

Tabelle 1. Ergebnisse der Inhibition von Cdc25C und der Cytotoxizitäts-
tests mit den Dickdarmtumor-Zelllinien SW480 und HCT116, der Pro-
statakrebs-Zelllinie PC3 und der Brustkrebs-Zelllinie MDA-MB231.

Verbindung	Cdc25C ^[a] IC ₅₀ [μM]	SW480 ^[b] IC ₅₀ [μM]	HCT116 ^[c] IC ₅₀ [μM]	PC3 ^[c] IC ₅₀ [μM]	MDA-MB231 ^[c] IC ₅₀ [μM]
16	5.1	4	1.2	1	1.6
17	16	1			
18	0.8	>33	15	>20	>10
19	1.5	20	11	13	>10
20	6.8	4			
21	2.4	2			
22	6.1	>33			
23	9	>33			

[a] Für den Phosphatasetest wurden 5 μL einer Inhibitorlösung in DMSO zu einer Lösung von 0.2 μg rekombinantem Cdc25C-Protein in 85 μL Puffer gegeben (50 mM TRIS-HCl, pH 8.0, 100 mM NaCl, 1 mM Dithiothreitol, 1 mM EDTA und 10% DMSO). Nach 30 min Inkubation bei 30 °C wurde das Substrat Fluoresceindiphosphat bis zu einer Endkonzentration von 1 μM zugegeben. Die Platten wurden nach einer Reaktionszeit von 30 min bei 485/535 nm (ex./em.) gemessen. Orthovanadat (IC₅₀=0.1 μM) wurde als Referenz verwendet. [b] Die Zellen wurden mit den Substanzen bei Konzentrationen von 1.2–100 μM drei Tage inkubiert. Die Menge der überlebenden Zellen wurde mit Thiazolylblau-Tetrazoliumbromid bestimmt. Lebende Zellen reduzieren die Tetrazolium-Einheit durch eine mitochondrial Dehydrogenase von einem anfangs gelblichen zu einem tief violetten Farbstoff, der bei 570 nm gemessen wird. [c] Die Assays wurden mit einem CytoTox-96-Cytotoxicity-Assay-Kit der Promega Corporation, USA, durchgeführt. In einer 96-Loch-Mikrotiterplatte mit flachem Boden wurden 3000 Zellen pro Loch mit den Verbindungen bei Konzentrationen von 0.033–10 μM drei Tage inkubiert. Die Zellen wurden lysiert und die zelluläre Lactat-Dehydrogenase-Aktivität gemessen, die quantitativ die Anzahl der lebenden Zellen widerspiegelt.

Vier von acht untersuchten Verbindungen wiesen IC₅₀-Werte im sehr niedrigen mikromolaren Bereich und Antitumoralaktivität auf. In diesem zellulären Test war **17** mit einer verkürzten Kohlenstoffkette die aktivste Verbindung. Dagegen waren **18** und **19**, die die niedrigsten IC₅₀-Werte im Phosphatas-Assay gezeigt hatten, sowie **22** und **23**, bei denen die Hydroxygruppe zwischen der Hydroxybutenolid-Gruppe und dem Grundgerüst von Dysidiolid an unterschiedlicher Stelle steht, wesentlich weniger aktiv.

Dieser Trend konnte ebenso bei Cytotoxizitätstests von **18** und **19** sowie von **16** mit der Dickdarmkrebs-Zelllinie HCT116, der Prostatakrebs-Zelllinie PC3 und der Brustkrebs-Zelllinie MDA-MB231 beobachtet werden. **18** und **19** waren wieder wesentlich weniger aktiv als **16**, das die Zellproliferation in allen drei Fällen mit IC₅₀-Werten im sehr niedrigen mikromolaren Bereich inhibiert.

Diese Ergebnisse belegen, dass die kleine Bibliothek von Naturstoffanaloga bereits potente Verbindungen mit signifikant unterschiedlicher biologischer In-vitro- und In-vivo-Aktivität enthält. Die Beobachtung, dass die Reihenfolge der IC₅₀-Werte, die durch den Enzym-Assay bestimmt wurden, nicht notwendigerweise mit dem Ergebnis des zellulären Assays korrelieren, ist nicht ungewöhnlich.

