

Ion mit einem externen Aldehydmolekül reagiert, können nicht ausgeschlossen werden. Solche Mechanismen führen jedoch nicht zu einer schlüssigen Erklärung für die hohen Stereoselektivitäten der Nitroaldolreaktionen **3**→**5** und **8**→**10**.

Die erfolgreiche Verwendung der starren, chiralen, quartären Ammoniumsalze **4** und **9** zur Steuerung der Seitenselektivität in nucleophilen Additionen an die Aldehyde **3** bzw. **8**, wobei die Art der Seitenselektivität (*re* oder *si*) von der N-Schutzgruppe der (*S*)-Phenylalaninaleinheit abhängt, lässt eine neue Strategie zur Stereokontrolle solcher Reaktionen wahrscheinlich werden. Auch wenn noch weitere Forschung nötig ist, um die Anwendungsbreite zu bestimmen und das stereochemische/mechanistische Modell zu bestätigen, sind die hier und bereits früher^[9] beschriebenen Ergebnisse (und die experimentelle Einfachheit) doch schon ein großer Anreiz für weitere Untersuchungen. Diese stereoselektiven Nitroaldolreaktionen sind äußerst einfach durchzuführen (siehe *Experimentelles*).

Experimentelles

Synthese von **5:** Ein gut gerührtes Gemisch aus **4** (12 mg, 0.02 mmol), Kaliumfluorid (145 mg, 2.5 mmol), THF (0.3 mL) und Nitromethan (27 µL, 0.5 mmol) wurde auf –10°C gekühlt und mit einer Lösung aus (*S*)-*N,N*-Dibenzylphenylalaninal **3** (66 mg, 0.2 mmol) in THF (0.4 mL) versetzt. Nach 6 h Röhren bei –10°C wurde das Gemisch filtriert, um KF zu entfernen, und eingeeengt. **4** wurde durch Zugabe eines Ether-Hexan-Gemisches (7:3) ausgefällt, und aus der das Produkt enthaltenden löslichen Fraktion wurde im Vakuum das Lösungsmittel entfernt; das verbleibende Öl wurde durch Blitzchromatographie (Kieselgel, 10/1 Hexan/Ethylacetat) gereinigt. Man erhielt 66 mg des (*2R,3S*)-Nitroalkohols **5** und 4 mg des (*2S*)-Diastereomers. **5**: $[\alpha]_D^{25} = +12.5$ (*c* = 1.1 in CHCl₃); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3565.7, 3490.4, 3085.7, 2929.1, 2843.0, 2808.6, 1602.5, 1552.3, 1494.7, 1454.1, 1381.8, 1264.5, 1181.9 cm^{–1}; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 7.29–7.10 (m, 15 H), 4.72 (dd, *J* = 13.4, 2.0 Hz, 1 H), 4.42 (m, 1 H), 3.93 (dd, *J* = 9.7, 13.4 Hz, 1 H), 3.72 (d, *J* = 13.5 Hz, 2 H), 3.44 (d, *J* = 13.5 Hz, 2 H), 3.09 (m, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 6.2, 10.5 Hz, 2 H), 2.29 (d, *J* = 5.5 Hz, 1 H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 140.2, 138.8, 129.3, 128.8, 128.5, 128.4, 127.2, 126.2, 79.9, 70.6, 61.6, 54.6, 32.3; HRMS (CI): ber. (gef.) für C₂₄H₂₇N₂O₃·[M+H⁺]: 391.2022 (391.2030).

Eingegangen am 3. März 1999 [Z13104]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1931–1934

Stichwörter: Aminoalkohole · Chirale Auxiliare · Diastereoselektivität · Nitroaldolreaktionen · Phasen-Transfer-Katalyse

