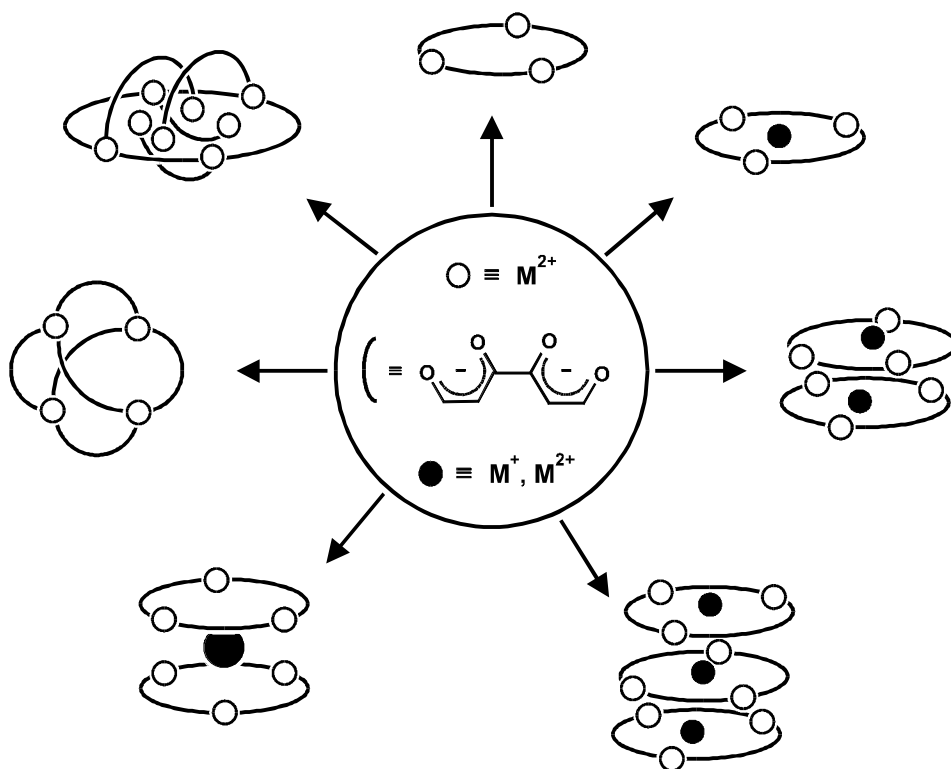


**Polynukleare Metall(II)-Chelatkomplexe  
durch Spontane Selbstorganisation:  
*metalla*-Kronenether und ihre Einschluß-Komplexe,  
Tetranukleare und Octanukleare Metall-Chelate**



vorgelegt von  
**Norbert Löw**  
aus Stübach

**Polynukleare Metall(II)-Chelatkomplexe  
durch Spontane Selbstorganisation:  
*metalla*-Kronenether und ihre Einschluß-Komplexe,  
Tetranukleare und Octanukleare Metall-Chelate**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

**Norbert Löw**

aus Stübach

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

19. Dezember 1997

Vorsitzender der Promotionskommission:

Professor Dr. D. Kölzow

Erstberichterstatte  
Saalfrank

Professor Dr. R. W.

Zweitberichterstatte:

Professor Dr. A. Hirsch

Drittberichterstatte:

Professor Dr. R. v. Eldik

Mein besonderer Dank gilt an erster Stelle Herrn Professor Dr. R. W. Saalfrank, der durch sein stets großes Interesse, seine wertvollen Anregungen und Diskussionen sowie durch das angenehme Arbeitsklima das Entstehen dieser Arbeit maßgeblich gefördert hat.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 1994 bis Februar 1997 am Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

Für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen danke ich den Herren Prof. Dr. D. Stalke und Dipl.-Chem. M. Teichert, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg bzw. Göttingen, Herrn Dr. F. Hampel, Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg sowie Frau E.-M. Peters und Herrn Dr. K. Peters, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst danke ich für ein Auslandsstipendium bei Prof. Dr. K. N. Raymond, University of California in Berkeley (USA).

Für die Anfertigung zahlreicher FAB-Massenspektren danke ich Herrn Prof. Dr. K.-P. Zeller vom Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen.

Den Herren Prof. Dr. U. Zenneck und Dipl.-Chem. A. Elvers, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, danke ich für die Durchführung mehrerer EPR-Messungen.

Herrn Priv. Doz. Dr. W. Bauer, Herrn W. Schätzke und Herrn R. Holitschky, Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, danke ich für die Durchführung einer Vielzahl von NMR-Messungen.

