

DOI: 10.1002/ange.200502477

Enantiomerenreine Kupfer(II)-Cubankomplexe $[\text{Cu}_4\text{L}_2(\text{OMe})_4]$ aus chiralen Bis-1,3-diketonen H_2L durch diastereoselektive Selbstorganisation**

Rolf W. Saalfrank,* Christine Schmidt, Harald Maid, Frank Hampel, Walter Bauer und Andreas Scheurer*

Professor Rudi van Eldik zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Bis-1,3-diketo-Dianion $(\text{L}^1)^{2-}$ erwies sich in vorangegangenen Studien als exzellenter Ligand für Kupfer(II)-Ionen und eignete sich aufgrund der zusätzlichen Sauerstoffdonoren im Glycolatspacer bestens zur Synthese des racemischen *P/M*-Metallacoronats $\{\text{M}[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2(\text{MeOH})_2]\text{OAc}$ (**1**, $\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) (Abbildung 1).^[1] In Erweiterung dieser Strategie erhielten wir ausgehend vom Bis-1,3-diketo-Dianion $(\text{L}^2)^{2-}$ mit Catecholatspacer als Ligand und sechsfach koordiniertem Nickel(II) anstelle von vierfach oder fünffach koordiniertem Kupfer(II) das neutrale homochirale $\{2\}$ -Metallacryptat $[\text{Cs}[\text{Ni}_2(\text{L}^2)_3]]\text{Cs}$ (**2**) mit entweder (Δ, Δ) -*fac*- oder (Λ, Λ) -*fac*-Konfiguration. Die Bausteine **2** sind selbstkomplementär und aggregieren alternierend über die externen Caesiumionen unter Bildung des eindimensionalen Koordinationspolymers *meso*- $[\{\text{Cs}[\text{Ni}_2(\text{L}^2)_3]\text{Cs}\}]_n$ (**2_n**) (Abbildung 1).^[1]

Im Laufe unserer Studien zur supramolekularen Koordinationschemie schien es uns interessant, für **1** und **2_n** stereoselektive Synthesen zu entwickeln. Hierzu synthetisierten wir den Liganden $\text{H}_2\text{L}^{(S,S)}$ (**5**) mit chiralem Rückgrat in enantiomerenreiner Form (Schema 1). Die Synthese ging von kommerziell erhältlichem, von *L*-Weinsäure abgeleitetem $(2S,3S)$ -1,4-Dimethoxy-2,3-butandiol (**3**) aus, das mit Bromessigsäureethylester in Gegenwart von Natriumhydrid zu $(2S,3S)$ -1,4-Dimethoxy-(2,3-ethylacetoxy)butan (**4**) verethert wurde. Claisen-Kondensation von **4** mit Acetophenon und Natriumamid lieferte den C_2 -symmetrischen Liganden $\text{H}_2\text{L}^{(S,S)}$ (**5**).^[2] Erwartungsgemäß reagierten äquimolare