- [1] C. Flexner, *New Engl. J. Med.* **1998**, *338*, 1281–1292.
- [2] M. L. West, D. P. Fairlie, *Trends Pharm. Sci.* **1995**, *16*, 67–74.
- [3] D. Lednicer, *The Organic Chemistry of Drug Synthesis*, Vol. 6, Wiley, New York, **1999**, Kap. 1, S. 1–32.
- [4] N. Shibata, T. Katoh, S. Terashima, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 619–620, zit. Lit.
- [5] E. E. Kim, C. T. Baker, M. D. Dwyer, M. A. Murcko, B. G. Rao, R. D. Tung, M. A. Navia, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1181–1182.
- [6] R. D. Tung, M. A. Murcko, G. R. Bhisetti (Vertex Pharmaceuticals, Inc.), WO-A 94/05639 **1994**.
- [7] a) Persönliche Mitteilung von Dr. J. D. Wilson, Director of Process Chemistry, Vertex Pharmaceuticals, Inc.; b) siehe auch: P. Chen, P. T. W. Cheng, M. Alam, B. D. Beyer, G. S. Bisacchi, T. Dejneka, A. J. Evans, J. A. Greytok, M. A. Hermsmeier, W. Griffith Humphreys, G. A. Jacobs, O. Koc, P.-F. Lin, K. A. Lis, M. A. Marella, D. E. Ryono, A. K. Sheaffer, S. H. Spergel, C.-q. Sun, J. A. Tino, G. Vite, R. J.

Colonna, R. Zahler, J. C. Barrish, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 1991–2007; c) A. K. Ghosh, J. F. Kincaid, W. Cho, D. E. Walters, K. Krishnan, K. A. Hussain, Y. Koo, H. Cho, C. Rudall, L. Holland, J. Buthod, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, *8*, 687–690.

- [8] a) M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1559–1573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1531–1546; b) M. T. Reetz, M. W. Drewes, A. Schmitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1186–1188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1141–1143; c) S. Hanessian, P. V. Devasthale, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 987–990; d) hergestellt aus (*S*)-Phenylalanin durch N-Dibenzylierung mit Benzylbromid und K₂CO₃ in Ethanol/Wasser 1/2 bei 65°C (92 %) und Oxidation mit dem Pyridin/SO₃-Komplex und Et₃N in Dimethylsulfoxid bei 10°C (97 %).
- [9] a) E. J. Corey, F. Xu, M. C. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12414–12415; b) E. J. Corey, Y. Bo, J. Busch-Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13000–13001; c) E. J. Corey, M. C. Noe, F. Xu, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5347–5350.
- [10] Das quartäre Ammoniumfluorid **4** wurde aus dem Bromid hergestellt, indem eine methanolische Lösung dieses Salzes durch eine Säule mit Ionenaustauscherharz Amberlyst A-26 (OH[–]) geleitet wurde. Das so erhaltene Ammoniumhydroxid wurde mit 1 Äquiv. HF behandelt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **4** kann zurückgewonnen werden, indem der Nitroalkohol **5** durch selektives Lösen in Ether abgetrennt wird.
- [11] Zu diastereoselektiven Nitroaldolreaktionen, die durch Lanthanoid-Li-BINOL-Komplexe katalysiert werden, siehe: H. Sasai, W.-S. Kim, T. Suzuki, M. Shibusaki, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6123–6126.
- [12] Die Eigenschaften dieses Aminoalkohols waren identisch mit früher beschriebenen: J. S. Ng, C. A. Przybyla, C. Liu, J. C. Yen, F. W. Muellner, C. L. Weyker, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 6397–6410.
- [13] Das quartäre Ammoniumsalz **9** mit einer Allylether-Einheit zeigte in dieser Reaktion eine etwas bessere Stereoselektivität als das Salz **4** mit einer Benzylether-Einheit. Das Bromid **9** wurde *in situ* in das Fluorid umgewandelt.
- [14] Wir danken Dr. Peter Cheng vom Bristol-Myers Squibb Research Institute (Princeton, NJ) für eine authentische Probe von *2-epi*-**11**^b und für spektroskopische Daten.