Den Herren Prof. Dr. H.-D. Stachel und LM-Chem. J. Lentmaier, Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, danke ich für die Bereitstellung nicht unerheblicher Mengen an Ketipinsäurediaklylestern.

Den Herren Prof. Dr. Dr. h.c. H.-J. Bestmann und Prof. Dr. A. Hirsch danke ich für die Förderung durch Geld- und Sachmittel sowie für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes.

Weiterhin gebührt mein Dank allen Angestellten des Instituts für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, den Mitarbeiterpraktikanten E. Breuning und T. Gerstberger sowie allen Studenten, die mich durch ihre Hilfe unterstützten.

Mein ganz besonderer Dank gilt aber den Kollegen /-innen im Arbeitskreis und am Institut sowie meinem Boxnachbar Mathias Matner für die jahrelange sehr gute Zusammenarbeit.

## **PUBLIKATIONEN**

1. *Synthese und Struktur vier- und achtkerniger Chelatkomplexe - exohedrales Gastaustausch an Tetrahemispheraplexen.*

- R. W. Saalfrank, R. Burak, S. Reihs, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, J. Lentmaier, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1085-1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 993-995.
2. *Der erste Metallakronenether-Sandwichkomplex.*  
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.
3. *Towards New Materials Via Self-Assembly: Cage Compounds, Coordination Polymers, Discs and Screws.*  
R. W. Saalfrank, N. Löw, S. Trummer, R. Reihs, NATO ASI Series in Mathematical and Physical Sciences, in press.
4. *Kronen, Doppeldecker und Sandwiches: Kationengesteuerter Aufbau von metalla-topomerer Coronaten.*  
R. W. Saalfrank, N. Löw, S. Kareth, V. Seitz, F. Hampel, D. Stalke, M. Teichert, *Angew. Chem.* im Druck.
5. *Octanuclear bis(tripelhelicale) metal(II) complexes.*  
R. W. Saalfrank, N. Löw, S. Trummer, D. Stalke, M. Teichert, *Chem. Ber.* eingereicht.
6. *Metal-directed formation of tetra-, hexa-, octa- and nonanuclear metal(II) chelate complexes.*  
R. W. Saalfrank, N. Löw, B. Demleitner, G. M. Sheldrick, M. Teichert, *Chem. Eur. J.* eingereicht.

## POSTER

1. *Molecular Architectures via Self-Assembly: Searching for a Topological Elementorganic Equivalent of Kyaphane.*  
R. W. Saalfrank, A. Breit, A. Dresel, N. Löw, S. Reihs, O. Struck, S. Trummer, Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry KISPOC-VI, Kyushu Universität, Japan, 25.07-28.07.1995.
2. *Metallacrown Ethers, {2}- and {3}-Metallacryptands: Synthesis and Inclusion Phenomena.*  
R. W. Saalfrank, N. Löw, S. Trummer, A. Dresel, B. Demleitner, COST Chemistry Action D7: 3<sup>rd</sup> Workshop on Molecular Recognition Chemistry, Villa Tuscolana, Frascati, Italien, 30.05-02.06.1996.
3. *New Materials via Self-Assembly: Coordination Polymers, Cage Compounds, Discs and Screws.*  
R. W. Saalfrank, S. Trummer, N. Löw, A. Breit, A. Dresel, R. Harbig, The 13<sup>th</sup> IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry, Inha Universität, Incheon, Korea, 25.08-29.08.1996.
4. *Programming and Self-Organization: Basis of a Strategy for the Development of Supramolecular Framework Structures.*  
R. W. Saalfrank, N. Löw, A. Breit, R. Burak, D. Stalke, K. Peters, S. Reihs, A. Dresel, European Inorganic Chemistry Seminars EICS-VI: Biocoordination Chemistry, Inorganic Compounds with Framework Structures, Karrebaeksminde, Dänemark, 06.11-09.11.1996.
5. *Auf dem Weg zu neuen Materialien: Metallhaltige Supramolekulare Wirt-Gast-Verbindungen und 1D-/2D-/3D-Koordinationsverbindungen.*  
R. W. Saalfrank, S. Trummer, N. Löw, A. Breit, A. Dresel, M. Decker, V. Seitz, I. Bernt, 6. GDCh-Hauptversammlung und 100-Jahrfeier der GÖCH, Wien, Österreich, 07.09-11.09.1997.

