

20.32 ( $2 \times$  CO-Me), 24.31 ( $^5\text{C}1'$ ), 25.21 (Si-Me<sub>2</sub>, Si-C-Me<sub>3</sub>), 30.50 ( $^3\text{C}2'$ ), 33.49 ( $^3\text{C}5'$ ), 39.87 ( $^3\text{C}2'$ ), 40.16 ( $^3\text{C}3'$ ), 62.88 ( $^3\text{C}5'$ ), 73.01 ( $^3\text{C}3'$ ), 76.67 ( $^5\text{C}2'$ ), 81.69, 84.54, 85.18 ( $^3\text{C}1'$ ,  $2 \times$  C4'), 91.27 ( $^5\text{C}1'$ ), 110.25, 110.70 ( $2 \times$  C5), 135.35, 135.62 ( $2 \times$  C6), 149.82, 150.10 ( $2 \times$  C2), 163.79, 163.87 ( $2 \times$  C4), 169.21, 169.94 ( $2 \times$  CO-Me); FAB-MS (Glycerin/NBA (Nitrobenzylalkohol)):  $m/z$  725 ( $\text{MH}^+$ , 7.5%), 599 ( $\text{MH}^+ - \text{ThyH}$ , 52), 473 ( $\text{MH}^+ - 2\text{ThyH}$ , 12), 399 (33), 341 (57), 295 (17), 213 (100).

8: FAB-MS:  $m/z$  871 ( $\text{MH}^+$ , 59%), 745 ( $\text{MH}^+ - \text{ThyH}$ , 28), 551 ( $\text{MH}^+ - \text{DMTrOH}$ , 87); HRMS (FAB, Glycerin):  $m/z$  ber.: C<sub>45</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>S: 870.31459, gef.: 870.31421.

9: FAB-MS:  $m/z$  1072 ( $\text{MH}^+$ , 10%), 946 ( $\text{MH}^+ - \text{ThyH}$ , 8), 853 ( $\text{MH}^+ - i\text{Pr}_2\text{NP(OH)OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ , 5), 768 ( $\text{MH}^+ - \text{DMTr}$ , 9) 551 (16), 457 (100);  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 148.94, 149.31.

**12–15:** Die DNA-Oligomere wurden mit einem Applied-Biosystems-DNA/RNA-Synthesearautomaten (Modell 381A) unter Verwendung von Amidin-ge schützten Phosphoramidaten und LCAA-CPG-tragenden (LCAA = long chain alkyl amine, CPG = Controlled Pore Glass) 3'-terminalem Desoxyribonucleosiden dargestellt. Die Oligomere wurde in Mengen von 1.0  $\mu\text{mol}$  über den Standardzyklus synthetisiert. Im Falle von **12** wurde eine 0.08 M-Lösung von **9** an einen fünften Einlauf des Synthesearautomaten gebracht und die Kupplungszeit von 60 s auf 10 min verlängert. Der Wirkungsgrad der Kupplung war normalerweise >98%, wie man anhand der Freisetzung des DMTr-Kations verfolgen konnte. Das RNA-Oligomer **15** wurde unter Standardbedingungen dargestellt.

Eingegangen am 11. November 1992 [Z 5674]