Ein dreidimensionales Koordinationspolymer mit erweiterter NbO-Struktur**

Tianyan Niu, Xiqu Wang und Allan J. Jacobson*

Die Koordinationschemie gestattet einen systematischen Zugang zur Synthese ausgedehnter Gitter.^[1] Es ist von vielen Strukturen mit zuvor unbekannten Gittertypen berichtet worden, während andere auf Gerüsten beruhen, die in einfachen anorganischen Strukturen wie Diamant,^[2] PtS^[3] und Quarz^[4] auftreten. Mehrere Koordinationspolymere mit quadratisch-planaren Zentren wurden beschrieben,^[5] die auf

[*] Prof. A. J. Jacobson, T. Niu, Dr. X. Wang
Department of Chemistry
University of Houston
Houston, TX 77204-5641 (USA)
Fax: (+1) 713-743-2787
E-mail: ajjacobs@uh.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant DMR-9214804) und von der Robert A. Welch Foundation unterstützt. Wir machen Gebrauch von den MRSEC/TCSUH Shared Experimental Facilities, die von der National Science Foundation (Grant DMR-9632667) und dem Texas Center for Superconductivity an der University of Houston unterstützt werden. Wir danken Dr. James Korp für hilfreiche Diskussionen.

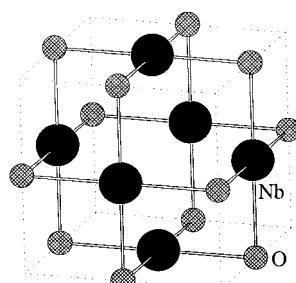


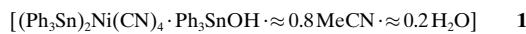
Abbildung 1. Das Gerüst von NbO.

dem NbO-Netz (6^48^2), der tetragonalen CdSO_4 -Struktur (6^58 , B) und der „dichtesten Packung“ (7^59 , C) beruhen. Ein Beispiel für ein NbO-Netz^[6] (Abbildung 1) ist die Verbindung, die aus Cyanursäure und Biuret gebildet wird und zwei sich durchdringende Wasserstoffbrücken-netzwerke enthält.^[7,8] Beispiele für die anderen beiden Strukturtypen sind die durch

Kupfer(II)-nitrat mit 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan (B)^[9] und 1,2-Bis(4-pyridyl)acetylen (C)^[5a] gebildeten Durchdringungsnetzwerke. Schindler und Baur^[10] haben gezeigt, daß verschiedene sich nicht durchdringende anorganische Netzwerke in Beziehung zur NbO-Struktur gesetzt werden können. Die Gerüste von Sodalith, $[(\text{Me}_4\text{N})_1(\text{H}_3\text{O})_0.7\{\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{PO}_4)_2\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[11] und $[\text{Cs}_3\{\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_2\}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^[12] können z.B. durch Verknüpfen von vier Ringen der Silicat-Tetraeder $\text{Si}_4\text{O}_4\text{O}_{8/2}$, der $\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{PO}_4)_{4/2}$ -Würfel bzw. der $\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_{4/2}$ -„Helme“ mit durch die beteiligten tetraedrischen Brückeneinheiten erzwungenen 90° -Drehungen zwischen benachbarten Gruppen zusammengesetzt werden.

Wir und andere haben die Synthesen und Eigenschaften von Koordinationspolymeren untersucht, die durch Verknüpfen von Cyanometallat-Ionen und Trialkyl- oder Triarylzinn-Kationen gebildet werden.^[13–18] Die Verbindungen in dieser Klasse haben die allgemeine Formel $[(\text{R}_3\text{Sn}^{IV})_n\text{M}(\text{CN})_m]$ und enthalten polymere $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Sn}-\text{N}-\text{C}\equiv\text{M}$ -Ketten, die zu Gerüsten verschiedener Topologien verknüpft sind. Eine Zusammenfassung der Übergangsmetalle und organischen R-Gruppen, die in früheren Arbeiten verwendet wurden, ist in Lit.^[16] zu finden. Da in einigen Fällen große Hohlräume gebildet werden, könnte diese Verbindungsklasse möglicherweise für Molekültrennungen^[19] verwendet werden. Über die Intercalation großer Moleküle, z.B. von Ferrocen in $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$,^[20] wurde bereits berichtet.