Eingegangen am 31. August 2001 [Z17833]

[1] Yu. I. Wolf, N. V. Grishin, E. V. Koonin, *J. Mol. Biol.* **2000**, 299, 897–905.

[2] S. L. Schreiber, *Science* **2000**, 287, 1964–1969.

[3] Aktuelle Übersicht: D. G. Hall, S. Manku, F. Wang, *J. Comb. Chem.* **2001**, 3, 125–150.

- [4] a) K. C. Nicolaou, N. Winssinger, J. Pastor, S. Ninkovic, F. Sarabia, Y. He, D. Vourloumis, Z. Yang, T. Li, P. Giannakakou, E. Hamel, *Nature* **1997**, 387, 268–272; b) K. C. Nicolaou, D. Vourloumis, T. Li, J. Pastor, N. Winssinger, Y. He, S. Ninkovic, F. Sarabia, H. Vallberg, F. Roschangar, N. P. King, M. R. V. Finlay, P. Giannakakou, P. Verdierpinard, E. Hamel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2181–2187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2097–2103.
- [5] G. Draetta, J. Eckstein, *Biochim. Biophys. Acta* **1997**, 1332, M53–M63.
- [6] a) E. J. Corey, B. E. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12425–12431; b) S. R. Magnuson, L. Sepp-Lorenzino, N. Rosen, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1615–1616; c) J. Boukouvalas, Y.-X. Cheng, J. Robichaud, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 228–229; d) M. Takahashi, K. Dodo, Y. Hashimoto, R. Shirai, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 2111–2114; e) M. Jung, N. Nishimura, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2113–2115; f) E. Piers, S. Caillé, G. Chen, *Org. Lett.* **2000**, 2, 2483–2486; g) D. Demeke, C. J. Forsyth, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3177–3179; h) H. Miyaoka, Y. Kajiwara, Y. Yamada, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 911–914; i) J. W. Eckstein, *Invest. New Drugs* **2000**, 18, 149–156.
- [7] D. Brohm, H. Waldmann, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3995–3998.
- [8] T. Sammakia, M. A. Berliner, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6890–6891.
- [9] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2197–2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2039–2041.
- [10] M. Takahashi, K. Dodo, Y. Sugimoto, Y. Aoyagi, Y. Yamada, Y. Hashimoto, R. Shirai, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**, 10, 2571–2574.
- [11] T. Mosman, *J. Immunol. Methods* **1983**, 65, 55–63.

Durch Selbstorganisation zu hybriden Metallacoronaten oder eindimensionalen, oxoverbrückten Metallsträngen – Koordinationszahl-gesteuerte Produktbildung**

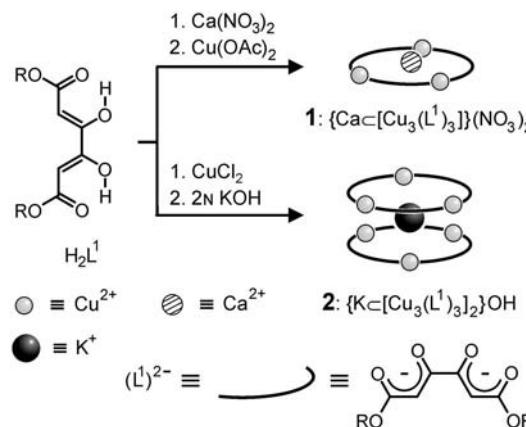
Rolf W. Saalfrank,* Harald Maid, Nicolai Mooren und Frank Hampel

Professor Kenneth N. Raymond zum 60. Geburtstag gewidmet

Fortschritte beim Design und bei der Synthese supramolekulärer anorganischer Strukturen mit neuartigen Eigenschaften eröffnen faszinierende Perspektiven.^[1] So haben wir bereits über die templatvermittelte Selbstorganisation berichtet, die ausgehend von Dialkylketipinaten H₂L¹ zu dreigliedrigen Kupfercoronaten **1** und Metallasandwichkomplexen **2** führt (Schema 1).^[2] In diesen Komplexen werden die Alkali- oder Erdalkalimetallionen von den inneren Carbonylsauerstoffatomen koordiniert.