- [1] U. Englisch, D. H. Gauss, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 629; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 613; E. Uhlmann, A. Peyman, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 544; B. J. Dolnick, *Biochem. Pharm.* **1990**, *40*, 671; *Oligonucleotides: Antisense Inhibitors of Gene Expression (Top. Mol. Struct. Biol. 12)* (Hrsg.: J. S. Cohen), MacMillan Press, London, **1989**.
- [2] M. Engholm, O. Buchardt, P. E. Nielsen, R. H. Berg, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1895; siehe auch „Highlight“: C. Meier, J. W. Engels, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1039; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1008; E. M. Huie, M. R. Kirshenbaum, G. L. Trainor, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4569; B. Musicki, T. S. Widlanski, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1267; M. Matteucci, *Nucleosides Nucleotides* **1991**, *10*, 231; J. F. Cormier, K. K. Ogilvie, *Nucleic Acids Res.* **1988**, *16*, 4583; E. P. Storchak, J. E. Summerton, D. D. Weller, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4202.
- [3] Sulfid-verknüpfte Bis-Homonucleotide sind beschrieben: Z. Huang, K. C. Schneider, S. A. Benner, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3869.
- [4] Ein Sulfid-enthaltendes DNA-Oligomer derselben Sequenz wie **12**, in das T<sub>5</sub>T-Dimere **10** eingebaut waren, bildete sowohl zu DNA **14** als auch zu RNA **15** eine kooperative Bindung aus. Bei 100 mM NaCl wurden Schmelztemperaturen von 32 bzw. 30 °C gemessen: S. H. Kawai, D. Wang, P. A. Giannaris, M. J. Damha, G. Just, *Nucleic Acids Res.* **1993**, *21*, im Druck.
- [5] S. H. Kawai, D. Wang, G. Just, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 1573; S. H. Kawai, J. Chin, G. Just, *Carbohydr. Res.* **1991**, *211*, 245.
- [6] G. H. Hakimelahi, Z. A. Proba, K. K. Ogilvie, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 1106.
- [7] M. J. Gait, *Oligonucleotide Synthesis: A Practical Approach*, IRL Press, Oxford, **1984**.
- [8] SVPDE = Schlangengift-Phosphodiesterase (snake venom phosphodiesterase), CSPDE = Kalbsmilz-Phosphodiesterase (calf spleen phosphodiesterase); das Triol **11** wurde mit dem Enzym bei 37 °C 36 h inkubiert, und anschließend wurde das Reaktionsgemisch über HPLC analysiert. T<sub>PT</sub> wurde unter den gleichen Bedingungen vollständig zu den Monomeren abgebaut.
- [9] M. H. Caruthers, *Science* **1985**, *230*, 281.
- [10] Nach Abspaltung vom Träger und Freisetzung der Basen wurden die Oligomere enttrityliert und durch Umkehrphasen-Chromatographie mit OPC-Patronen (Applied Biosystems) gereinigt. Das RNA-Oligomer **15** wurde auf 16proz. PAGE gereinigt und durch Umkehrphasen-Chromatographie entsalzt (C18 Sep-Pack, Waters).
- [11] N. Usman, K. K. Ogilvie, M. Y. Jians, R. J. Cedergren, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7845.
- [12] Als T<sub>m</sub>-Werte sind die Schnittpunkte der Absorptions/Temperatur-Kurven mit den Mittelpunkten zwischen der unteren und oberen linearen Grundlinie angegeben.
- [13] Es konnte gezeigt werden, daß enantio-DNA (Oligo-L-dA) mit komplementärer RNA komplexiert, mit DNA dagegen nicht: S. Fujimori, K. Shudo, Y. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7436. 2',5'-Verknüpfte Oligo-RNA bindet besser an RNA als an DNA: M. J. Dahma, P. A. Giannaris, unveröffentlichte Ergebnisse. Ein Carbamat-verknüpftes Morpholinonucleosid-Oligomer bindet hingegen besser an DNA als an RNA: E. P. Storchak, J. E. Summerton, D. D. Weller, *Nucleic Acids Res.* **1989**, *17*, 6129.
- [14] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, New York, **1988**, Kap. 9–11.

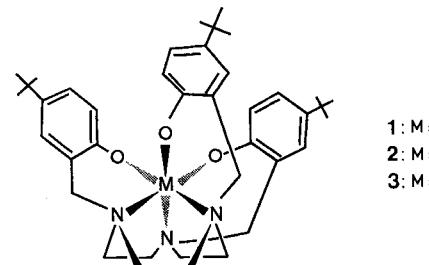
## Molekulare Erkennung von Hexaaquaübergangsmetall(II)-Ionen \*\*

Von Ulf Auerbach, Claudia Stockheim,  
Thomas Weyhermüller, Karl Wieghardt\*  
und Bernhard Nuber

Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Bedeutung nichtkovalerter Wechselwirkungen bei der molekularen Erkennung von Molekülen in Lösung für biologische Rezeptoren und für supramolekulare Molekülverbände ist umstritten. Sterisch günstige hydrophobe (z.B. Stapelung aromatischer Baueinheiten) und hydrophile Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen) sind für die stereognostischen<sup>[1]</sup> Eigenschaften von Molekülverbänden entscheidend. Die „Koordination in der zweiten Koordinationssphäre“ wird nach Stoddart et al.<sup>[2]</sup> als die nichtkovalente Bindung molekularer Einheiten an die erste Koordinationssphäre eines Übergangsmetallkomplexes definiert. Dieses Konzept geht auf A. Werner zurück<sup>[3]</sup>. Besonders eindrucksvoll ist die Bindung von Kronenethern, beispielsweise in der zweiten Koordinationssphäre von Amminkomplexen durch Bildung mehrerer N-H···O-Brückenbindungen, dokumentiert<sup>[4]</sup>. Cyclodextrine<sup>[5a]</sup> und Calix[4]arene<sup>[5b]</sup> haben dagegen sogenannte hydrophobe Taschen, in die Komplexe mit hydrophoben Liganden eingelagert werden können. Wir haben nun beobachtet, daß oktaedrische Neutralkomplexe mit einer *cis*-Trisphenolato-metall(III)-Struktureinheit Hexaaquaübergangsmetall(II)-Ionen in der zweiten Koordinationssphäre mit einer gewissen Selektivität zu binden vermögen.

Kürzlich haben wir berichtet, daß der Ligand 1,4,7-Tris(*5-tert*-butyl-2-hydroxybenzyl)-1,4,7-triazacyclonanon (LH<sub>3</sub>) mit Cr<sup>III</sup>-, Fe<sup>III</sup>- und Co<sup>III</sup>-Ionen außerordentlich stabile, in allen organischen Lösungsmitteln gut lösliche Komplexe LM<sup>III</sup> **1–3** bildet<sup>[6]</sup>. Die drei koordinierten, *cis*-ständigen Phenolato-Sauerstoffatome in **1–3** haben noch basische Eigenschaften, wie ihre Reaktion mit wäßriger HClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>OH zeigt. Dabei bilden sich zweifach O-H···O-verbrückte, dinucleare Komplexe des Typs [(LH)<sub>2</sub>M<sup>III</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O<sup>[6]</sup>. Diese Restbasizität der O-Donoratome kann auch zur Komplexbildung genutzt werden.

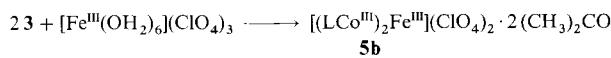
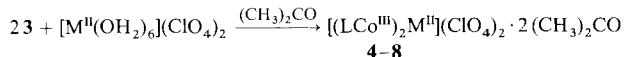


Die Umsetzung von **3** in Aceton mit den Hexaaquaovertransition metal(II)-Kationen [M<sup>II</sup>(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> im Verhältnis 2:1 führt zu den kristallinen, dreikernigen Komplexen **4**, **5a**, **6–8**. Wird [Fe<sup>III</sup>(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> eingesetzt, erhält man rote Kri-

[\*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dr. U. Auerbach, Dipl.-Chem. C. Stockheim, Dipl.-Chem. T. Weyhermüller  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie 1 der Universität  
Postfach 10 21 48, D-4630 Bochum  
Telefax: Int. +49/234/700-2001

Dr. B. Nuber  
Anorganisch-chemisches Institut  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Schema 1. 4: M = Mn; 5a: M = Fe; 6: M = Co; 7: M = Ni; 8: M = Zn.

stalle von **5b** (Schema 1). Abbildung 1 zeigt die Struktur des Dikations in Kristallen von **5a**<sup>[7]</sup>. Es handelt sich um zweifach flächenverknüpfte, dreikernige Kationen, in denen an das Fe<sup>II</sup>-Ion die sechs Sauerstoffatome der Phenolatgruppen der zwei LCo<sup>III</sup>-Einheiten gebunden sind. Komplex **3** ist also ein dreizähniger Ligand, der zweimal in der ersten Koordinationssphäre des zentralen Fe<sup>II</sup>-Ions koordiniert ist. Die Struktur des Trikations in **5b** ist analog<sup>[7]</sup> mit einem zentralen Fe<sup>III</sup>-Ion.

