicht nur ein einziges Metallzentrum komplexiert. Die Reaktion von **1** (0.194 mmol) mit Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.194 mmol) und Et₃N (0.73 mmol) in 6 mL Ethanol (Röhren, Raumtemperatur, 1 h, Ar) lieferte die beiden Kupferkomplexe **2a** (dunkelgrün) und **2b** (hellgrün) in 7 bzw. 17% Ausbeute (Schema 1). Den FAB-MS-Untersuchungen (*m/z* = 1189) und den analytischen Daten zufolge sind **2a** und **2b** isomer und

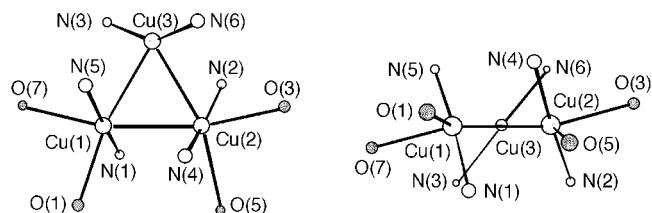
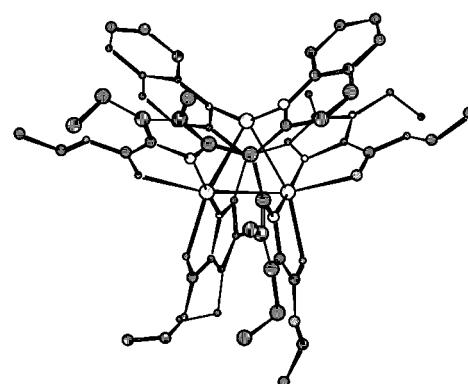
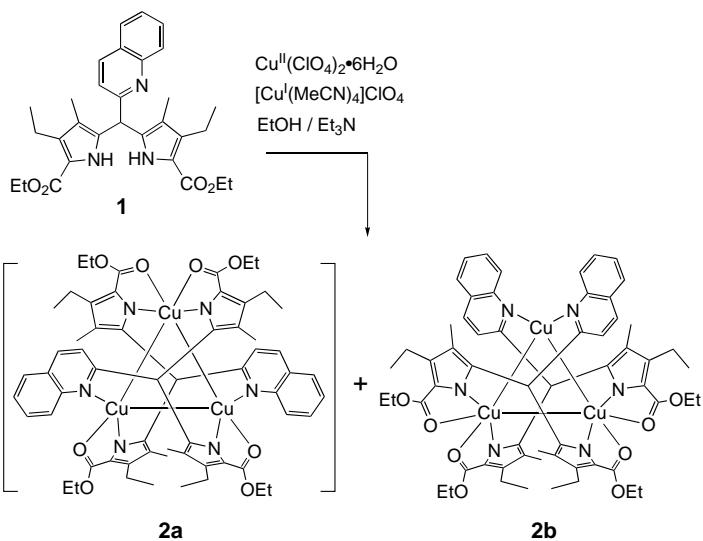


Abbildung 1. Struktur von **2b** im Kristall (oben) sowie Aufsicht (unten links) und Seitenansicht (unten rechts) des Cu₃-Clusters. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Cu(1)-Cu(2) 2.597(2), Cu(1)-Cu(3) 2.574(3), Cu(2)-Cu(3) 2.596(2), Cu(1)-O(1) 2.223(8), Cu(1)-O(7) 2.289(8), Cu(2)-O(3) 2.331(8), Cu(2)-O(5) 2.328(8), Cu(1)-N(1) 1.888(8), Cu(1)-N(5) 1.897(9), Cu(2)-N(2) 1.907(8), Cu(2)-N(4) 1.888(8), Cu(3)-N(3) 1.987(9), Cu(3)-N(6) 1.988(9); N(1)-Cu(1)-N(5) 168.5(4), N(2)-Cu(2)-N(4) 169.2(4), N(3)-Cu(3)-N(6) 150.1(4), N(1)-Cu(1)-O(1) 81.0(3), N(2)-Cu(2)-O(3) 79.4(3), N(5)-Cu(1)-O(7) 80.4(3), N(4)-Cu(2)-O(5) 79.7(3), O(1)-Cu(1)-O(7) 88.0(3), O(3)-Cu(2)-O(5) 92.9(3), N(1)-Cu(1)-N(5)/Cu(1)-Cu(2)-Cu(3) 85.5, N(2)-Cu(2)-N(4)/Cu(1)-Cu(2)-Cu(3) 84.5, N(3)-Cu(3)-N(6)/Cu(1)-Cu(2)-Cu(3) 51.5.