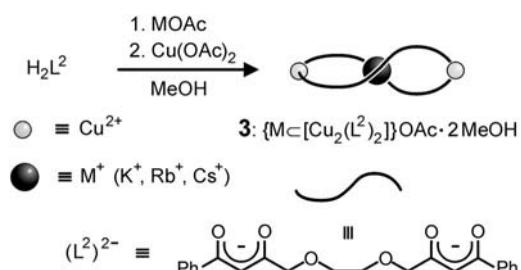
[*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dr. H. Maid, Dipl.-Chem. N. Mooren, Dr. F. Hampel
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-1165
E-mail: saalfrank@organik.uni-erlangen.de

[**] Chelatkomplexe, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sa 276/25-1, SFB 583, GK 312), dem Bayerischen Langzeitprogramm *Neue Werkstoffe* und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. N.M. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Stipendium. C. Zapf danken wir für die in seiner Diplomarbeit dokumentierte Pionierarbeit. – 19. Mitteilung: R. W. Saalfrank, H. Glaser, B. Demleitner, F. Hampel, M. M. Chowdhry, V. Schünemann, A. X. Trautwein, G. B. M. Vaughan, R. Yeh, A. V. Davis, K. N. Raymond, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 493–497.



Schema 1. Synthese und schematische Repräsentation (ohne koordinierende Solvensmoleküle) des Metallacoronates **1** und des Metallasandwichkomplexes **2**.

Noch bessere Liganden für das Design von Metallacoronaten als die Ketipinatdianionen (L^1) $^{2-}$ sollten wegen ihrer zusätzlichen Sauerstoff-Donoren die hybriden Dianionen (L^2) $^{2-}$ und (L^3) $^{2-}$ glycolat- bzw. catecholatverbrückter Bis-1,3-diketone sein.^[3] Um diese Hypothese zu überprüfen, haben wir Lösungen von H_2L^2 mit einem großen Überschuss an Alkalimetallacetat ($M = K, Rb, Cs$) und anschließend mit Kupfer(II)-acetat umgesetzt, worauf sich grüne Kristalle isolieren ließen (Schema 2). Die elementaranalytischen Daten und FAB-MS-Spektren lieferten Hinweise darauf, dass es sich bei den entstandenen Produkten um die zweikernigen Kupfer-Chelatkomplexe **3** handeln sollte.^[7, 8]



Schema 2. Synthese und schematische Repräsentation des hybriden Metallacoronates **3**.

Zur zweifelsfreien Charakterisierung der molekularen Struktur der Metallacoronate **3** wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Kaliumkomplexes **3**, $M = K$, durchgeführt (Abbildung 1).^[9] Die Kupfer(II)-Ionen sind über zwei bis-bidentate, glycolatverbrückte Bis-1,3-diketon-Dianionen (L^2) $^{2-}$ verbunden, wodurch ein [22]Metallakrone-8-System entsteht. Formaler Ersatz der beiden Kupfer(II)-Zentren des Metallacoronanden 22-MC-8 durch Ethylenbrücken liefert den topologisch äquivalenten Kronenether [24]Krone-8. In **3**, $M = K$, ist jedes Kupfer(II)-Ion quadratisch-pyramidal von vier Sauerstoffatomen der Liganden (L^2) $^{2-}$ und dem eines Methanolmoleküls umgeben. Der auf diese Weise gebildete Metallacoronand 22-MC-8 schließt im Zentrum ein Kaliumion ein, das durch vier Carbonylsauerstoff- und vier Ethylen-glycolsauerstoff-Donoren koordiniert ist. Ladungskompensation wird durch zusätzliche Koordination eines fehlgeord-