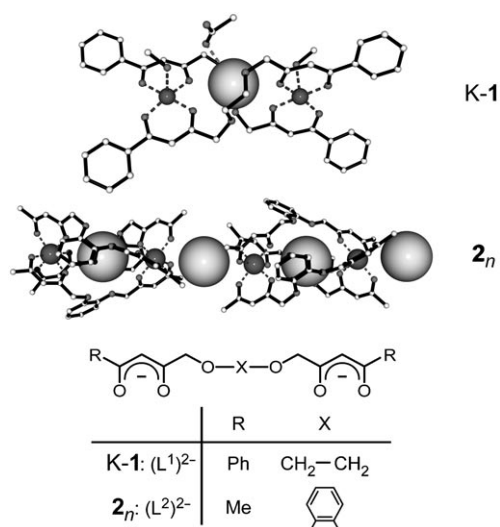
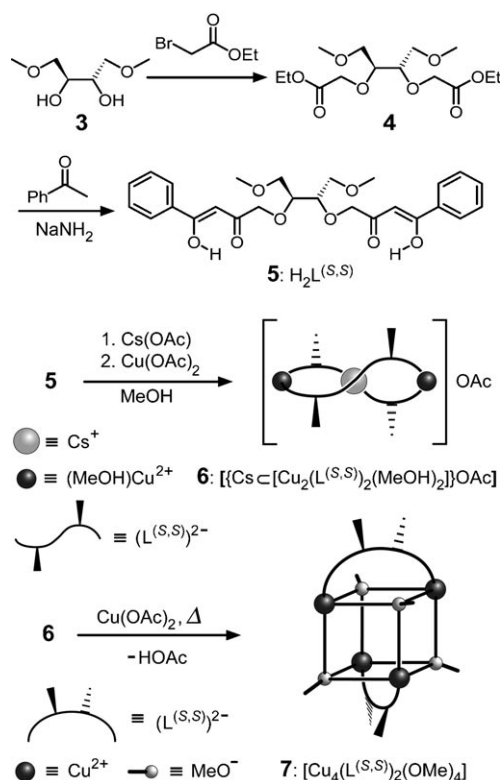


Abbildung 1. Oben: Struktur von $M\text{-}\{\text{K}[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2(\text{MeOH})_2]\text{OAc}$ (**K-1**) im Kristall. Unten: Struktur der repetitiven Einheit $(\Delta, \Delta)/(\Lambda, \Lambda)$ -*fac* von *meso*- $[\{\text{Cs}[\text{Ni}_2(\text{L}^2)_3]\text{Cs}\}]_n$ (**2_n**). Povray-Darstellung: C weiß, O grau (klein), Cu und Ni grau (mittel), Cs grau (groß); Wasserstoffatome nicht abgebildet.



Schema 1. Synthese des Cubans **7** über das Coronat **6** (nicht als Feststoff isolierbar).

Mengen an **5** und Kupfer(II)-acetat sowie 0.5 Äquivalente Caesiumacetat in Methanol glatt zu $\{\text{Cs}[\text{Cu}_2(\text{L}^{(S,S)})_2(\text{MeOH})_2]\text{OAc}$ (**6**), das in Lösung durch FAB-Massenspektrometrie nachgewiesen wurde (m/z 1197 (100%) $[M-2\text{MeOH}-\text{OAc}]^+$) (Schema 1). Alle Versuche, **6** kristallin

[*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dipl.-Chem. C. Schmidt, Dr. H. Maid, Dr. F. Hampel, Prof. Dr. W. Bauer, Dr. A. Scheurer
Institut für Organische Chemie
Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-1165
E-mail: saalfrank@chemie.uni-erlangen.de
andreas.scheurer@chemie.uni-erlangen.de

[**] Chelat-Komplexe, 31. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sa 276/27-1-2, SPP1137, SFB 583, GK312) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken F. Pointillart, Dr. C. Train und Prof. M. Verdaguer für die Anfertigung von CD-Messungen und anregende Diskussionen. – 30. Mitteilung: R. W. Saalfrank, A. Scheurer, K. Pokorny, H. Maid, U. Reimann, F. Hampel, F. W. Heinemann, V. Schünemann, A. X. Trautwein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1383–1387.

zu erhalten, blieben allerdings erfolglos. Stattdessen isolierten wir neben größeren Mengen an Kupferacetat einige wenige grüne Kristalle, bei denen es sich laut Röntgenstrukturanalyse um das Kupfer(II)-Cuban ($C_4C_4C_4C_4$)-[Cu₄(L^(S,S))₂(OMe)₄] (**7**) handelte (Schema 1; Abbildung 2).^[3–6]

