

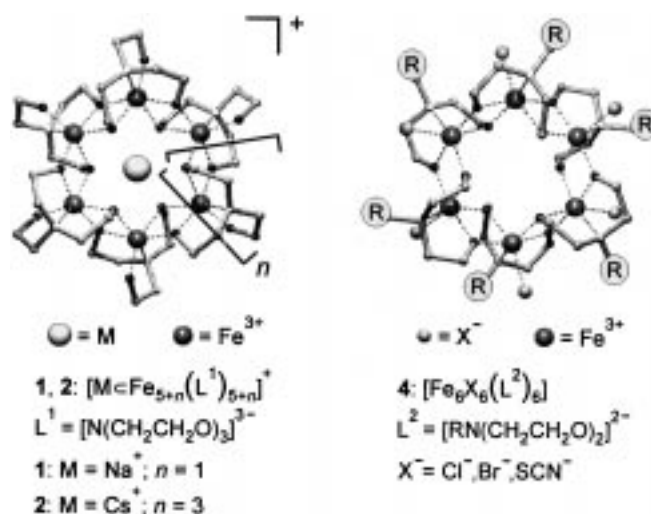
- [8] P.-E. Gustavsson, P.-O. Larsson, *J. Chromatogr. A* **1996**, 734, 231–240.  
 [9] J. J. Meyers, A. I. Liapis, *J. Chromatogr. A* **1998**, 827, 197–213.  
 [10] J. F. Pfeiffer, J. C. Chen, J. T. Hsu, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **1996**, 42, 932–939.  
 [11] M. M. Dittmann, K. Wienand, F. Bek, G. P. Rozing, *LC-GC* **1995**, 13, 800–814.  
 [12] A. L. Crego, A. González, M. L. Marina, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1996**, 26, 261–304.  
 [13] L. A. Colón, K. J. Reynolds, R. Alicea-Maldonado, A. M. Fermier, *Electrophoresis* **1997**, 18, 2162–2174.  
 [14] R. F. Probst, *Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction*, Wiley, New York, **1994**.  
 [15] E. Venema, J. C. Kraak, H. Poppe, R. Tijssen, *J. Chromatogr. A* **1999**, 837, 3–15.  
 [16] R. Stol, W. Th. Kok, H. Poppe, *J. Chromatogr. A* **1999**, 853, 45–54.  
 [17] E. Wen, R. Asiaie, Cs. Horváth, *J. Chromatogr. A* **1999**, 855, 349–366.  
 [18] A. I. Liapis, B. A. Grimes, *J. Chromatogr. A* **2000**, 877, 181–215.  
 [19] P. T. Vallano, V. T. Remcho, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 4255–4265.  
 [20] R. Stol, H. Poppe, W. Th. Kok, *J. Chromatogr. A* **2000**, 887, 199–208.  
 [21] B. A. Grimes, J. J. Meyers, A. I. Liapis, *J. Chromatogr. A* **2000**, 890, 61–72.  
 [22] C. L. Rice, R. Whitehead, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 4017–4024.  
 [23] R. J. Gross, J. F. Osterle, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 228–234.  
 [24] Q.-H. Wan, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 361–363.  
 [25] S. Arulanandam, D. Li, *Colloids Surf. A* **2000**, 161, 89–102.  
 [26] A. I. Liapis, B. A. Grimes, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 229, 540–543.  
 [27] P. T. Callaghan, J. Stepisnik, *Adv. Magn. Opt. Reson.* **1996**, 19, 325–388.  
 [28] U. Tallarek, F. J. Vergeldt, H. Van As, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7654–7664.  
 [29] U. Tallarek, E. Rapp, T. Scheenen, E. Bayer, H. Van As, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 2292–2301.  
 [30] M. Sahimi, *Applications of Percolation Theory*, Taylor & Francis, London, **1994**.  
 [31] J. H. Knox, *J. Chromatogr. A* **1999**, 831, 3–15.  
 [32] D. L. Koch, J. F. Brady, *J. Fluid Mech.* **1985**, 154, 399–427.  
 [33] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon, Oxford, **1956**.  
 [34] A. E. Rodrigues, B. J. Ahn, A. Zoulalian, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **1982**, 28, 541–546.  
 [35] A. Leitão, A. Rodrigues, *Chem. Eng. J.* **1995**, 60, 81–87.  
 [36] G. Carta, *Chem. Eng. Sci.* **1995**, 50, 887–889.  
 [37] D. Whitney, M. McCoy, N. Gordon, N. Afeyan, *J. Chromatogr. A* **1998**, 807, 165–184.  
 [38] J. H. Petropoulos, J. K. Petrou, A. I. Liapis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 1281–1289.  
 [39] M. P. Hollewand, L. F. Gladden, *Chem. Eng. Sci.* **1992**, 47, 2757–2762.  
 [40] J. H. Knox, *Chromatographia* **1988**, 26, 329–337.  
 [41] K. K. Unger, S. Lüdtkke, M. Grün, *LC-GC Int.* **1999**, 12, 870–874.