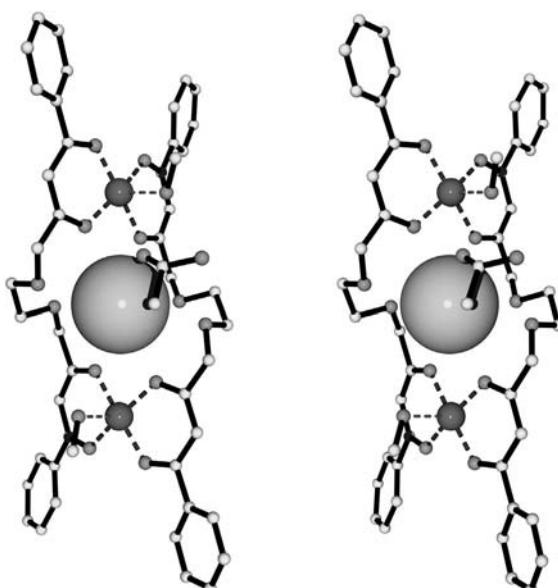
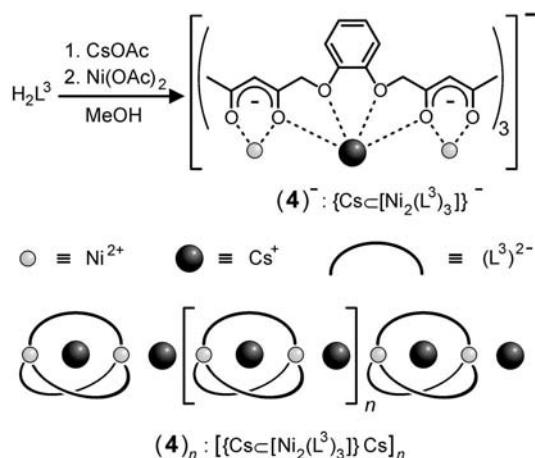


Abbildung 1. Stereoansicht des hybriden Metallacoronates **3**, $M = K$, im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] (Durchschnittswerte): Cu-O^o 1.918, Cu-Oⁱ 1.924, K-O^e 2.923, K-O^o 2.986 (O^o = äußere O, O^i = innere O, O^e = Ether-O). Diederwinkel zwischen den Grundflächen der tetragonalen Pyramiden an den beiden Kupferzentren: 84°.

neten Acetations an das Kaliumion erreicht. **3**, $M = K$, kann somit als doppelsträngiges Helicat mit eingeschlossenem Kaliumion bezeichnet werden. Bei idealisierender Betrachtung ergibt sich für den kationischen Kernbaustein des Systems $\{K \subset [Cu_2(L^2)_2]\}^+$ D_2 -Symmetrie, die in $\{K \subset [Cu_2(L^2)_2]\}^+ \cdot 2\text{MeOH}$ zu C_2 und in $\{K \subset [Cu_2(L^2)_2]\}\text{OAc} \cdot 2\text{MeOH}$ zu C_1 reduziert ist. In Einklang mit der Regel, dass chirale Moleküle aus achiralen Bausteinen als Racemate anfallen,^[12] enthalten die Kristalle des helikalen **3**, $M = K$, beide Enantiomere (*P* und *M*), was letztlich durch die Raumgruppe $C2/c$ bestätigt wird.