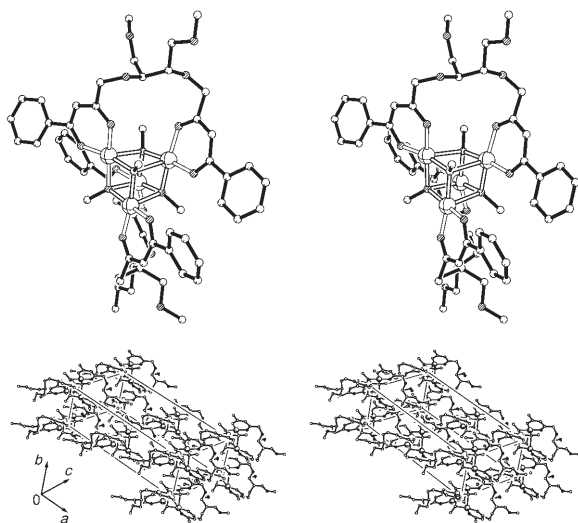


Abbildung 2. Oben: Stereoansicht von **7**. C gestrichelt, O schraffiert, Cu gekreuzt, Wasserstoffatome nicht abgebildet. Unten: Stereoansicht der Kristallpackung von **7**. Die geordneten parallelen Stränge durch die Ecken und *ab*-Ebenen der Elementarzelle sind eingezeichnet. Wasserstoffatome und Phenylgruppen nicht abgebildet.

Ausgehend von der stöchiometrischen Zusammensetzung von **7** haben wir die Synthese abgeändert und setzten nunmehr Cu(OAc)₂ und H₂L^(S,S) im Verhältnis 2:1 ein (anstelle von 1:1 für **6**). Auf diese Weise konnten wir in Methanol mit einem Äquivalent Caesiumacetat die Ausbeute an **7** auf 84 % steigern. Aufgrund der asymmetrischen Induktion durch die stereogenen Zentren von (L^(S,S))^{2–} entsteht das Cuban **7** durch diastereoselektive Selbstorganisation.^[7,8] Entscheidend bei dieser Synthese ist die Entfernung der während der Reaktion gebildeten Essigsäure. Dies gelingt am einfachsten durch wiederholtes Verdampfen und erneute Zugabe von Methanol.

Das Cuban **7** entsteht enantiomerenrein, kristallisiert in der chiralen monoklinen Raumgruppe *C*2 und enthält einen [Cu₄(μ₃-O)₄]-Cubankern,^[9] der aus zwei sich durchdringenden Tetraedern besteht: einem aus vier Kupferionen und einem aus vier μ₃-OMe-Liganden. Die Metall-Metall-Abstände in **7** betragen 2.98 Å und 3.25 Å. Jedes Kupferion ist durch insgesamt fünf Sauerstoffdonoren (zwei μ₁-O des Liganden und drei μ₃-OMe) annähernd quadratisch-pyramidal koordiniert. Folglich überbrücken die beiden doppelt zweizähligen Liganden gegenüberliegende Kanten des Kupfertetraeders (Abbildung 2). Im Kristall sind alle Cubanmoleküle **7** identisch gepackt und befinden sich in den Ecken zweier sich durchdringender Gitter. Das eine Gitter besteht aus Cubanen, die in den Ecken der Elementarzelle lokalisiert sind und Stränge entlang der *b*- und *c*-Achse bilden (Mittelpunktabstände: *d*_b = 7.08 Å, *d*_c = 14.52 Å), während ein analoges

Gitter aus *ab*-flächenzentrierten Cubanen resultiert (Abbildung 2).