Schema 1. Bildung der Cu₃-Cluster-Komplexe.

bestehen aus zwei zweifach deprotonierten Liganden und drei Kupferatomen. Folglich beträgt die Gesamtladung des Cu₃-Clusters +4. Durch Umsetzung von **1** mit Cu(ClO₄)₂·6H₂O und [Cu^I(MeCN)₄]ClO₄ im Molverhältnis 1.0:0.5:1.0 konnten **2a** und **2b** erwartungsgemäß in höheren Ausbeuten erhalten werden.^[5]

Die Röntgenstrukturanalyse ergab, dass in **2b** ein dreieckiger Cu₃-Cluster mit Cu-Cu-Abständen von 2.596(2), 2.597(2) und 2.574(3) Å sandwich-artig zwischen zwei Tripodliganden eingeschlossen ist (Abbildung 1). An Cu(1) und

Cu(2) sind jeweils zwei anionische Pyrrol-N-Atome und zwei Carbonyl-O-Atome gebunden, während Cu(3) nur von zwei Chinolin-N-Atomen, N(3) und N(6), umgeben ist. Die Cu-N_{Chinolin}-Abstände (1.987(9) und 1.988(9) Å) sind ungefähr 0.1 Å größer als die Cu-N_{Pyrrol}-Abstände. Die Koordinationsgeometrie von Cu(1) und Cu(2) ist pseudooktaedrisch, wenn die Cu-Cu-Bindung berücksichtigt wird; die von Cu(3) ist verzerrt tetraedrisch. Die N(3)-Cu(3)-N(6)- und Cu(1)-Cu(3)-Cu(2)-Winkel betragen 150.1(4) bzw. 60.30(6)°, und der Diederwinkel zwischen den beiden Flächen, die diese Atome einschließen, beträgt 51.5°. Der gemischte Tripodligand **1** ist sehr gut für gemischtvalente Metallcluster-Komplexe geeignet, in denen Metallzentren mit starken und schwachen Ligandenfeldern gleichzeitig vorkommen.

Das EPR-Spektrum von **2b** bei Raumtemperatur ($g_0 = 2.141$, $A_{0(\text{Cu})} = 52.5$ G; Abbildung 2, rechts) weist sieben Linien und einen Spin $S = \frac{1}{2}$ auf, der auf zwei Cu-Ionen delokalisiert ist. Demgegenüber deutet das Spektrum bei 77 K auf ein spinlokalisieretes d_{z^2} -Cu^{II}-Zentrum hin. Die Delokalisierung von $S = \frac{1}{2}$ bei Raumtemperatur beruht demnach auf einer auf der EPR-Zeitskala schnellen, durch intramolekularen Elektronentransfer verursachten Ligandenumlagerung.^[6] (Eine eingehendere Erörterung der EPR-Spektren wird in einer späteren Zuschrift erfolgen.) Im Elektronenspektrum von **2b** in CH₂Cl₂ tritt bei 1194 nm ($\epsilon = 1700 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; Halbwertsbreite: 2500 cm⁻¹) eine Intervalenzbande auf.