Für eine Vorhersage der Struktur supramolekularer Koordinationskomplexe ist eine sorgfältige Auswahl der Metall-Ligand-Kombinationen essentiell. Kürzlich gewonnene Erkenntnisse veranlassten uns jedoch, auch Metall-Ligand-Kombinationen zu studieren, die nicht notwendigerweise aufeinander abgestimmt sind.^[13] Dabei war zu erwarten, dass die hybriden Dianionen (L^2) $^{2-}$ und (L^3) $^{2-}$ mit zweiwertigen Metallionen, die im Unterschied zum vier- oder fünffach koordinierten Kupfer(II) bevorzugt sechsfach koordiniert vorliegen, zu bicyclischen, negativ geladenen {2}Metallacryptaten $\{M^{II} \subset [(M^{II})_2(L^2/L^3)_3]\}^-$ reagieren würden. Die Bildung eines dreisträngigen Dimetallhelicates (= {2}Metallacryptandes) führt automatisch zu einem Hohlraum. Die Wirt-Gast-Eigenschaften dieser durch Selbstorganisation entstandenen Hohlräume hängen wesentlich von der Wechselwirkung zwischen Abstandshalter und Gast sowie der Ladung des {2}Metallacryptanden ab. Bemerkenswerterweise sind die Hohlräume bei der Mehrzahl der bekannten makrobicyclischen Wirte unbesetzt. {2}Metallacryptate, die ausgehend von alkylierbrückten Biscatecholatliganden oder auch *m*-Pyridindiyli-verbrückten Bis-1,3-dicarbonyl-Dianionen zugänglich sind, wurden erst kürzlich bekannt.^[14]

Dennoch konnte über die Zusammensetzung einer neutralen Spezies, die sich von einem anionischen Kern $\{M^{II} \subset [(M^{II})_2(L^2/L^3)]\}^-$ ableiten ließe, nur spekuliert werden. Deshalb haben wir eine Lösung des catecholatverbrückten Bis-1,3-diketons H_2L^3 in Methanol mit Nickel(II)-acetat in Gegenwart eines großen Überschusses an Caesiumionen als Templat umgesetzt (Schema 3) und isolierten nach Aufarbeitung einen mikrokristallinen, grünen Feststoff. Laut Elementaranalyse und FAB-Massenspektrometrie handelte es sich dabei um ein neutrales {2}Metallacryptat der Zusammensetzung $\{[Cs \subset [Ni_2(L^3)_3]]Cs\}$, zu dessen zweifelsfreier Charakterisierung eine röntgenkristallographische Strukturanalyse durchgeführt wurde.^[15]



Schema 3. Synthese und schematische Repräsentation (ohne Methanolmoleküle) des eindimensionalen, sauerstoffverbrückten Metallstranges $(4 \cdot 3 \text{MeOH})_n$.

Im Kernbaustein von **4**, dem {2}Metallacryptanden $[Ni_2(L^3)_3]^{2-}$, liegen zwei Nickel(II)-Zentren vor, die durch drei bis-bidentate, catecholatverbrückte Bis-1,3-diketon-Dianionen $(L^3)^{2-}$ verknüpft sind. Somit ist jedes Nickel(II)-Ion oktaedrisch durch sechs Sauerstoff-Donoren koordiniert. Die resultierenden {2}Metallacryptanden sind homochiral und weisen entweder (Δ,Δ)-*fac*- oder (Λ,Λ)-*fac*-Konfiguration an den Nickelzentren auf. In ihrem Hohlraum befindet sich ein Caesiumion, das durch sechs Carbonylsauerstoff- und sechs Catecholatsauerstoff-Donoren koordiniert wird. Ladungskompensation der {2}Metallacryptate wird durch zusätzliche externe Caesiumionen erreicht. Die dabei resultierenden neutralen (Δ,Δ)/(Λ,Λ)-Bausteine $\{[Cs \subset [Ni_2(L^3)_3]]Cs\}$ **4** sind selbstkomplementär und lagern sich alternierend über die externen Caesiumionen zum bislang einzigartigen eindimensionalen, oxoverbrückten Metallstrang *meso*- $\{[Cs \subset [Ni_2(L^3)_3]]Cs \cdot 2 \text{MeOH}\}_n$ ($4 \cdot 2 \text{MeOH}$)_n zusammen.^[16] In ($4 \cdot 2 \text{MeOH}$)_n wird jedes kuppelnde externe Caesiumion durch insgesamt sechs peripherie Carbonylsauerstoff-Donoren sowie durch zwei Methanolmoleküle koordiniert. Unter Berücksichtigung eines weiteren pro monomerer Einheit im Kristall eingeschlossenen Methanolmoleküls ergibt sich für das Polymer die stöchiometrische Zusammensetzung ($4 \cdot 3 \text{MeOH}$)_n (Schema 3, Abbildung 2). Im Kristall verlaufen die oxoverbrückten Metallstränge ($4 \cdot 2 \text{MeOH}$)_n parallel zur (*a,c*)-Flächendiagonalen der Elementarzelle (Abbildung 3).