## Metallacoronate oder eindimensionale Polymere durch Selbstorganisation – Einfluss von Templaten und Wasserstoffbrücken auf die Produktbildung\*\*

Rolf W. Saalfrank,\* Ingo Bernt und Frank Hampel

Professor Dieter Sellmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Entwicklung von Synthesen für supramolekulare anorganische Strukturen mit neuartigen Eigenschaften eröffnet einzigartige Möglichkeiten.<sup>[1]</sup> Wir haben über die templatgesteuerte Selbstorganisation der sechs- und achthgliedrigen Eisencoronate  $[\text{Na} \subset \text{Fe}_6(\text{L}^1)_6]^+$  **1** und  $[\text{Cs} \subset \text{Fe}_6(\text{L}^1)_8]^+$  **2** berichtet.<sup>[2]</sup> Ihre Synthese erfolgt, ausgehend von Triethanolamin ( $\text{H}_3\text{L}^1$ ), Eisen(III)-chlorid und Natriumhydrid oder Caesiumcarbonat (Schema 1). Ein gemeinsames Merkmal



Schema 1. Schematische Darstellung der Metallacoronate **1** und **2** sowie der Metallacoronanden **4**.

der Komplexe **1** und **2** besteht darin, dass die Ethanolat- $\mu_1$ -O-Donoren ausschließlich als Liganden zur koordinativen Ab-sättigung der Eisenzentren fungieren, während die Ethanolat- $\mu_2$ -O-Donoren strukturbestimmend sind. Folgerichtig erhielten wir bei der Umsetzung N-substituierter Diethanolamine **3** ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ) ( $\text{L}^2 = [\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]^{2-}$ ) mit Calciumhydrid, Eisen(III)-chlorid und Natriumbromid oder Natriumrhodanid die unbesetzten, neutralen Eisencryptanden  $[\text{Fe}_6\text{X}_6(\text{L}^2)_6]$  **4** ( $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NCS}^-$ ; Schema 1).<sup>[2c]</sup>

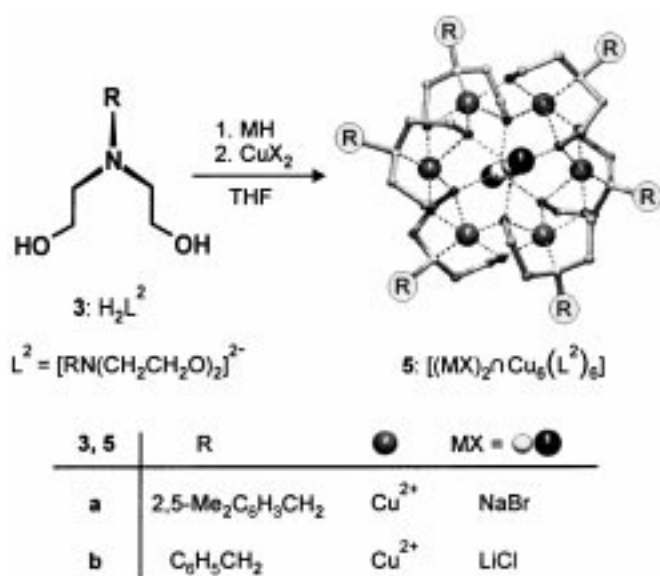
Wie in **1** und **2** sind in **4**, die  $\mu_2$ -O-Donoren der N-Alkyldiethanolaminliganden strukturbestimmend. Die Halogen- bzw. Pseudohalogen-Co-Liganden vervollständigen le-