In Verbindungen, die durch quadratisch-planare $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ionen und R_3Sn^+ -Ionen im Verhältnis 1:2 gebildet werden, können zwei mögliche Strukturtypen erwartet werden. Der erste ist eine zweidimensionale Schichtstruktur, in der alle $\text{Ni}(\text{CN})_4$ -Ebenen parallel sind. Der zweite ist ein hypothetisches Gerüst, das man sich als den oben diskutierten NbO-Strukturen verwandt vorstellen kann; es wird allerdings durch die verbrückenden R_3Sn^+ -Ionen erweitert. Dies würde zu alternierenden parallelen und senkrecht stehenden $\text{Ni}(\text{CN})_4$ -Ebenen führen. Hier berichten wir über die Synthese von **1**, unseres Wissens das erste dreidimensionale



Cyanometallat-Koordinationspolymer mit dieser erweiterten NbO-Struktur. Das Gerüst von **1** ist kein Durchdringungsnetzwerk, und der große zentrale Hohlraum in der Struktur wird durch Einschluß von Ph_3SnOH und Solvensmolekülen während der Synthese gefüllt.

Man erhielt **1** als Einkristalle durch langsames Ineinanderdiffundieren von Lösungen von Ph_3SnCl in Acetonitril und $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ in Wasser. Die Struktur von **1** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse,^[21] die Zusammensetzung durch eine Elementaranalyse bestimmt. Die örtlichen Koordinationsumgebungen der Ni- und Sn-Atome sind in Abbildung 2 dargestellt. Die $\text{Ni}(\text{CN})_4$ -Einheit bleibt quadratisch-planar, und die Ni–C- und C≡N-Bindungslängen liegen im

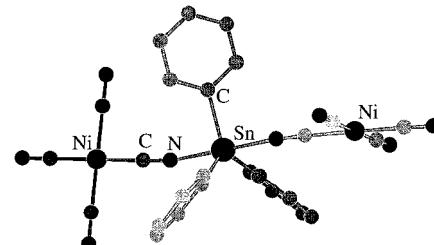


Abbildung 2. Die Koordinationsumgebungen der Ni- und Sn-Atome in **1**.

erwarteten Bereich. Die N-Atome der Cyanidliganden benachbarter $\text{Ni}(\text{CN})_4$ -Einheiten koordinieren an die Sn-Atome, für die sich eine trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung ergibt. Der N-Sn-Abstand (2.25 Å) ist etwas kürzer als Abstände, die bei ähnlichen Verbindungen beobachtet wurden, z.B. 2.37 Å (gemittelt) in $[(n\text{Bu}_3\text{Sn})_3\text{M}(\text{CN})_6]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$),^[16] 2.34 Å in $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$ ^[17] und 2.33 Å in $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCN}]$.^[18]

Der in Abbildung 2 dargestellte Baustein ist mit gleichartigen Einheiten zu einer offenen Netzwerkstruktur geringer Dichte mit kubischer Symmetrie ($Fd\bar{3}c$) verbunden (Abbildung 3). Jede $\text{Ni}(\text{CN})_4$ -Einheit ist über Ph_3Sn -Brücken mit gleichartigen Einheiten, die um 90° gedreht sind, verknüpft, um eine um die Brückeneinheiten erweiterte NbO-artige Anordnung zu bilden ($\text{C}-\text{N}-\text{Sn} 169.6^\circ$). Die Phenylgruppen im Gerüst sind um eine zweizählige Achse fehlgeordnet. Die in Abbildung 3 gezeigte Einheit hat die Ausdehnung von $a/2$ Å an jeder Seite. Die Faltung ist eine Folge der relativen Drehungen benachbarter $\text{Ni}(\text{CN})_4$ -Einheiten mit gleicher Ausrichtung.