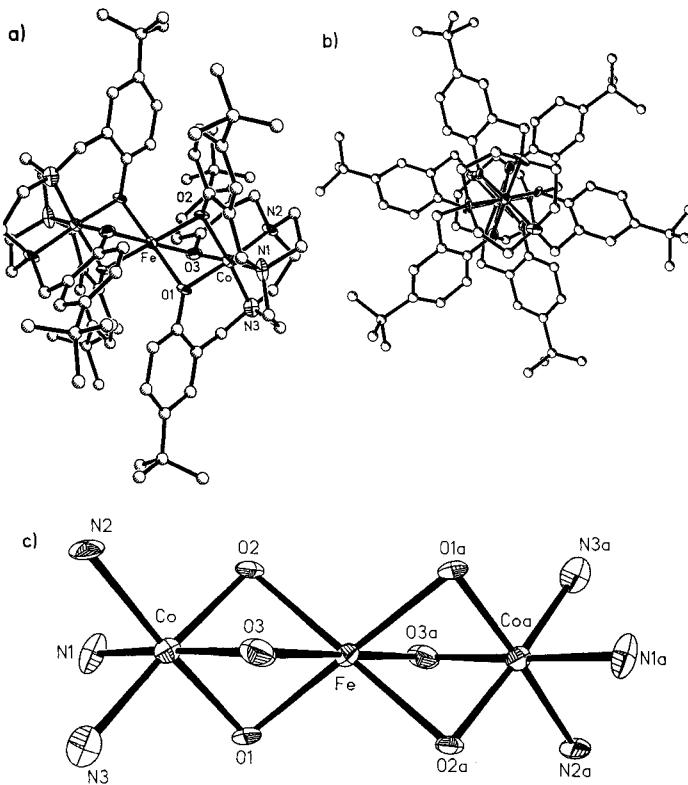
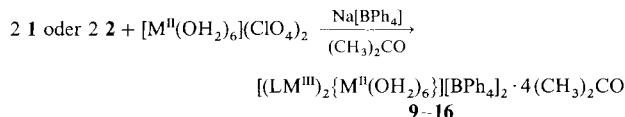


Abb. 1. Struktur des Kations in **5a**: a) Seitenansicht; b) Blick in Richtung der FeCoCo-Achse; c) Darstellung der ersten Koordinationsphäre des Kations. Wichtige Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in **5a** und in Klammern für **5b**: Co-O 1.93(1), 1.91(1), 1.94(1), (1.95(2), 1.92(1), 1.93(1)); Co-N 1.96(2), 1.97(2), 1.97(2), (1.95(2), 1.90(2), 1.95(2)); Fe-O 2.07(1), 2.06(1), 2.13(1), (2.03(2), 2.02(1), 2.02(2)).

Interessanterweise reagieren **1** und **2** unter den gleichen Reaktionsbedingungen nicht zum obigen Komplextyp. Die Basizität der O-Atome in **1** und **2** ist wegen des stärker Lewis-aciden Cr<sup>III</sup>-( $t_{2g}^3$ ) und des High-spin-Fe<sup>III</sup>-Ions ( $t_{2g}^3e_g^2$ ) gegenüber dem Low-spin-Co<sup>III</sup>-Zentrum ( $t_{2g}^6$ ) in **3** herabgesetzt<sup>[6]</sup> und reicht nicht aus, die Substitution der Aqualiganden-



Schema 2. 9: M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup> = Mn/Cr; 10: M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup> = Co/Cr; 11: M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup> = Ni/Cr; 12: M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup> = Zn/Cr; 13: M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup> = Mn/Fe; 14: M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup> = Co/Fe; 15: M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup> = Ni/Fe; 16: M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup> = Zn/Fe.

den in den  $[M^{II}(OH_2)_6]^{n+}$ -Ionen zu erzwingen. Gibt man zu einer Lösung von **1** oder **2** und  $[M^{II}(OH_2)_6](ClO_4)_2$  (2:1) in Aceton Na[BPh<sub>4</sub>] im Überschuss, so fallen Kristalle von **9–16** aus (Schema 2).