[\*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dr. I. Bernt, Dr. F. Hampel  
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
 Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)  
 Fax: (+49) 9131-852-1165  
 E-mail: saalfrank@organik.uni-erlangen.de

[\*\*] Chelate Complexes, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Bayerischen Langzeitprogramm „Neue Werkstoffe“ und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 16. Mitteilung: R. W. Saalfrank, V. Seitz, F. W. Heinemann, C. Göbel, R. Herbst-Irmer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1–5.

diglich die oktaedrische Koordinationssphäre am Eisen und führen zur Ladungskompensation. Der Wechsel von hexakoordinierenden Eisen(III)-Ionen zu pentakoordinierenden zweiwertigen Metallionen sollte es ermöglichen, mit *N*-Alkyldiethanolaminen und ohne zusätzliche Donoren, neutrale unbesetzte Metallacoronanden vom Typ  $[M_6(L^2)_6]$  zu synthetisieren.

Um diese Hypothese zu belegen, haben wir *N*-(2,5-Dimethylbenzyl)iminodiethanol **3a** ( $H_2L^{2a}$ ) mit Natriumhydrid und Kupfer(II)-bromid umgesetzt und erhielten das blaue Produkt **5a** (Schema 2). Zur eindeutigen Charakterisierung haben wir



Schema 2. Synthese der Kupfercoronate **5**.

von **5a** eine röntgenographische Kristallstrukturanalyse angefertigt (Abbildung 1).<sup>[3]</sup> Wie erwartet, liegt **5a** im Kristall als cyclischer sechskerniger Kupfer(II)-Komplex der Zusammensetzung  $[(NaBr)_2 \cap Cu_6(L^{2a})_6]$  vor. Die sechs Kupferionen des zentrosymmetrischen Gerüsts  $[Cu_6(L^{2a})_6]$  liegen in den Ecken eines regulären Sechsecks. Die Cu-Cu-Abstände

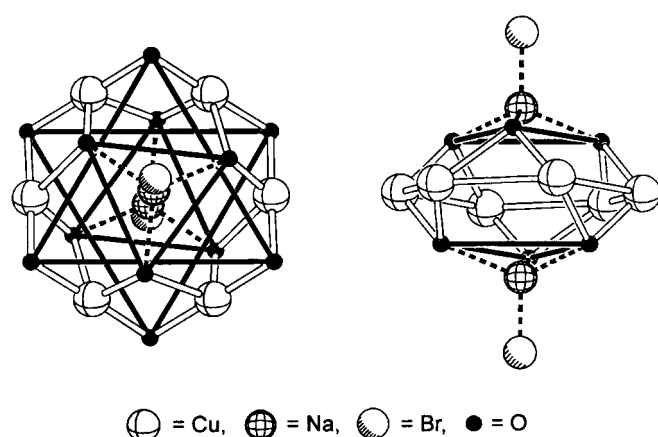
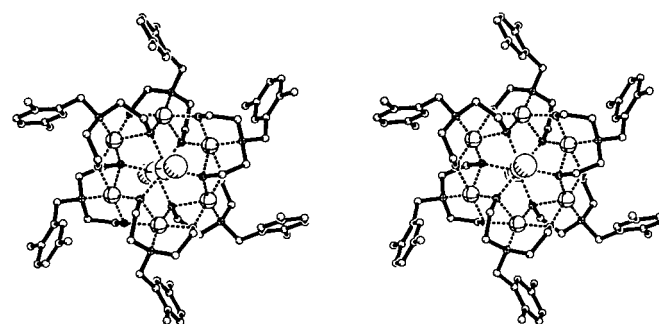


Abbildung 1. Links: Blick entlang der  $C_3$ -Achse des  $[Cu_6O_{12}]$ -Gerüsts von **5a** mit zwei exohedral koordinierten Natriumbromid-Gästen. Die kleinen Dreiecke heben die  $\mu_3$ -Sauerstoffatome und die größeren Dreiecke die  $\mu_2$ -Sauerstoffatome hervor. Rechts: Blick senkrecht zur  $C_3$ -Achse. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit sind hier die  $\mu_2$ -Sauerstoffatome nicht eingezeichnet.