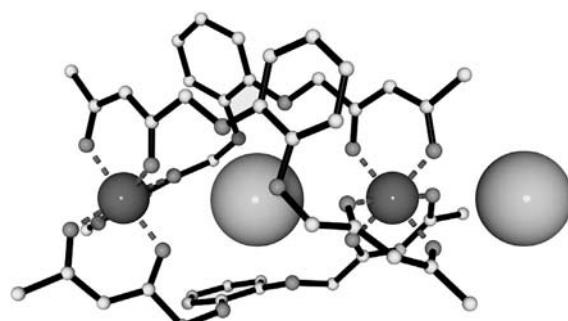


Abbildung 2. Struktur des selbstkomplementären Monomers **4** im Kristall. Zur besseren Übersicht wurden die Methanolmoleküle weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] (O^0/Cs^0 = äußere O/Cs, O^1/Cs^1 = innere O/Cs, O^e = Ether-O; Durchschnittswerte gekennzeichnet durch *): $\text{Ni}-O^0$ 2.044*, $\text{Ni}-O^i$ 2.030*, Cs^1-O^i 3.201–3.441, Cs^1-O^e 3.259–3.648, Cs^1-O^0 2.948–3.397.

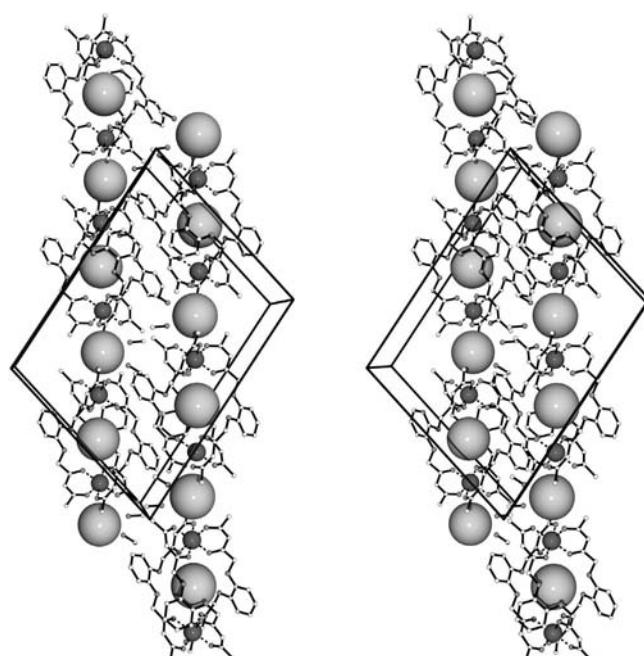


Abbildung 3. Stereobild der Kristallpackung der sauerstoffverbrückten Metallstränge $(4 \cdot 2 \text{MeOH})_n$. Sicht entlang der *b*-Achse. Zur besseren Übersicht wurden die nichtkoordinierenden Methanolmoleküle weggelassen.

Wir haben somit ein zweckmäßiges Verfahren zur templat-vermittelten Selbstorganisation hybrider Metallacoronate $\{K \subset [Cu_2(L^2)_2]\}OAc$ entwickelt. Das Verständnis der Bauprinzipien dieser Systeme initiierte die Konstruktion des selbstkomplementären Monomers $\{[Cs \subset [Ni_2(L^3)_3]]Cs\}$ und schließlich der eindimensionalen, oxoverbrückten Metallstränge $\{[Cs \subset [Ni_2(L^3)_3]]Cs\}_n$. Das Feld sauerstoffvermittelter Metall-Metall-Wechselwirkungen und ihrer potentiellen Anwendungen wird zur Zeit intensiv bearbeitet.^[17]