Abbildung 2 zeigt die Struktur des Kations in Kristallen von **16**<sup>[7]</sup>. Das zentrale Hexaaquametall(II)-Ion ist über sechs O-H  $\cdots$  O-Kontakte an zwei LFe<sup>III</sup>-Neutralmoleküle gebunden; jedes koordinierte H<sub>2</sub>O-Molekül bildet also eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Phenolat-Sauerstoffatom.

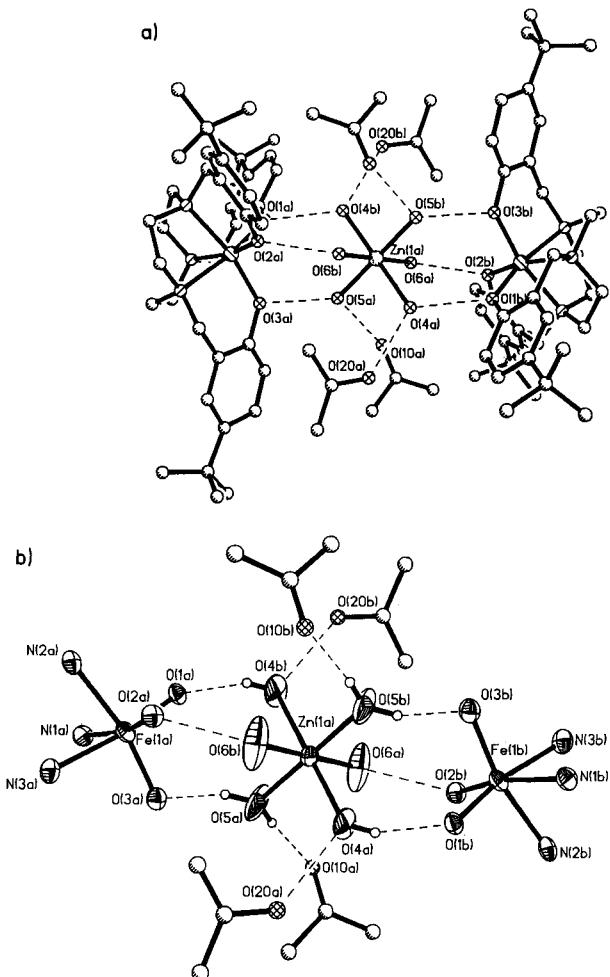


Abb. 2. Struktur von  $[(LFe)_2\{Zn(OH_2)_6\}]^{2+}$  in **16**: a) Gesamtansicht des Kations, b) erste Koordinationsphäre. Die Strukturen von **9** und **13** sind analog. Wichtige Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in **16** und in Klammern für **9** und **13**: Fe-O 1.938(7), 1.940(7), 1.921(7), (Cr-O 1.95(1), 1.96(1), 1.95(1); Fe-O 1.930(8), 1.940(8), 1.939(9); Fe-N 2.212(9), 2.206(9), 2.221(9), (Cr-N 2.10(2), 2.10(1), 2.11(2); Fe-N 2.22(1), 2.19(1), 2.21(1); Zn-O 2.09(1), 2.081(9), 2.04(1), (Mn-O 2.16(1), 2.19(1), 2.20(1); Mn-O 2.172(9), 2.17(1), 2.196(9)); O1  $\cdots$  O4 2.72(1), (2.74; 2.69(1)); O2  $\cdots$  O6 2.66(1), (2.68; 2.73(1)); O3  $\cdots$  O5 2.62(1), (2.72; 2.68(1)); O5  $\cdots$  O20 2.81(2), (nicht gefunden; 2.99(2)); O5  $\cdots$  O10 2.68(1), (nicht gefunden; 3.00(2)):

So kommt es zur Chelatkoplexbildung in der zweiten Koordinationssphäre des  $[M^{II}(OH_2)_6]^{2+}$ -Ions. Zusätzlich sind die vier H<sub>2</sub>O-Moleküle in äquatorialer Position an je ein Aceton-Solvensmolekül über einen schwachen O-H  $\cdots$  O-Kontakt gebunden. Die Strukturen von **13** und **9** sind zu denjenigen von **16** analog<sup>[7]</sup>. Die gemittelten Cr-O-, Fe-O-, Mn-O- und Zn-O-Abstände in **9**, **13** und **16** entsprechen denen in den Neutralkomplexen **1** und **2**<sup>[6]</sup> sowie denen in den Salzen der Hexaaquametall(II)-Kationen  $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$  und  $[Zn(OH_2)_6]^{2+}$ <sup>[8]</sup>.