betragen im Mittel 3.05 Å. Die quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre an den Kupferzentren setzt sich aus einem Stickstoffdonor und je zwei  $\mu_2$ - und  $\mu_3$ -Sauerstoffdonoren zusammen.  $(L^{2a})^{2-}$  fungiert als dreizähliger, tritoper Ligand und verknüpft jeweils drei Kupfer(II)-Zentren miteinander. Die zwölf Sauerstoffdonoren von **5a** liegen in den Ecken zweier Paare gleichseitiger Dreiecke, die um 60° gegeneinander verdreht sind. Ein Satz von Dreiecken wird dabei von  $\mu_3$ -Sauerstoffdonoren und der andere von  $\mu_2$ -Sauerstoffdonoren gebildet. Die Dreiecksebenen liegen paarweise parallel und im gleichen Abstand ober- und unterhalb der Ebene, die durch die Kupferionen aufgespannt wird. Sie verfügen über eine gemeinsame  $C_3$ -Achse (Abbildung 1, links).

Im Unterschied zu den eingangs erwähnten Eisenrädern **1** und **2** beobachtet man bei **5a** keinen endohedralen Kationen-Einschluss. Stattdessen sind bei **5a** zwei Natriumkationen exohedral jeweils über drei  $\mu_3$ -Sauerstoffatome an die Außenseiten des Kupferkörpers gebunden. Die tetragonale Koordinationssphäre der Natriumkationen wird durch Bromidionen komplettiert, was dem Gesamtsystem das Aussehen eines molekularen Kreisels verleiht (Abbildung 1, rechts; Abbildung 2). Die Natrium- und die Bromidionen liegen auf der molekularen  $C_3$ -Achse. Der Abstand zwischen  $Na^+$  und  $Br^-$  ist mit 2.81 Å bemerkenswert kurz (Summe der Ionenradien: 2.95 Å).<sup>[4]</sup>



○ = Cu, ● = O, ⊕ = N, ○ = CH<sub>2</sub>, ⊕ = Na, ⊖ = Br

Abbildung 2. Stereodarstellung von **5a** im Kristall entlang der molekularen  $C_3$ -Achse (PLUTON-Darstellung, aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit ohne Wasserstoffatome).

Unter der Annahme, dass das Gerüst von **5** flexibel ist, wäre zu erwarten, dass außer Natriumbromid auch andere Template zur Bildung des  $[Cu_6(L^2)_6]$ -Acceptors geeignet sind. Daher haben wir *N*-Benzyliminodiethanol **3b** ( $H_2L^{2b}$ ) mit Lithiumhydrid und Kupfer(II)-chlorid umgesetzt und isolierten **5b** als blaues Pulver. Die röntgenographische Strukturanalyse eines Einkristalls von **5b** ergab,<sup>[3]</sup> dass  $[(LiCl)_2 \cap Cu_6(L^{2b})_6]$  **5b** im Wesentlichen zu **5a** isostrukturell ist. Zwei Lithiumchlorid-Gäste sind an den gegenüber liegenden  $\mu_3$ -O-Dreiecksflächen des Kupfercoronanden gebunden. Im Unterschied zu **5a** sind in **5b** die  $\mu_3$ -Sauerstoffatome stärker in Richtung des Zentrums des  $[Cu_6(L^2)_6]$ -Torus gekippt, wodurch engere Taschen zur Aufnahme der kleineren Gäste entstehen. Wie **5a** ist auch der Cluster **5b** ein molekularer Kreis. In **5b** bilden die zwei polaren Chloridionen die Spitzen und die unpolaren Benzylgruppen den scheibenför-

migen Torso des Kreisels. Die ausgeprägte polare Anisotropie führt zu einer bemerkenswerten Kristallpackung von **5b**. Im Kristall sind die Kupferräder coplanar in Schichten angeordnet, die einen Abstand von 11.09 Å zueinander haben. Die Zwischenräume sind durch die exponierten Chloridionen der exohedralen Addukte **5b** begrenzt und von Lösungsmittelmolekülen besetzt (Abbildung 3).