In der kubischen Anordnung befindet sich ein sehr großer Hohlraum (siehe Abbildung 3). Der freie Durchmesser des Hohlraums, der die van-der-Waals-Abmessungen der Phenylgruppen berücksichtigt, beträgt etwa 12 Å und das Volumen somit 1728 Å³. Der zentrale Hohlraum in **1** enthält Ph_3SnOH , Acetonitril- und Wassermoleküle in fehlgeordneter Anordnung (Abbildung 4). Das Ph_3SnOH -Molekül ist um eine dreizähliges Achse fehlgeordnet. Drei Ph_3SnOH -Moleküle sind zusammen mit Wasser und Acetonitril um eine Tetraederstelle fehlgeordnet. Aus der Elementaranalyse wurde die Besetzung mit Ph_3SnOH als ein Molekül pro Formeleinheit bestimmt. Die Besetzungen durch Acetonitril- und Wassermoleküle wurde mit C-, N- und O-isotropen thermischen Parametern, die konstant gehalten wurden, verfeinert. Die Besetzung nach Verfeinerung entspricht etwa 0.8 MeCN und 0.2 H₂O pro Formeleinheit. Die Anwesenheit von Wassermolekülen in der Struktur wurde durch IR-Spektroskopie bestätigt (siehe *Experimentelles*).

Das IR-Spektrum von **1** enthält eine C≡N-Valenzschwingsbande bei 2150 cm^{-1} , die, wie es auch bei anderen Organozinncyanometallat-Verbindungen beobachtet wurde,^[16, 22, 23] im Vergleich zur entsprechenden Bande für $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ blauverschoben ist. Die Thermogravimetrieanalyse (TGA) von **1** ergab einen unmittelbar beim Heizen beginnenden Massenverlust infolge eines schnellen Verlustes von Wasser- und Acetonitrilmolekülen (siehe *Experimentelles*). Die Masse bleibt dann von 100 bis etwa 200°C konstant, und Pulver-Röntgenbeugungsdaten lassen erkennen, daß die Struktur erhalten bleibt. Reabsorption von Wasser/Acetonitril fand bei Raumtemperatur bei Proben statt, die bis 160°C erhitzt wurden. Oberhalb von 200°C traten ein vollständiger Zerfall des Gerüstes und der Verlust der Nicht-Gerüst-Moleküle in einem Schritt ein. Durch Pulver-Röntgenbeugung wurde der Rückstand als eine Mischung aus NiO und SnO_2 identifiziert.

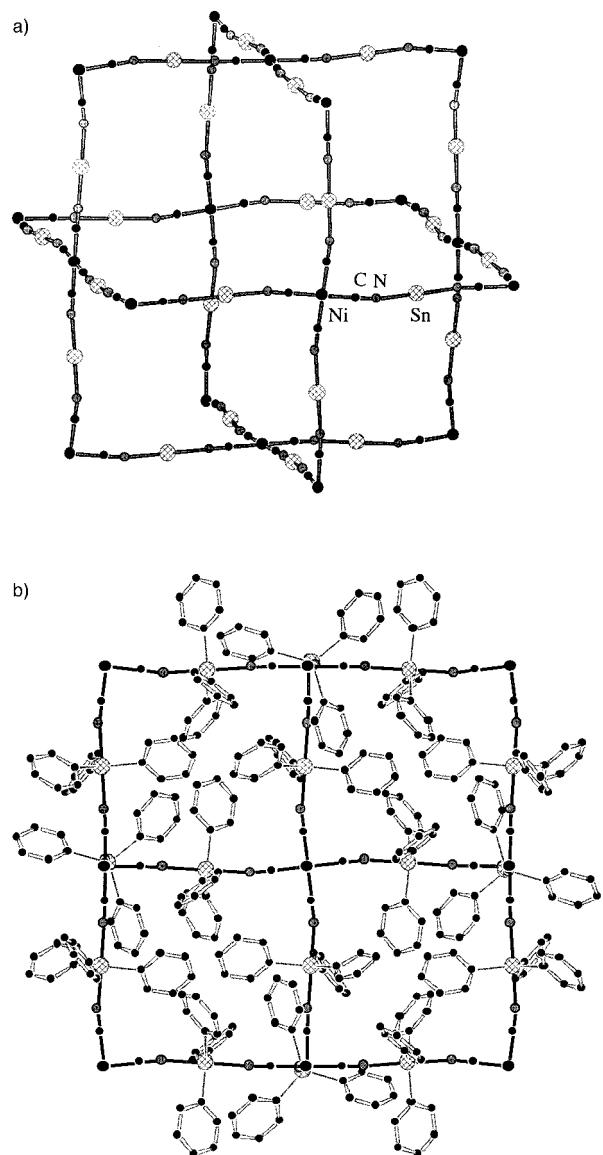


Abbildung 3. Ansichten des $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ -Gerüstes in **1**. a) Phenylgruppen und Solvensmoleküle wurden weggelassen. b) Solvensmoleküle wurden weggelassen und nur eine Ausrichtung jedes fehlgeordneten Phenylringes gezeigt.