In ähnlicher Weise wurde (A,A,A,A)-[Cu₄(L^(R,R))₂(OMe)₄] (*ent*-**7**) aus H₂L^(R,R) (*ent*-**5**) synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert.^[3–6] Im Unterschied zum racemischen Metallacoronat (*P,M*)-[M₄(L¹)₂(MeOH)₂][OAc] (**M-1**), in dem Methanol lediglich als Ligand am fünffach koordinierten Kupfer fungiert, tritt Methanol in **7** als Reaktant auf, und die Methanolat-Ionen sind Teil des kubischen Gerüsts. Während in dem Metallacoronat Cs-**1** das Cs⁺-Ion eingeschlossen ist, ist die Rolle der Caesiumionen zur Bildung der Cubane **7** und *ent*-**7** noch völlig unklar. Auffällig ist jedoch, dass ohne Caesiumionen ausschließlich polymere Produkte gebildet werden, die in üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Übergangsmetallkomplexe mit Cubangerüst, bei denen sich die vier Metallionen in den Ecken eines Tetraeders befinden, wurden vielfach auf ihre magnetostrukturellen Eigenschaften untersucht.^[9,10] Aus diesem Grunde ist die Synthese chiraler enantiomerenreiner Einzelmolekülmagnete von fundamentalem Interesse (z.B. für den magnetochiralen Dichroismus),^[11] und Komplexe wie das Cuban **7** sind hierfür geeignete Kandidaten.

Zusammenfassend haben wir über eine einfache Methode zur diastereoselektiven Synthese des Cubans ($C_4C_4C_4C_4$)-[Cu₄(L^(S,S))₂(OMe)₄] (**7**) und seines Enantiomers (A,A,A,A)-[Cu₄(L^(R,R))₂(OMe)₄] (*ent*-**7**) berichtet. Ausgangspunkt für die Herstellung der enantiomerenreinen Liganden (L^(S,S))^{2–} und (L^(R,R))^{2–} sind L- bzw. D-Weinsäure.

Experimentelles

H₂L^(S,S) (**5**): Eine Suspension von Natriumamid (2.75 g, 70.4 mmol, 95 %) in THF (50 mL) wird bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von Acetophenon (4.19 mL, 35.3 mmol) in THF (50 mL) versetzt. Nach 10 min wird die entstandene orangefarbene Lösung innerhalb von 5 min tropfenweise mit einer Lösung von **4** (5.16 g, 16.0 mmol) in THF (50 mL) versetzt. Die Farbe schlägt nach Dunkelbraun um, und das Reaktionsgemisch wird 4 h zum Rückfluss erhitzt. Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur gekühlt und das Lösungsmittel verdampft. Der dunkle Rückstand wird mit 1N Salzsäure (100 mL) hydrolysiert und mit Essigsäureethylester (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit H₂O (2 × 100 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Verdampfen des Lösungsmittels liefert ein braunes Öl, das im Vakuum (Ölpumpe) zu **5** kristallisiert. Ausbeute: 2.30 g (31 %), farblose Nadeln aus Methanol, Schmp. 85–86 °C, IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 2924, 1603, 1574 cm^{–1}; ¹H-NMR (Di-/Monoenol 7:1, Dienol, 400 MHz, CDCl₃): δ = 16.55–15.21 (br.s, 2H, OH), 7.92–7.83 (m, 4H, Ar-CH_{ortho}), 7.57–7.36 (m, 6H, Ar-CH_{meta,para}), 6.61 (s, 2H, =CH), 4.38 (d, 2H, O-CH_AH_B, *J* = 16.6 Hz), 4.34 (d, 2H, O-CH_AH_B, *J* = 16.6 Hz), 3.85–3.79 (m, 2H, OCH₃),^[12] 3.69 (pseudo-dd, 2H, *J* = 10.4, 2.8 Hz, CH₂OCH₃),^[12] 3.57 (pseudo-dd, 2H, *J* = 10.4, 5.6 Hz, CH₂OCH₃),^[12] 3.37 ppm (s, 6H, OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 194.64 (2 C, C=O), 182.89 (2 C, CH-OH), 134.43 (2 C, Ar-C_{ipso}), 132.45 (2 C, Ar-CH_{para}), 128.59 (4 C, Ar-CH_{ortho}), 127.07 (4 C, Ar-CH_{meta}), 93.58 (2 C, =CH), 79.88 (2 C, OCH₃), 72.66 (2 C, OCH₃), 72.07 (2 C, CH₂OCH₃), 59.22 (2 C, OCH₃); FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix) *m/z* (%): 471 (100) [M+H]⁺, 439 (6) [M–OCH₃]⁺, 293 (8) [M–CH(OH)CHCOPh]⁺, 235 (5) [M/2]⁺; [α]_D²⁵ = +6.5, [α]_D²⁵ = +6.7, [α]_D²⁵ = +8.3, [α]_D²⁵ = +29.8 (*c* = 0.005 in CHCl₃), Elementaranalyse ber. für C₂₆H₃₀O₈ (470.52): C 66.37, H 6.43; gef.: C 66.32, H 6.46.