Interessanterweise führt die Umsetzung des Komplexes  $[Cu(OH_2)_6](ClO_4)_2$  mit **1** oder **2** nicht zur Kristallisation von

Produkten des Typs **9–16**. Die Ursache hierfür mag in der gestreckt oktaedrischen Struktur von  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  (Jahn-Teller-Verzerrung) liegen, die die Bildung von zweimal drei äquivalenten O-H $\cdots$ O-Kontakten mit **1** oder **2** verhindert. Dies bedeutet, daß die Komplexbildung in der zweiten Koordinationsphäre aufgrund unterschiedlicher stereochemischer Verhältnisse der  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ -Ionen zu einer gewissen Selektivität führt.

Wir haben diese Selektivität qualitativ folgendermaßen getestet: Die Produkte, die aus Reaktionslösungen auskristallisieren, die **1** und ein äquimolares Gemisch zweier unterschiedlicher  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ -Ionen enthielten, wurden bezüglich ihres Gehaltes an zweiwertigen Metall-Ionen analysiert. Tabelle 1 faßt die Ergebnisse zusammen. Es folgt daraus, daß das  $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ - mit größerer Selektivität als das  $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ -Ion gebunden wird (4:1), während das  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ - gegenüber dem  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ -Ion nahezu keine Selektivität aufweist (1:1). Ganz folgerichtig hat in

Tabelle 1. Selektivitätsexperimente [a]. Verglichen werden dabei die Zusammensetzung der Lösungen ( $[\text{M}^1(\text{OH}_2)_6]^{2+} : [\text{M}^2(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  (1:1)) mit der der kristallinen Produkte [b].

Lösung		Produkte	
$[\text{M}^1(\text{OH}_2)_6]$	$[\text{M}^2(\text{OH}_2)_6]$	$\text{M}^1$ [c]	$\text{M}^2$ [c]
$[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	48	52
$[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	$[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	87	13
$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	$[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	83	17
$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	$[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	80	20
$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	$[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	80	20
$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	47	53

[a] Reaktionslösung: 1.0 mmol **1** sowie jeweils 0.25 mmol  $[\text{M}^1(\text{OH}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$  und  $[\text{M}^2(\text{OH}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$  in 50 mL Aceton, 0.20 g  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ . [b] Der Metallgehalt  $\text{M}^1$ ,  $\text{M}^2$  wurde durch Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. [c] Die Summe der Anteile [%] an beiden zweiwertigen Kationen in den kristallinen Produkten ist 100%.

Co/Mn- und Ni/Mn-Lösungen die Bildung von **10** bzw. **11** den Vorrang. Da die Ergebnisse der Selektionsexperimente in Tabelle 1 in sich konsistent sind, wird die Möglichkeit, daß unterschiedliche Löslichkeitsprodukte der Salze diese Selektivität vortäuschen, für nicht wahrscheinlich gehalten (es wird als gleich groß für alle Komplexe angenommen). Die kristallinen Produkte bestehen auch nicht aus einem Gemenge zweier Kristallsorten, sondern aus einheitlichen Mischkristallen (Homöomorphie).

Die Komplexe **9** und **12** sind also die Extreme bezüglich der Stabilität in Lösung der Verbindungen **9–12**, wobei **9** instabiler als **12** ist. Aus den Röntgenstrukturanalysen von **9**, **13** und **16** lassen sich strukturelle Gründe für diese Tendenz finden. In diesen Strukturen betragen die O-H $\cdots$ O-Abstände zwischen den Phenolat-Sauerstoffatomen und den Aquagländen 2.72 (**9**), 2.70 (**13**) und 2.68 Å (**16**). Die O $\cdots$ O-Abstände innerhalb einer Oktaederdreiecksfläche, in deren Ecken sich die Phenolat-Sauerstoffatome befinden, betragen im Mittel in **9**: 2.82, in **13**: 2.89 und in **16**: 2.89 Å, während dieser Abstand für die Fläche des  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ -Oktaeders, die über O-H $\cdots$ O-Kontakte an **1** oder **2** gebunden wird, in **9**: 3.07, in **13**: 3.07 und in **16**: 2.88 Å beträgt. Daraus kann geschlossen werden, daß die sich gegenüberliegenden Sauerstoffdreiecksflächen in **16** in bezug auf die Größe besser zueinanderpassen als in **9** und **13**, und somit **16** in Lösung stabiler ist. Die Effekte sind klein und unterschiedliche Bindungsstärken der O-H $\cdots$ O-Wechselwirkungen, bedingt durch Basizitätsunterschiede der Phenolat- und Wasser-Sauerstoffatome, mögen ein weiterer Faktor sein.