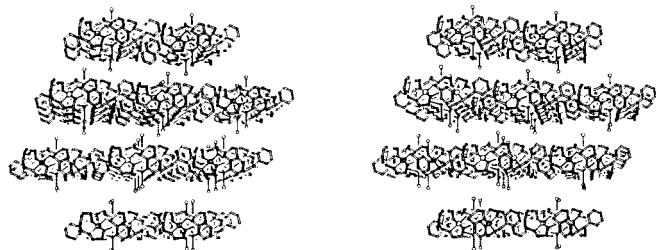
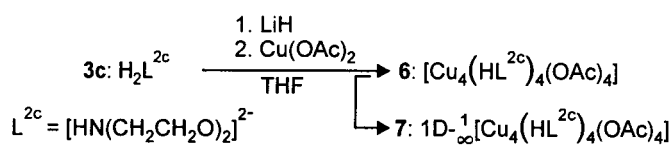


Abbildung 3. Stereodarstellung der Kristallpackung von **5b** entlang der *a*-Achse. Gezeigt sind Schichten miteinander verzahnter Kupferräder mit den in die Zwischenräume ragenden Chloridionen (PLUTON-Darstellung, aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit ohne Wasserstoffatome und Solvensmoleküle).

Das Studium der sechs- und achtkernigen Eisenräder  $[\text{Na} \subset \text{Fe}_6(\text{L}^1)_6]^+$  **1** und  $[\text{Cs} \subset \text{Fe}_8(\text{L}^1)_8]^+$  **2** hat gezeigt, dass die Bildung spezieller Wirtmoleküle aus einem virtuellen Pool von Acceptoren durch geeignete Gastmoleküle festgelegt ist.<sup>[5]</sup> Dennoch ist es nicht notwendigerweise nur der Templat-effekt des Kations, der die Produktbildung bestimmt. Dies wurde bei der Umsetzung von Kupfer(II)-acetat mit Diethanolamin **3c** und Lithiumhydrid deutlich. Nach dem Aufarbeiten erhielten wir ein blaues Pulver, bei dem es sich laut röntgenographischer Kristallstrukturanalyse um das eindimensionale Koordinationspolymer  $1\text{D-}\infty[\text{Cu}_4(\text{HL}^{2c})_4(\text{OAc})_4]$  **7** und nicht um ein sechskerniges Kupferrad handelte.<sup>[6]</sup> Der Aufbau von **7** wird verständlich, wenn man annimmt, dass zunächst die selbstkomplementären vierkernigen Bausteine  $[\text{Cu}_4(\text{HL}^{2c})_4(\text{OAc})_4]$  **6** entstehen, die dann über Wasserstoffbrücken miteinander verbrückt werden (Schema 3).



Schema 3. Synthese der polymeren Stränge **7**.

In Modul **6** sind vier Kupferzentren alternierend durch zwei  $\mu_2$ - und zwei  $\mu_3$ -Sauerstoffatome *anti*-Tricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octan-ähnlich miteinander verknüpft. Zwei  $(\text{HL}^{2c})^-$ -Liganden (äußere Liganden) sind an die beiden äußeren Kupferzentren über einen Stickstoff- sowie einen  $\mu_1$ - und einen  $\mu_2$ -Sauerstoffdonor koordiniert. Im Unterschied dazu ist das zweite  $(\text{HL}^{2c})^-$ -Ligandpaar (innere Liganden) an die beiden inneren liegenden Kupferzentren nur über das Stickstoff- und die  $\mu_3$ -Sauerstoffatome gebunden, wobei die Ethanol-Seitenarme nicht an der Koordination teilnehmen. Die quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie an den inneren und äußeren Kupferzentren wird durch vier Acetatliganden ver-

vollständigt. Die zur Polymerisation nötige ideale Konformation der selbstkomplementären Bausteine **6** wird durch zusätzliche intramolekulare H-Brückenbindungen stabilisiert. Die Module **6** polymerisieren durch Verknüpfung über je zwei  $\text{NH-}\mu_2\text{-O-HO}$ -Wasserstoffbrücken unter Bildung von **7** (Abbildung 4).<sup>[7]</sup> Im Kristall sind zwei Sätze parallel angeordneter Stränge von **7** in alternierenden, äquidistanten Schichten gepackt, die gegeneinander um 40° verdreht angeordnet sind (Abbildung 5).