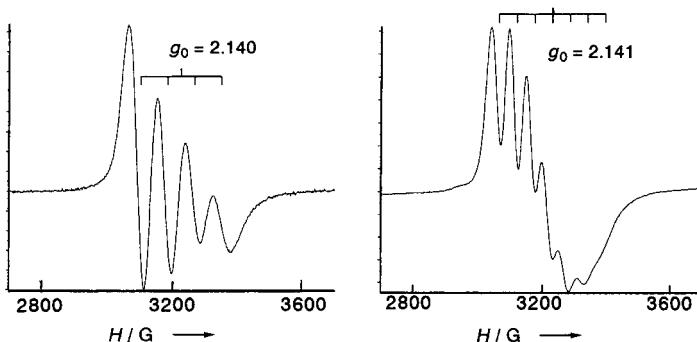


Abbildung 2. EPR-Spektren von **2a** (links) und **2b** (rechts) in Toluol/ CH_2Cl_2 (10:1) bei Raumtemperatur. Mikrowellenfrequenzen: 9.631 GHz (**2a**) und 9.632 GHz (**2b**).

Die Struktur eines dreieckigen $[\text{Cu}_3]^{3+}$ -Komplexes **3** mit zwei sechszähnigen Tris[3-(2-pyridyl)pyrazol-1-yl]hydroborat-Liganden wurde kürzlich beschrieben. Sein Einelektronenoxidationsprodukt, der $[\text{Cu}_3]^{4+}$ -Komplex **4**, lieferte unterhalb von 120 K ein EPR-Spektrum mit sieben Linien.^[1c] Obwohl die Cu-Cu-Abstände in **3** (2.915, 3.500, 3.614 Å) von denen in **2b** abweichen, sollten **2b** und **4** vergleichbare Strukturen und ähnliche elektronische Eigenschaften aufweisen. Ein $\text{Cu}^{1.5+}\text{Cu}^{1.5+}$ -Paar mit delokalisierten Elektronen ist für die theoretische und bioanorganische Chemie von besonderem Interesse.^[6, 7] Die Cu-Cu-Abstände in **2b** ähneln denen in gemischtvalenten Komplexen mit vollständig delokalisierten Elektronen.

Im EPR-Spektrum von **2a** bei Raumtemperatur treten bei $g_0 = 2.140$ ($A_{0(\text{Cu})} = 86.9$ G) vier Linien auf (Abbildung 2, links). Dies weist auf ein spinlokalisieretes Cu^{II} -Zentrum im $[\text{Cu}_3]^{4+}$ -Cluster von **2a** hin. Durch die Drehung eines Tripodliganden in **2b** um ca. 120° gegenüber dem anderen erhält man eine dianionische Koordinationssphäre für ein sechsfach koordiniertes Cu^{II} -Ion und zwei monoanionische für fünffach koordinierte Cu^{I} -Ionen: die in Schema 1 für **2a** angegebene Konfiguration.^[8]

Experimentelles

2a und **2b**: Nach der Zugabe von Et_3N (0.1 mL, 0.72 mmol) zu einer Lösung von **1** (97.1 mg; 0.194 mmol), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (36.0 mg; 0.0972 mmol) und $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{ClO}_4$ (63.4 mg; 0.194 mmol) in Ethanol (6 mL) unter Argon wurde das Gemisch 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand chromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) gereinigt. Die erste, dunkelgrüne Fraktion (**2a**) und die zweite, hellgrüne Fraktion (**2b**) wurden isoliert. Durch Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ (oder $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$) wurde **2a** in 25 % und **2b** in 14 % Ausbeute erhalten.

2a: FAB-MS (Dithranol): m/z 1189; magnetisches Moment (Gouy-Methode, Raumtemperatur) $\mu = 1.96 \mu_B$; EPR (Toluol/ CH_2Cl_2 -Glas (10/1), 77 K): $g_1 = 2.004$, $A_{1(\text{Cu})} = 100.8$ G (Quartett), $g_2 = 2.160$, $g_3 = 2.278$, $A_{3(\text{Cu})} = 84.4$ G (Quartett); Elementaranalyse: $\text{C}_{60}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_8\text{Cu}_3$; gef. (ber.): C 60.08 (60.35), H 5.82 (5.57), N 7.19 (7.04).