Experimentelles

K-3: Eine Lösung von 96 mg (0.25 mmol) $H_2L^{2[3]}$ und 245 mg (2.5 mmol) Kaliumacetat in Methanol (64°C , 5 mL) wurde zu einer Lösung von 50 mg (0.25 mmol) Kupfer(II)-acetat-Monohydrat in Methanol (5 mL) getropft. Die grüne Lösung wurde filtriert und mit Diethylether (20 mL) überdeckt. Ausbeute: 129 mg (98%) grüne Kristalle; Zers. ab 134°C ; IR

(CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 1592, 1559, 1516 cm⁻¹; FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z*: 927 [K \subset [Cu₂(L³)₂]⁺].^[18]

(4)_n: Eine Lösung von 166 mg (0.67 mmol) Nickel(II)-acetat-Tetrahydrat in Methanol (5 mL) wurde zu einer Mischung von 306 mg (1.00 mmol) H₂L^{3[3]} und 1.286 g (6.70 mmol) Caesiumacetat in Methanol (64 °C, 5 mL) getropft. Die grüne Lösung wurde filtriert und mit Diethylether (10 mL) überschichtet. Ausbeute: 116 mg (27%) smaragdgrüne Kristalle; Zers. ab 230 °C; IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 1611, 1469 cm⁻¹; FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z*: 1561 [Cs₂Cs \subset [Ni₂(L³)₃]⁺]Cs⁺, 1429 [[Cs \subset [Ni₂(L³)₃]⁺]]Cs⁺.^[18]

Eingegangen am 10. August 2001 [Z17711]

- [1] Aktuelle Übersichten: B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076–2097; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022–2043; S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908; R. W. Saalfrank, B. Demleitner in *Transition Metals in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. P. Sauvage), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 1–51; E. Uller, B. Demleitner, I. Bernt, R. W. Saalfrank, *Struct. Bonding* **2000**, *96*, 149–175; D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975–982; J. L. Atwood, L. R. MacGillivray, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1080–1096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1018–1033; M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417–425; C. J. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 289–299; D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196; P. N. W. Baxter in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 165–211; E. C. Constable in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 213–252; J.-C. Chambron, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 43–83; C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005–2062; M. Ruben, E. Breuning, J.-P. Gisselbrecht, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4312–4315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4139–4142; E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gütlich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2563–2566; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2504–2507.
- [2] R. W. Saalfrank, N. Löw, B. Demleitner, D. Stalke, M. Teichert, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1305–1311; R. W. Saalfrank, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2353–2354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2209–2210; R. W. Saalfrank, N. Löw, S. Kareth, V. Seitz, F. Hampel, D. Stalke, M. Teichert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 182–184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 172–174.
- [3] Die Bis-1,3-diketone H₂L² und H₂L³ wurden nach Literaturvorschriften durch Reaktion von Diazoethylacetat mit Glycol^[4] bzw. von Bromessigsäureethylester mit Brenzcatechin^[5] und anschließende Claisen-Kondensation hergestellt.^[6]
- [4] G. W. Buchanan, A. Moghimi, C. I. Ratcliffe, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1437–1446.
- [5] C. A. Bischoff, E. Fröhlich, *Chem. Ber.* **1907**, *40*, 2779–2790.
- [6] 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.
- [7] Mit Polyethylenglycol-verbrückten Bis-1,3-diketonen entstanden einkernige Metallacoronate: Y. Kobuke, Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 789–790.
- [8] Zu unendlichen, linearen, doppelsträngigen Silber-Koordinationssystemen, basierend auf bis-monodentaten Liganden mit Polyethylenglycol-Brücken, siehe: B. Schmaltz, A. Jouaiti, M. W. Hosseini, A. De Cain, *Chem. Commun.* **2001**, 1242–1243.
- [9] Kristallographische Daten für K-3: C₄₈H₅₁Cu₂KO₁₆, *M*_r = 1050.07; Kristallabmessungen 0.25 × 0.15 × 0.15 mm³; monoklin, Raumgruppe *C*2/*c*, *a* = 984.0(2), *b* = 2070.8(4), *c* = 2475.0(5) pm, β = 98.39(3)°, *V* = 4989.0(17) Å³; *Z* = 4; *F*(000) = 2192, ρ_{ber} = 1.398 g cm⁻³. Diffraktometer: Nonius KappaCCD, Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71073 Å); *T* = 173(2) K; Graphitmonochromator; Scansbereich [°] 2.14 < θ < 27.50; Abschnitt des reziproken Gitters: -12 ≤ *h* ≤ 12, -26 ≤ *k* ≤ 26, -32 ≤