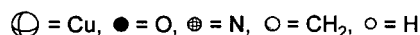
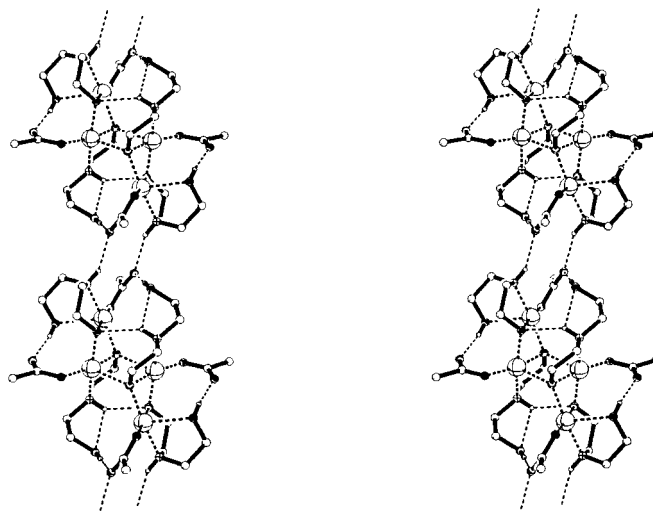


Abbildung 4. Stereodarstellung eines einzelnen Strangs des 1D-Polymers **7**. Gezeigt ist die Verknüpfung zweier selbstkomplementärer Bausteine **6** über Wasserstoffbrücken (PLUTON-Darstellung, aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit ohne Wasserstoffatome, mit Ausnahme derer, die an Wasserstoffbrücken beteiligt sind).

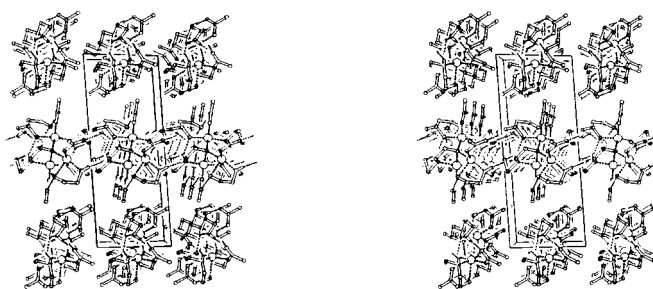


Abbildung 5. Stereodarstellung der Kristallpackung von **7** entlang der *b*-Achse. Gezeigt sind alternierende Schichten paralleler 1D-Stränge (PLUTON-Darstellung, aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit ohne Wasserstoffatome und Solvensmoleküle).

Wir haben gezeigt, dass zum rationalen Design supramolekularer Systeme eine Vielzahl von Effekten, wie die Zähigkeit der Liganden, die Koordinationsgeometrie der Zentralmetallionen, der Einfluss von Templaten sowie die Möglichkeit der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigt werden müssen. Treffsichere Strukturvorhersagen sind jedoch möglich, wenn man sich von einer sicheren Basis aus nur schrittweise auf unbekanntes Terrain vorwagt.

## Experimentelles

**Allgemeine Methode:** Zu einer Suspension von 9 mmol (0.22 g) Natriumhydrid (für **5a**) oder 9 mmol (0.07 g) Lithiumhydrid (für **5b** und **6**) in 60 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gibt man 4 mmol (0.89 g) *N*-(2,5-Dimethylbenzyl)iminodiethanol **3a** (für **5a**), 4 mmol (0.78 g) *N*-Benzyliminodiethanol **3b** (für **5b**) oder 4 mmol (0.42 g) Diethanolamin **3c** (für **6**). Man rührt 1 h bei 20 °C und gibt 4 mmol (0.89 g) Kupfer(II)-bromid (für **5a**), 4 mmol (0.54 g) Kupfer(II)-chlorid (für **5b**) oder 4 mmol (0.80 g) Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (für **5a**) hinzu. Man rührt das Reaktionsgemisch 4 d bei 20 °C und filtriert den blauen Niederschlag auf einer Glasfritte ab. Im Falle von **5a** und **6** wird der Feststoff mit 100 mL Dichlormethan extrahiert. Man verdampft das Lösungsmittel teilweise, fügt Diethylether dazu und erhält nach 2 d blaue Kristalle. Im Falle von **5b** extrahiert man den festen Rückstand mit 20 mL Dimethylsulfoxid. Danach fügt man 20 mL Chloroform und 20 mL Pentan dazu, lässt 3 d bei 20 °C stehen und isoliert die nach 3 d entstandenen, blauen Kristalle. Aufgrund wechselnder Mengen eingeschlossenen Lösungsmittels weichen die Werte der Mikroanalysen für **5a**, **b** von der Theorie ab und werden hier nicht angegeben.