$\text{H}_2\text{L}^{(R,R)}$ (*ent-5*): analog wie **5**, ausgehend von D-Weinsäure: $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -5.8$, $[\alpha]_{578}^{24} = -6.3$, $[\alpha]_{546}^{24} = -8.1$, $[\alpha]_{436}^{24} = -29.0$ ($c = 0.01$ in CHCl_3).

7: Eine siedende Lösung von $\text{H}_2\text{L}^{(S,S)}$ (**5**) (94 mg, 0.20 mmol) und Caesiumacetat (39 mg, 0.20 mmol) in Methanol (4.0 mL) wird mit einer Lösung von Kupfer(II)-acetat-monohydrat (80 mg, 0.40 mmol) in Methanol (8.0 mL) versetzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und 30 min gerührt. Eine Analyse der tiefgrünen Reaktionslösung durch FAB-Massenspektrometrie belegt die Bildung von **6**. FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix) m/z (%): 1197 (100) $[\text{CsCu}_2(\text{L}^{(S,S)})_2]^+$, 1127 (4) $[\text{Cu}_3(\text{L}^{(S,S)})_2]^+$, 1087 (6) $[\text{NaCu}_2(\text{L}^{(S,S)})_2]^+$, 727 (13) $[\text{CsCu}_2(\text{L}^{(S,S)})]^+$, 659 (10) $[\text{Cu}_3(\text{L}^{(S,S)})]^+$, 619 (3) $[\text{NaCu}_2(\text{L}^{(S,S)})]^+$. Nach Entfernen des Lösungsmittels (Rotationsverdampfer, 40 °C) wird der tiefgrüne ölige Rückstand mehrmals (6 ×) mit Methanol (12 mL) versetzt und dieses verdampft. Das Rohprodukt wird in Methanol (12 mL), suspendiert und das grüne Pulver abfiltriert, an der Ölpumpe getrocknet und in Dichlormethan gelöst. Durch Überschichten dieser Lösung mit Methanol werden grüne, röntgenfähige Kristalle von Cuban **7** erhalten. Ausbeute: 110 mg (84 %), Schmp. 185–188 °C (Zers.); IR (Film): $\tilde{\nu} = 2923, 2904, 2811, 1594, 1563, 1520, 1488, 1453, 1410, 1345, 1310 \text{ cm}^{-1}$; FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix) m/z (%): 1197 (24) $[\text{CsCu}_2(\text{L}^{(S,S)})_2]^+$ (Cs^+ aus der Matrix), 1127 (66) $[\text{Cu}_3(\text{L}^{(S,S)})_2]^+$, 1088 (32) $[\text{NaCu}_2(\text{L}^{(S,S)})_2]^+$ (Na^+ aus der Matrix), 1065 (100) $[\text{Cu}_2(\text{L}^{(S,S)})_2]^+$, 659 (31) $[\text{Cu}_3(\text{L}^{(S,S)})]^+$, 595 (65) $[\text{Cu}_2(\text{L}^{(S,S)})]^+$, 533 (47) $[\text{Cu}(\text{L}^{(S,S)})]^+$; CD-Messungen:^[13] Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{Cu}_4\text{O}_{20}$ (1315.26): C 51.14, H 5.21; gef.: C 50.97, H 5.25.