2b: FAB-MS (Dithranol): m/z 1189; magnetisches Moment (6–300 K; SQUID-Magnetometer) $\mu = 1.75 \mu_B$; EPR (Toluol/ CH_2Cl_2 -Glas (10/1), 77 K): $g_1 = 1.970$, $A_{1(\text{Cu})} = 114$ G (Quartett), $g_2 = 2.146$, $g_3 = 2.211$, $A_{3(\text{Cu})} = 91$ G (Quartett); UV/Vis/NIR (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon)$ 384 (3.77), 664 (2.81), 1194 nm (3.24); Elementaranalyse: $\text{C}_{60}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_8\text{Cu}_3$; gef. (ber.): C 60.57 (60.35), H 5.70 (5.57), N 6.90 (7.04).

Kristallstrukturanalyse von **2b** · CH_2Cl_2 (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umkristallisiert): $\text{C}_{60}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_8\text{Cu}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M_r = 1274.79$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$, $a = 12.679(3)$, $b = 23.590(2)$, $c = 20.164(3)$ Å, $\beta = 99.03(1)$ °, $V = 5956(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.421$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 25.44$ cm⁻¹, $T = 296$ K, $R(F) = 0.062$, $R_w(F) = 0.044$, GOF = 1.59. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-132711“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 9. September 1999 [Z13992]

- [1] a) A. P. Cole, D. E. Root, P. Mukherjee, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *Science* **1996**, 273, 1848–1850; b) D. E. Root, M. J. Henson, T. Machonkin, P. Mukherjee, T. D. P. Stack, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4982–4990; c) P. L. Jones, J. C. Jeffery, J. P. Maher, J. A. McCleverty, P. H. Rieger, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3088–3095.
- [2] a) H. Adams, N. A. Bailey, M. J. S. Dwyer, D. E. Fenton, P. C. Hellier, P. D. Hempstead, J. M. Latour, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1207–1216; b) P. Chaudhuri, M. Winter, B. P. C. Della Vedova, E. Bill, A. Trautwein, S. Gehring, P. Fleischhauer, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2148–2157; c) P. Hubberstey, C. E. Russel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 959–960; d) P. V. Bernhardt, P. C. Sharpe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1087–1088.
- [3] J. Comarmond, B. Dietrich, J.-M. Lehn, R. Louis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 74–76.
- [4] J. Setsune, S. Muraoka, T. Yokoyama, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5135–5137.
- [5] Ausbeuten bei verschiedenen Reaktionsbedingungen: **2a** (25 %) und **2b** (14 %) (Ar, 1 h); **2a** (7 %) und **2b** (29 %) (Luft, 46 h).
- [6] a) R. R. Gagné, C. A. Koval, T. J. Smith, M. C. Cimolino, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4571–4580; b) R. C. Long, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1513–1521; c) A. J. Atkins, D. Black, A. J. Blake, A. Marin Becerra, S. Parsons, L. Ruiz Ramirez, M. Schroder, *Chem. Commun.* **1996**, 457–464.
- [7] a) C. Harding, V. McKee, J. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9684–9685; b) M. E. Barr, P. H. Smith, W. E. Antholine, B. Spencer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1649–1652; c) J. A. Farrar, R. Griner, F. Neese, J. Nelson, A. J. Thomson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4083–4087; d) R. P. Houser, V. G. Young, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2101–2102; e) D. D. LeCloux, R. Davydov, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6810–6811.
- [8] Zu **2a** und **2b** analoge Cu_3 -Komplexe wurden mit 2-Chinolyl-2,2'-[5,5'-bis(ethoxycarbonyl)]dipyrrolylmethan erhalten. Ihre Kristallstrukturanalysen bestätigten die Aussagen zur Struktur von **2a**. Einzelheiten dazu werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.