**5a**·9CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Ausbeute: 0.55 g (31 %), blaue, rhombische Kristalle aus Dichlormethan/Diethylether (1/1), Schmp. >240 °C (Zersetzung); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2963, 2868, 1630 cm<sup>-1</sup>; FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z*: 1139 [[Cu<sub>4</sub>(L<sup>2a</sup>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>].

**5b**·6CHCl<sub>3</sub>·LiH: Ausbeute: 0.45 g (29 %), blaue, rhombische Kristalle aus Chloroform/Dimethylsulfoxid (1/1) durch Diffusion von Pentan, Schmp. >240 °C (Zersetzung); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2848, 1639 cm<sup>-1</sup>; FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z*: 1027 [[Cu<sub>4</sub>(L<sup>2b</sup>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>].

**6**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Ausbeute: 0.84 g (78 %), tiefblaue, rhombische Kristalle aus Dichlormethan/Diethylether (1/1). Elementaranalyse (%): ber. für Cu<sub>4</sub>C<sub>24</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>O<sub>16</sub>: C 31.79, H 5.78, N 6.18; gef. C 31.69, H 6.07, N 5.93; Schmp. >220 °C (Zersetzung); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2924, 2875, 1584, 1403 cm<sup>-1</sup>; FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z*: 788 [[Cu<sub>4</sub>(HL<sup>2c</sup>)<sub>4</sub>(OAc)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>].

Eingegangen am 5. Dezember 2000 [Z16224]

- [1] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 9, S. 139–179; b) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196; c) R. E. P. Winpenny in *Transition Metals in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. P. Sauvage), Wiley, New York, **1999**, S. 193–223; d) V. L. Pecoraro, A. J. Stemmler, B. R. Gibney, J. J. Bodwin, H. Wang, J. Kampf, A. Barwinsky, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 83–177; e) R. W. Saalfrank, B. Demleitner in *Transition Metals in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. P. Sauvage), Wiley, New York, **1999**, S. 1–51; f) E. Uller, B. Demleitner, I. Bernt, R. W. Saalfrank, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, *96*, 149–175; g) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975–982; h) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417–425; i) C. J. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 289–299; j) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908; k) C. Piguet, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **1999**, *34*, 361–391; l) L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1080–1096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1018–1033; m) M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7258–7259; n) A. D. Cutland, R. G. Malkani, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2801–2803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2689–2691; o) A. J. Blake, R. O. Gould, P. E. Y. Milne, R. E. R. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1453–1455.
- [2] a) R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2596–2599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2482–2485; b) O. Waldmann, J. Schüle, R. Koch, P. Müller, I. Bernt, R. W. Saalfrank, H. P. Andres, H. U. Güdel, P. Allenspach, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5879–5886; c) R. W. Saalfrank, I. Bernt, M. M. Chowdhry, G. Vaughan, *Chem. Eur. J.* **2001**, im Druck.
- [3] Kristallstrukturanalysen: Die Daten wurden auf einem Nonius-Kappa-CCD-Flächenzähler gesammelt. MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 0.71073 Å). Eine Absorptionskorrektur wurde mit semiempirischen Methoden durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97<sup>[8]</sup>) und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-97<sup>[9]</sup>). Die Wasserstoffatome wurden in