l ≤ 32; von 20042 gesammelten Reflexen lagen 5702 unabhängig und 4339 mit *I* > 2σ(*I*) vor; linearer Absorptionskoeffizient 1.004 mm⁻¹. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden mit SHELXS-97 und Verfeinerung mit allen Daten (321 Parameter) nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen *F*² mit SHELXL-97 gelöst;^[10] alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; *R*1 = 0.0607 für *I* > 2σ(*I*) und *wR*2 = 0.2074 (alle Daten); maximale/minimale Restelektronendichte: 1.358/ -0.788 e Å⁻³.^[11]

- [10] G. M. Sheldrick, C. Krüger, P. Goddard, *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, Oxford, **1985**, S. 175; G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [11] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-168265 (K-3) und CCDC-168266 [(4)_n] beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] L. Plasseraud, H. Maid, F. Hampel, R. W. Saalfrank, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4007–4011; R. W. Saalfrank, H. Maid, F. Hampel, K. Peters, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1859–1867.
- [13] R. W. Saalfrank, I. Bernt, F. Hampel, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2770–2774.
- [14] M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1299–1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1208–1210; D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1185–1200; R. W. Saalfrank, V. Seitz, F. W. Heinemann, C. Göbel, R. Herbst-Irmer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 599–603.
- [15] Kristallographische Daten für (4·3MeOH)_n: C₅₁H₆₀Cs₂Ni₂O₂₁, *M*_r = 1392.24; Kristallabmessungen 0.40 × 0.35 × 0.35 mm³; monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n*, *a* = 1767.67(5), *b* = 1459.88(2), *c* = 2271.77(3) pm, β = 103.9790(10)°, *V* = 5688.88(13) Å³; *Z* = 4; *F*(000) = 2788, ρ_{ber} = 1.626 g cm⁻³. Diffraktometer: Nonius KappaCCD, Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71073 Å); *T* = 173(2) K; Graphitmonochromator; Scanbereich [°] 1.32 < θ < 27.48; Abschnitt des reziproken Gitters: -22 ≤ *h* ≤ 22, -18 ≤ *k* ≤ 14, -29 ≤ *l* ≤ 29; von 19152 gesammelten Reflexen lagen 12962 unabhängig und 9364 mit *I* > 2σ(*I*) vor; linearer Absorptionskoeffizient 1.997 mm⁻¹. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden mit SHELXS-97 und Verfeinerung mit allen Daten (685 Parameter) nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen *F*² mit SHELXL-97 gelöst;^[10] alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; *R*1 = 0.0446 für *I* > 2σ(*I*) und *wR*2 = 0.1396 (alle Daten); maximale/minimale Restelektronendichte: 1.304 e Å⁻³/ -1.607 e Å⁻³.^[11]
- [16] Vgl.: S. Y. Lai, T. W. Lin, Y. H. Chen, C. C. Wang, G. H. Lee, M. H. Yang, M. K. Leung, S. M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 250–251; H. C. Chang, J. T. Li, C. C. Wang, T. W. Lin, H. C. Lee, G. H. Lee, S. M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1243–1251.
- [17] D. J. Eichorst, D. A. Payne, S. R. Wilson, K. E. Howard, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1458–1459; R. Fuchs, N. Habermann, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 852–854; S. I. Troyanov, O. Yu. Gorbenko, A. A. Bosak, *Polyhedron* **1999**, *18*, 3505–3509.
- [18] Die elementaranalytischen Daten weichen wegen des Vorhandenseins von Lösungsmittel im Kristall leicht von den theoretisch zu erwartenden ab und werden hier nicht wiedergegeben.