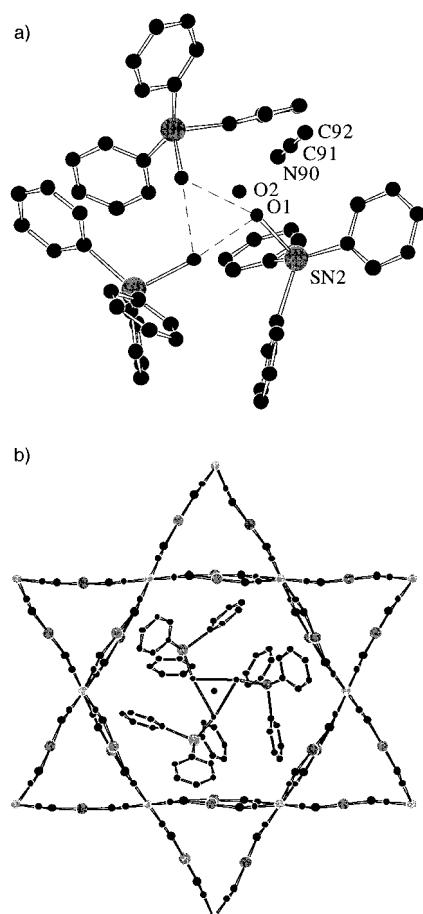


Abbildung 4. a) Modell der Anordnung des $(\text{Ph}_3\text{SnOH})_3$ -Trimmers und der Solvensmoleküle im zentralen Hohlraum in **1**. b) Anordnung der Gastmoleküle im Gerüst; Blickrichtung entlang (111). Phenylgruppen des Gerüstes wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Mikrokristallines **1** wurde auch durch direkte Reaktion von Ph_3SnCl und $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ in Wasser/Acetonitril erhalten. Die Reinheit des Produktes wurde durch Vergleich seiner Pulver-Röntgenbeugungsaufnahme mit einer Aufnahme, die unter Nutzung der Parameter der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse simuliert wurde, bestätigt. Die Verringerung des Verhältnisses $\text{Ph}_3\text{SnCl}:\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ von 3:1 nach 2:1 bei der Reaktion hatte keinen Einfluß auf Zusammensetzung und Reinheit. Dies weist darauf hin, daß **1** die stabile Phase ist. Die mikrokristalline Form von **1** und die größeren, durch Diffusion gebildeten Kristalle sind beide unter Normbedingungen stabil.

Verbindung **1** ist das einzige bisher beschriebene Beispiel für eine dreidimensionale Gerüststruktur, die durch $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ionen und R_3Sn^+ -Ionen gebildet wurde. Zweidimensionale Schichtstrukturen werden mit $\text{R} \neq \text{Phenyl}$ gebildet. So konnten wir feststellen, daß die Verbindungen $[(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ($\text{R} = \text{Ethyl}, n\text{-Butyl}$) Schichtstrukturen haben. Eine außergewöhnliche Schichtstruktur wird von $[\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Me}_3\text{SnCN} \cdot (n\text{Bu}_4\text{N})\text{OH}]$ eingenommen.^[24] Von den Verbindungen $[(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}; \text{R} = \text{Me}, \text{Bu}, \text{Ph}$) wurde auch berichtet, daß sie Schichtstrukturen haben,^[25] sie wurden aber nicht vollständig charakterisiert.