idealisierten Positionen berechnet. **5a**: C<sub>78</sub>H<sub>114</sub>Br<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>N<sub>6</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>12</sub>·9CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; *M<sub>r</sub>* = 2679.11; triklin, Raumgruppe *P*1̄; Kristallabmessungen 0.30 × 0.10 × 0.10 mm<sup>3</sup>; *a* = 14.349(3), *b* = 15.534(3), *c* = 15.604(3) Å;  $\alpha$  = 64.34(3),  $\beta$  = 87.60(3),  $\gamma$  = 65.68(3)°; *V* = 2817.2(10) Å<sup>3</sup>; *T* = 173(2) K; *Z* = 1;  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.578 Mg m<sup>-3</sup>; Ausschnitt des reziproken Gitters –17 < *h* < 17, –16 < *k* < 18, –18 < *l* < 18;  $\Theta$  = 2.54–25.03°; 17 129 gemessene Reflexe, davon 9905 unabhängig; 8206 Reflexe mit *I* > 2 $\sigma$ (*I*); *R*1 = 0.0544, *wR*2 = 0.1420 [*I* > 2 $\sigma$ (*I*)]; *R*1 = 0.0674, *wR*2 = 0.1525 (alle Daten); max./min. Restelektronendichte 1.564/–0.859 e Å<sup>-3</sup>. **5b**: C<sub>66</sub>H<sub>90</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>·6CHCl<sub>3</sub>·1LiH; *M<sub>r</sub>* = 2349.61; rhomboedrisch, Raumgruppe *R*3̄; Kristallabmessungen 0.20 × 0.20 × 0.20 mm<sup>3</sup>; *a* = *b* = 16.2876(5), *c* = 33.2846(9) Å; *V* = 7646.9(4) Å<sup>3</sup>; *T* = 173(2) K; *Z* = 3;  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.527 Mg m<sup>-3</sup>; Ausschnitt des reziproken Gitters –17 < *h* < 19, –19 < *k* < 19, –39 < *l* < 38;  $\Theta$  = 2.50–25.02°; 10 793 gemessene Reflexe, davon 2994 unabhängig; 2191 Reflexe mit *I* > 2 $\sigma$ (*I*); *R*1 = 0.0484, *wR*2 = 0.1364 [*I* > 2 $\sigma$ (*I*)]; *R*1 = 0.0754, *wR*2 = 0.1467 (alle Daten); max./min. Restelektronendichte 0.884/–0.472 e Å<sup>-3</sup>. **6**: C<sub>24</sub>H<sub>52</sub>Cu<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>16</sub>·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; *M<sub>r</sub>* = 1076.71; triklin, Raumgruppe *P*1̄; Kristallabmessungen 0.30 × 0.30 × 0.25 mm<sup>3</sup>; *a* = 8.7582(2), *b* = 12.1347(2), *c* = 21.6381(4) Å;  $\alpha$  = 88.9647(11),  $\beta$  = 85.6537(10),  $\gamma$  = 69.9782(10)°; *V* = 2154.38(7) Å<sup>3</sup>; *T* = 173(2) K; *Z* = 2;  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.658 Mg m<sup>-3</sup>; Ausschnitt des reziproken Gitters –11 < *h* < 11, –13 < *k* < 15, –28 < *l* < 28;  $\Theta$  = 2.01–27.51°; 16 651 gemessene Reflexe, davon 9790 unabhängig; 7759 Reflexe mit *I* > 2 $\sigma$ (*I*); *R*1 = 0.0365, *wR*2 = 0.0870 [*I* > 2 $\sigma$ (*I*)]; *R*1 = 0.0556, *wR*2 = 0.0958 (alle Daten); max./min. Restelektronendichte 1.034/–0.578 e Å<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-153792 (**5a**), CCDC-153793 (**5b**), CCDC-153791 (**6**) 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).

- [4] a) A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2505–2539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311–2327; b) R. Vaidhyanathan, S. Neeraj, P. A. Prasad, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3612–3615; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3470–3473.
- [5] P. N. W. Baxter, R. G. Khoury, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4140–4148.
- [6] R. W. Saalfrank, H. Maid, F. Hampel, K. Peters, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1859–1867.
- [7] a) U. Ziener, E. Breuning, J.-M. Lehn, E. Wegelius, K. Rissanen, G. Baum, D. Fenske, G. Vaughan, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4132–4139; b) E. Freisinger, S. Meier, B. Lippert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3274–3280; c) C. B. Akeröy, A. M. Beatty, K. R. Lorimer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3869–3872; d) L. Brammer, J. C. Macque Rivas, R. Atencio, S. Fang, F. C. Pigge, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3855–3867; e) A. D. Burrows, R. W. Harrington, M. F. Mahon, C. E. Price, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3845–3854; f) C. A. Akeröy, A. M. Beatty, D. S. Leinen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1932–1936; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1815–1819; g) C. Janiak, S. Deblon, H.-P. Wu, M. J. Kolm, P. Klüfers, H. Piotrowski, P. Mayer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1507–1521; h) A. D. Burrows, C.-W. Chan, M. M. Chowdhry, J. E. McGrady, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 329–339; i) M. Tadokoro, K. Isobe, H. Uekusa, Y. Ohashi, J. Toyoda, K. Tashiro, K. Nakasuji, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 102–106; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 95–98.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXS97. Program for the solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**.