Eingegangen am 15. Juli 2005

Online veröffentlicht am 28. November 2005

Stichwörter: Chiralität · Cubane · Kupfer · Oxoliganden · Röntgenbeugung

- [1] R. W. Saalfrank, H. Maid, N. Mooren, F. Hampel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 323–326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 304–307.
- [2] J. T. Adams, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1220–1222; R. Levine, J. A. Conroy, J. T. Adams, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1510–1512.
- [3] Zur Chiralitätsbeschreibung von **7**, vgl.: M. F. Brown, B. R. Cook, T. E. Sloan, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1273–1278; T. Damhus, C. E. Schäffer, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2406–2412; A. von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley, Chichester, **1996**, S. 70.
- [4] Kristallstrukturanalysen: Diffraktometer Nonius KappaCCD, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 173(2) \text{ K}$, Graphitmonochromator, empirische Absorptionskorrektur (Scalepack), Strukturlösung durch Direkte Methoden mit SHELXS-97, Verfeinerung mit allen Daten (361 Parameter) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bei voller Matrix gegen F^2 mit SHELXL97^[5], alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Kristallographische Daten für **7**: $\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{Cu}_4\text{O}_{20}$, $M = 1315.26 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.20 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe C_2 , $a = 28.3417(7)$, $b = 7.0841(2)$, $c = 14.5185(3) \text{ \AA}$, $\beta = 103.2680(16)^\circ$, $V = 2837.15(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 1360$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.540 \text{ g cm}^{-3}$; Messbereich $[\theta]$ $2.88 < \theta < 27.49$; Abschnitt des reziproken Gitters: $-35 \leq h \leq 36$, $-9 \leq k \leq 8$, $-18 \leq l \leq 18$; von 6044 gesammelten Reflexen lagen 6044 unabhängig und 5637 mit $I > 2\sigma(I)$ vor; linearer Absorptionskoeffizient 1.555 mm^{-1} ; $R1 = 0.0279$ für $I > 2\sigma(I)$ und $wR2 = 0.0688$ (alle Daten); maximale/minimale ResteElektronendichte: $0.264/-0.356 \text{ e \AA}^{-3}$.^[5,6] Kristallographische Daten für *ent-7*: $\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{Cu}_4\text{O}_{20}$, $M = 1315.26 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.35 \times 0.30 \times 0.20 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe C_2 , $a = 28.3337(4)$, $b = 7.0760(1)$, $c = 14.5128(2) \text{ \AA}$, $\beta = 103.309(1)^\circ$, $V = 2831.51(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 1360$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.543 \text{ g cm}^{-3}$; Messbereich $[\theta]$ $2.29 < \theta < 27.49$; Abschnitt des reziproken Gitters: $-35 \leq h \leq 36$, $-9 \leq k \leq 9$, $-18 \leq l \leq 18$; von 6449 gesammelten Reflexen lagen 6449 unabhängig und 6148 mit $I > 2\sigma(I)$ vor; linearer Absorptionskoeffizient 1.558 mm^{-1} ; $R1 = 0.0238$ für $I > 2\sigma(I)$ und $wR2 = 0.0634$ (alle Daten); maximale/minimale ResteElektronendichte: $0.266/-0.394 \text{ e \AA}^{-3}$.^[5,6] Die Verfeinerung der korrekten absoluten Struktur wurde durch die Verfeinerung der Flack-Parameter ($-0.002(9)$ für **7** und $0.000(7)$ für *ent-7*) abgesichert.^[14]
- [5] G. M. Sheldrick, C. Krüger, P. Goddard, *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, Oxford **1985**, S. 175; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [6] CCDC-253582 (**7**) und CCDC-275185 (*ent-7*) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [7] Zur asymmetrischen Induktion durch stereogene Zentren bei der Selbstorganisation, vgl.: O. Mamula, A. von Zelewsky, P. Brodard, C.-W. Schläpfer, G. Bernardinelli, H. Stoeckli-Evans, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3049–3057; H.-R. Tseng, S. A. Vignon, P. C. Celestre, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 543–556; G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, C. E. Housecroft, T. Kulke, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1862–1873; E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 977–981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 932–935.