Wir untersuchen zur Zeit die Möglichkeit, Komplexe des Typs **1** und **2** mit unterschiedlichen O $\cdots$ O-Abständen und

Restbasitäten der O-Atome an ein Polymer zu binden, um die Trennung und selektive Anreicherung von  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ -Ionen in wäßrigen Lösungen in sehr kleinen Konzentrationen zu erreichen.

### Experimentelles

Die Synthese der Komplexe **1**, **2** und **3** wurde kürzlich beschrieben [6]. Synthese der Komplexe **4**, **5a**, **6–8** und **5b**: Zu einer Lösung von 1.0 mmol **3** in 50 mL Aceton wurden jeweils 0.60 mmol der Hexaaquametal(II)-perchlorate  $[\text{M}(\text{OH}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) unter Luftausschluß bei 20 °C gegeben. Nach 30 min Röhren und anschließendem Filtrieren wurden 0.10 g  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zugegeben und die Hälfte des Lösemittels am Rotationsverdampfer entfernt. Rote Kristalle der gewünschten Komplexe wuchsen innerhalb von 12 h ( $\approx 75\%$  Ausbeute). **5b** wurde analog mit 0.60 mmol  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6](\text{ClO}_4)_3$  hergestellt. Temperaturunabhängige magnetische Momente (80–295 K; Faraday-Methode): **4**: 5.9, **5**: 5.5, **6**: 4.8, **7**: 3.1  $\mu_{\text{B}}$ ; **8**: diamagnetisch; **5a**: 5.9  $\mu_{\text{B}}$ .

Synthese der Komplexe **9–16**: Zu einer Lösung von 1.0 mmol **1** oder **2** in 50 mL Aceton wurden jeweils 0.60 mmol  $[\text{M}(\text{OH}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) bei 20 °C unter Röhren gegeben. Nach 30 min wurden zu den klaren Lösungen 0.20 g  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  und 15 mL Ethanol gegeben. Aus diesen Lösungen fielen in einem offenen Gefäß nach etwa 3–5 d Kristalle aus ( $\approx 70\%$  Ausbeute). Aus temperaturabhängigen (4.2–295 K) magnetischen Suszeptibilitätsmessungen folgt, daß die Spins in **9–11** und **13–15** schwach intramolekular antiferromagnetisch gekoppelt sind. Für **12** und **16** wurden temperaturunabhängige magnetische Momente von 3.8  $\mu_{\text{B}}$ /Cr und 5.9  $\mu_{\text{B}}$ /Fe gefunden. Alle Komplexe ergaben befriedigende Elementaranalysen (C, H, N, Metall).

Eingegangen am 7. Dezember 1992 [Z 5734]