Der Einschluß von Ph_3SnOH -Molekülen scheint für die Bildung von **1** erforderlich zu sein. Die Elementarzusammen-

setzung und Verfeinerung der Röntgendiffraktionsdaten zeigen an, daß jeder Hohlraum drei Ph_3SnOH -Moleküle in einer fehlgeordneten Anordnung enthält. Der Einschluß eines vierten Ph_3SnOH -Moleküls in der verbleibenden Tetraederstelle würde zu einem sehr kurzen O-O-Abstand führen. Folglich wird der im Hohlraum verbleibende Platz durch Acetonitril- und Wassermoleküle besetzt. Die Anordnung der drei Ph_3SnOH -Moleküle (Abbildung 4) kann durch die Bildung von Wasserstoffbrücken mit O-O-Abständen von 2.86 Å stabilisiert werden. Bedeutsamerweise wird **1** bei Verwendung verschiedener Reaktanten-Verhältnisse zurückgehalten. Dies belegt die Stabilität des wasserstoffbrückengebundenen $(\text{Ph}_3\text{SnOH})_3$ -Trimers. Kristallines Ph_3SnOH bildet dagegen endlose ($\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$)_n-Ketten mit fünffach koordinierten Sn-Atomen.^[26] Der Einschluß des wasserstoffbrückengebundenen $(\text{Ph}_3\text{SnOH})_3$ -Trimers könnte die bevorzugte Bildung eines drei- statt eines zweidimensionalen Gerüstes erklären. Die Gegenwart der Gastmoleküle verhindert auch die Bildung eines Durchdringungsgitters. Wir führen weitere Untersuchungen durch, um die Auswirkungen anderer Kombinationen von Gastmolekülen und R_3Sn -Liganden auf die bevorzugte Bildung von drei- anstelle von zweidimensionalen Gerüsten zu untersuchen.

Experimentelles

1: $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (0.052 g, 0.216 mmol) wurde in destilliertem Wasser (10 mL) gelöst und in ein 30-mL-Gefäß mit Schraubverschluß gegeben. Eine Mischung von Wasser und Acetonitril (1:1, 5 mL) wurde als Pufferschicht aufgebracht und darüber eine Lösung von Ph_3SnCl (0.25 g, 0.648 mmol) in Acetonitril (10 mL) geschichtet. Kubische, farblose Kristalle von **1** konnten nach 10 d an der Grenzfläche beobachtet werden. Elementaranalyse: ber.: C 56.54, H 3.88, N 5.31, Sn 28.13, Ni 4.64; gef.: C 56.23, H 3.68, N 4.80, Sn 28.39, Ni 4.61; IR (KBr; Galaxy FTIR 5000): $\bar{\nu}$ = 3443 (m), 3049 (m), 2150 (s), 1481 (m), 1431 (m), 1076 (m), 997 (m), 729 (m), 694 cm^{-1} (s); TGA (TA Instruments 2100; N_2 -Atmosphäre, 5 °C min^{-1}): 5% Lösungsmittel-Verlust, 58.3% Verlust während der völligen Zersetzung, 36.7% Rückstand (ber. 37.7%).

Eingegangen am 3. Februar 1999 [Z12992]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1934–1937

Stichwörter: Festkörperstrukturen • Koordinationspolymere • Nickel • Zinn

- [1] a) T. Iwamoto, S. Nishikiori, T. Kitazawa, H. Yuge, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4127–4136; b) O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4292–4293; c) B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1794–1796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1690–1692; d) M. I. Khan, E. Yohannes, D. Powell, *Chem. Commun.* **1999**, 23–24; e) K. Dunbar, R. A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 283–391; f) T. Iwamoto in *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Solid-state Supramolecular Chemistry: Crystal Engineering*, Vol. 6 (Hrsg.: D. D. MacNicol, F. Toda, R. Bishop), Pergamon, Oxford, **1996**, Kap. 19, S. 643–690; R. Robson in *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Solid-state Supramolecular Chemistry: Crystal Engineering*, Vol. 6 (Hrsg.: D. D. MacNicol, F. Toda, R. Bishop), Pergamon, Oxford, **1996**, Kap. 22, S. 733–755.
- [2] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546–1554.
- [3] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727–729.
- [4] B. F. Hoskins, R. Robson, N. Y. Scarlett, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1317–1318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1203–1204.