- [8] Zur Definition des Begriffs Diastereoselektivität, vgl.: G. Helmchen, *Enantiomer* **1997**, *2*, 315–318.
- [9] J. K. Eberhardt, T. Glaser, R.-D. Hoffmann, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1175–1181; E. A. Bu-vaylo, V. N. Kokozay, O. Y. Vassilyeva, B. W. Skelton, J. Jezierska, L. C. Brunel, A. Ozarowski, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 206–216; A. Mukherjee, M. Nethaji, A. R. Chakravarty, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 89–92; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 87–90; H. Oshio, Y. Saito, T. Ito, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2789–2791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2673–2675; J. Sletten, A. Sørensen, M. Julve, Y. Journaux, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5054–5058; L. Schwabe, W. Haase, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1909–1913; L. Merz, W. Haase, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1594–1598; J. W. Hall, W. E. Estes, E. D. Estes, R. P. Scaringe, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1572–1574.
- [10] J. F. Berry, F. A. Cotton, C. Y. Liu, T. Lu, C. A. Murillo, B. S. Tsukerblat, D. Villagrán, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4895–4902; G. Aromí, A. S. Batsanov, P. Christian, M. Helliwell, O. Roubeau, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.* **2003**, 4466–4471; T. K. Paine, E. Rentschler, T. Weyhermüller, P. Chaudhuri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3167–3178; E.-C. Yang, D. N. Hendrickson, W. Wernsdorfer, M. Nakano, L. N. Zakharov, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, M. Ledezma-Gairaud, G. Christou, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 7382–7384; H. Oshio, N. Hoshino, T. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12602–12603; A. Escuer, M. Font-Bardía, S. B. Kumar, X. Solans, R. Vicente, *Polyhedron* **1999**, *18*, 909–914; M. S. El Fallah, E. Rentschler, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *247*, 231–235; H.-J. Mai, R. Meyer zu Köcker, S. Wocadlo, W. Massa, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1349–1350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1235–1236; M. A. Halcrow, J. C. Huffman, G. Christou, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 971–973; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 889–891; K. L. Taft, A. Caneschi, L. E. Pence, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11753–11766.
- [11] H. Imai, K. Inoue, K. Kikuchi, Y. Yoshida, M. Ito, T. Sunahara, S. Onaka, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5736–5739; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5618–5621; R. Andrés, M. Brissard, M. Gruselle, C. Train, J. Vaissermann, B. Malézieux, J.-P. Jamet, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4633–4640; R. Andrés, B. Malézieux, M. Brissard, M. Gruselle, C. Train, M. Verdaguer, *Chirality* **2001**,

- 13, 712–714; G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **2000**, 405, 932–935; G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **1997**, 390, 493–494.
- [12] In den ^1H -NMR-Spektren von $\text{H}_2\text{L}^{(S,S)}$ (**5**) und $\text{H}_2\text{L}^{(R,R)}$ (*ent*-**5**) wurde ein symmetrisches AA'BB'CC'-Sechsspinsystem beobachtet, vgl.: A. Scheurer, H. Maid, F. Hampel, R. W. Saalfrank, L. Toupet, P. Mosset, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2566–2574; A. Scheurer, P. Mosset, R. W. Saalfrank, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, 10, 3559–3570.
- [13] Von **5** und **7** wurden im Labor von Prof. M. Verdaguer (Université Pierre et Marie Curie, Paris) in verschiedenen Lösungsmitteln CD-Spektren aufgenommen. Oberhalb von 400 nm wurden keine durch die Chiralität der Metallzentren von **7** induzierten Dichroismusübergänge beobachtet. Messungen unterhalb von 400 nm waren wegen der starken Absorption des Liganden **5** im untersuchten Wellenlängenbereich nicht durchführbar.
- [14] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 876–881.