- [1] Der Begriff „stereognostisch“ wurde kürzlich geprägt: T. S. Francyk, K. R. Czerwinski, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8138.
- [2] D. R. Alston, P. R. Ashton, T. H. Lilley, J. F. Stoddart, R. Zarzycki, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *Carbohydr. Res.* **1989**, *192*, 259.
- [3] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1983**, *3*, 267; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 121.
- [4] a) J. F. Stoddart, R. Zarzycki in *Cation Binding by Macrocycles* (Hrsg.: Y. Inoue, G. W. Gokel), Dekker, New York, **1990**, S. 631; b) D. R. Alston, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, R. Zarzycki, *Angew. Chem. 1987*, *99*, 697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 693.
- [5] a) A. Harada, Y. Hu, S. Yamamoto, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 729; b) J. L. Atwood, G. W. Orr, F. Hamada, R. L. Vincent, S. G. Bott, K. D. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2760.
- [6] U. Auerbach, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, B. Nuber, E. Bill, C. Butzlaß, A. X. Trautwein, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 508.
- [7] Kristallstrukturanalysen: Die Strukturen von **5a**, **5b**, **9**, **13**, und **16** wurden röntgenographisch mit  $\text{MoK}_{\alpha}$ -Strahlung bestimmt. Die Intensitäten von **5a** und **16** wurden bei 163 K gemessen, die der anderen Verbindungen bei 295 K. Die Beugungseigenschaften aller Kristalle waren gering: oberhalb  $2\theta = 45^\circ$  wurden nur wenige Reflexe beobachtet ( $I \geq 2.5 \sigma(I)$ ). In allen Strukturen traten Probleme bezüglich der Fehlordnung der Butylgruppen auf, die nicht befriedigend gelöst werden konnten. In **5b**, **9** und **13** konnten die Lagen einiger Aceton-Solvatsmoleküle nicht eindeutig bestimmt werden, da sie während der Messung den Kristallverband verließen. Diese Probleme, die noch durch leicht fehlgeordnete  $\text{ClO}_4^-$ - und  $\text{BPh}_4^-$ -Ionen verschärft sind, führten zu relativ schlechten  $R$ -Werten. In **16** gelang es einige Positionen der H-Atome in den O-H $\cdots$ O-Brücken zu lokalisieren. Kristalldaten: **5a**:  $a = 21.744(4)$ ,  $b = 16.751(3)$ ,  $c = 26.586(5)$  Å,  $\beta = 91.13(3)^\circ$ ; Raumgruppe  $C2/c$ ;  $Z = 4$ ;  $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 0.60 \text{ mm}^{-1}$ ; 7806 mögliche Reflexe, davon 3130 unabhängige, beobachtete ( $F \geq 3.0 \sigma(F)$ ); 434 Parameter;  $R = 0.14$ ;  $R_w = 0.14$ . **5b**:  $a = 27.03(1)$ ,  $c = 33.81(4)$  Å; Raumgruppe  $R3$  (Nr. 148);  $Z = 9$ ;  $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 0.64 \text{ mm}^{-1}$ ; 6989 mögliche Reflexe, davon 2604 unabhängige, beobachtete; 237 Parameter;  $R = 0.11$ ;  $R_w = 0.10$ . **9**:  $a = 14.221(3)$ ,  $b = 27.080(7)$ ,  $c = 17.671(4)$  Å,  $\beta = 98.33(2)^\circ$ ; Raumgruppe  $R2_1/n$  (Nr. 14);  $Z = 2$ ;  $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 0.30 \text{ mm}^{-1}$ ; 14079 mögliche Reflexe, davon 5824 unabhängige, beobachtete; 644 Parameter;  $R = 0.15$ ,  $R_w = 0.13$ ; **13**:  $a = 14.256(4)$ ,  $b = 27.066(7)$ ,  $c = 17.706(5)$  Å,  $\beta = 97.87(2)^\circ$ ; Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14);  $Z = 2$ ;  $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 0.35 \text{ mm}^{-1}$ ; 11533 mögliche Reflexe davon 6290 unabhängige, beobachtete; 658 Parameter;  $R = 0.099$ ;  $R_w = 0.096$ . **16**:  $a = 13.972(3)$ ,  $b = 27.128(5)$ ,  $c = 17.757(4)$  Å,  $\beta = 96.76(3)^\circ$ ; Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14);  $Z = 2$ ;  $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 0.46 \text{ mm}^{-1}$ ; 11709 mögliche Reflexe, davon 5545 unabhängige, beobachtete ( $I \geq 2.0 \sigma(I)$ ); 707 Parameter;  $R = 0.11$ ,  $R_w = 0.11$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56 999, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Der Mn-O-Abstand in  $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]\text{Th}(\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist 2.18 Å; H. Montgomery, R. V. Chastain, E. C. Lingafelter, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 731. Der Zn-O-Abstand in  $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4$  ist 2.08 Å; J. Whitnall, C. H. L. Kennard, J. Nimmo *Cryst. Struct. Commun.* **1975**, *4*, 717.