- [5] a) L. Carlucci, G. Ciani, P. Macchi, D. M. Proserpio, *Chem. Commun.* **1998**, 1837–1838; b) M. O'Keeffe, *Z. Kristallogr.* **1991**, *196*, 21–37.
- [6] A. L. Bowman, T. C. Wallace, J. L. Yarnell, R. G. Wenzel, *Acta Crystallogr.* **1966**, 843.
- [7] N. M. Stainton, K. D. M. Harris, R. A. Howie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1781–1784.
- [8] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558–1595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460–1494.
- [9] K. N. Power, T. L. Hennigar, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **1998**, 595–596.
- [10] M. Schindler, W. H. Baur, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 88–90; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 91–93.
- [11] R. C. Haushalter, K. G. Strohmaier, F. W. Lai, *Science* **1989**, *246*, 1289–1291.
- [12] M. I. Khan, L. M. Meyer, R. C. Haushalter, A. L. Schweitzer, J. Zubia, J. L. Dye, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 43–53.
- [13] a) K. Yünlü, N. Höck, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 863–864; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 879–881; b) U. Behrens, A. K. Brimah, T. M. Soliman, R. D. Fischer, D. C. Apperley, N. A. Davies, R. K. Harris, *Organometallics* **1992**, *11*, 1718–1726; c) M. Adam, A. K. Brimah, R. D. Fischer, L. X. Fu, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1595–1597.
- [14] P. Schwarz, E. Siebel, R. D. Fischer, N. A. Davies, D. C. Apperley, R. K. Harris, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 919–926.
- [15] A. M. A. Ibrahim, E. Siebel, R. D. Fischer, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3521–3525.
- [16] T. Niu, J. Lu, X. Wang, J. D. Korp, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1998**, 5324–5328.
- [17] J. Lu, W. T. A. Harrison, A. J. Jacobson, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2759–2760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2557–2559.
- [18] J. Lu, W. T. A. Harrison, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4271–4273.
- [19] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706.
- [20] P. Schwarz, E. Siebel, R. D. Fischer, D. C. Apperley, N. A. Davies, R. K. Harris, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1311–1313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1197–1199.
- [21] a) Kristallstrukturanalyse von **1**: farblose, kubische Kristalle der Größe $0.3 \times 0.3 \times 0.35$ mm, kubisch, Raumgruppe $Fd\bar{3}c$, $a = 41.972(2)$ Å, $V = 73938(4)$ Å³, $Z = 48$, $\rho = 1.365 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\max} = 41.22^\circ$, $\mu = 1.542 \text{ mm}^{-1}$, $T = 223(2)$ K; Siemens-Smart-CCD-Diffraktometer; Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å); von 25657 gemessenen Reflexen waren 692 unabhängig, $R(\text{int.}) = 0.0323$. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst und durch ein Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 mit SHELXTL (Version 5.03, G. M. Sheldrick) verfeinert (Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert); $R = 0.0558$, $wR^2 = 0.1547$ für 679 Reflexe mit $I > 4\sigma(I)$, 68 Parameter, GOF = 1.164; max./min. Restelektronendichte 0.687/–0.501 e Å^{–3}. Semiempirische Absorptionskorrektur. Alle anderen *F*-zentrierten Raumgruppen (zentro- und nicht-zentrosymmetrisch) wurden untersucht, aber Fehlordnungen blieben bei jedem Modell bestehen. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-112388“ 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).
- [22] A. K. Brimah, E. Siebel, R. D. Fischer, N. A. Davies, D. C. Apperley, R. K. Harris, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 85–94.
- [23] A. Bonardi, C. Carini, C. Pelizzi, G. Pelizzi, G. Predieri, P. Tarasconi, M. A. Zoroddu, K. C. Molloy, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, 283–294.
- [24] E. Siebel, R. D. Fischer, J. Kopf, N. A. Davis, D. C. Apperley, R. K. Harris, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 346–349.
- [25] R. Uson, J. Fornies, M. A. Uson, E. Lalinde, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, 359–366.
- [26] C. Glidewell, D. C. Liles, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 129–134.