## LEBENS LAUF

## **Persönliche Daten**

Name: Norbert Löw  
Geburtsdatum: 05. Oktober 1968  
Geburtsort: Neustadt a.d. Aisch  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## **Schulbildung**

1975 - 1979 Grundschohle Diespeck  
1979 - 1988 Friedrich-Alexander-Gymnasium Neustadt a.d. Aisch  
Allgemeine Hochschulreife: Juni 1988

## **Studium**

11/1988 Beginn des Studiums der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
02/1991 Diplom-Chemiker- Vorprüfung  
12/1993 Diplom-Chemiker- Hauptprüfung  
01/1994 - 07/1994 Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg bei Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Thema: *Octanucleare Metall(II)-Chelatkomplexe durch Spontane Selbstorganisation - Synthese und Struktur.*

## Promotion

seit 08/1994

Dissertation am Institut für Organische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg bei Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Thema: *Polynukleare Metall(II)-Chelatkomplexe durch Spontane Selbstorganisation: metalla-Kronenether und ihre Einschlußkomplexe, tetranukleare und octanukleare Metall-Chelate*

04/1997 - 05/0997

Forschungsaufenthalt an der University of Californien in Berkeley (USA), bei Prof. Dr. K. N. Raymond

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1.</b>	<b>Thematik und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Allgemeiner Teil - Theoretische Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1.	Von der <i>Molekularen</i> zur <i>Supramolekularen Chemie</i>	4
2.2.	Ionophore als Wirtmoleküle für kationische Gäste	7
2.3.	Makrocyclische Polyether und ihre Komplexe	11
2.4.	<i>metalla</i> -Kronenether sowie deren Einschlußkomplexe	18
<b>3.</b>	<b>Präparativer Teil - Eigene Arbeiten</b>	<b>25</b>
3.1.	<i>metalla</i> -Kronenether und ihre Komplexe	25
3.1.1.	Ligandensynthesen	25
3.1.1.1.	Synthese und Charakterisierung von 2,3-Dihydroxy-1,3-butadien-dialkylestern	27
3.1.1.2.	Synthese und Charakterisierung von 1,3,4,6-Hexantetraonen	30
3.1.1.3.	Darstellung cyclischer Bis- $\beta$ -ketoester	32
3.1.2.	Synthese von <i>metalla</i> -Coronanden	34
3.1.3.	<i>metalla</i> -Coronate	37
3.1.3.1.	Synthese und Strukturen monomerer <i>metalla</i> -Coronate	37
3.1.3.2.	Synthese und Strukturen dimerer und trimerer <i>metalla</i> -Coronate	45
3.1.4.	<i>metalla</i> -Kronenether-Sandwichkomplexe	52
3.1.4.1.	Synthese und Strukturen von <i>metalla</i> -Kronenether-Sandwichkomplexen	52
3.1.4.2.	EPR-spektroskopische Untersuchung des Ammonium-Einschlußkomplexes <b>61c</b>	59

3.1.4.3.	Austausch des Gastes in <i>metalla</i> -Kronenether-Sandwichkomplexen	61
3.2.	Synthese und Charakterisierung eines exohedralen Magnesium-Chelatkomplexes	63
3.3.	Octanukleare Metall(II)-Chelatkomplexe	69
3.3.1.	Synthese und Struktur von achtkernigen Calcium-Komplexen	70
3.3.2.	Synthese und Strukturen von octanuklearen Cadmium- und Mangan(II)-Komplexen	78
3.4.	Achtkernige bis(tripelhelicale) Metall(II)-Komplexe	87
3.4.1.	Synthese von Tetraketon-Liganden mit 2,6-Pyridin-Spacern	87
3.4.2.	Synthese und Struktur octanuklearer bis(tripelhelicaler) Cadmium- und Mangan(II)-Komplexe	90
<b>4.</b>	<b>Ausblick</b>	<b>97</b>
<b>5.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>102</b>
5.1.	Vorbemerkungen	102
5.2.	Synthese der Ausgangsverbindungen	103
5.2.1.	Synthese von 2,6-Pyridincarbonsäuredialkylestern	103
5.2.2.	Synthese von 1,1'-(1,2-Phenyl)-bis-alkylacetaten	104
5.3.	Ligandensynthesen	108
5.3.1.	Synthese von 2,3-Dioxobutan-1,4-dicarbonsäuredialkylestern	108
5.3.2.	Synthese von 1,3,4,6-Hexantetraonen	111
5.3.3.	Synthese von cyclischen Bis- $\beta$ -ketoestern	117
5.3.4.	Synthese von Pyridin-Spacerliganden	119
5.4.	<i>metalla</i> -Kronenether und ihre Komplexe	123
5.4.1.	Synthese von <i>metalla</i> -Coronanden	123
5.4.2.	Synthese monomerer <i>metalla</i> -Coronate	125
5.4.3.	Synthese dimerer und trimerer <i>metalla</i> -Coronate	130

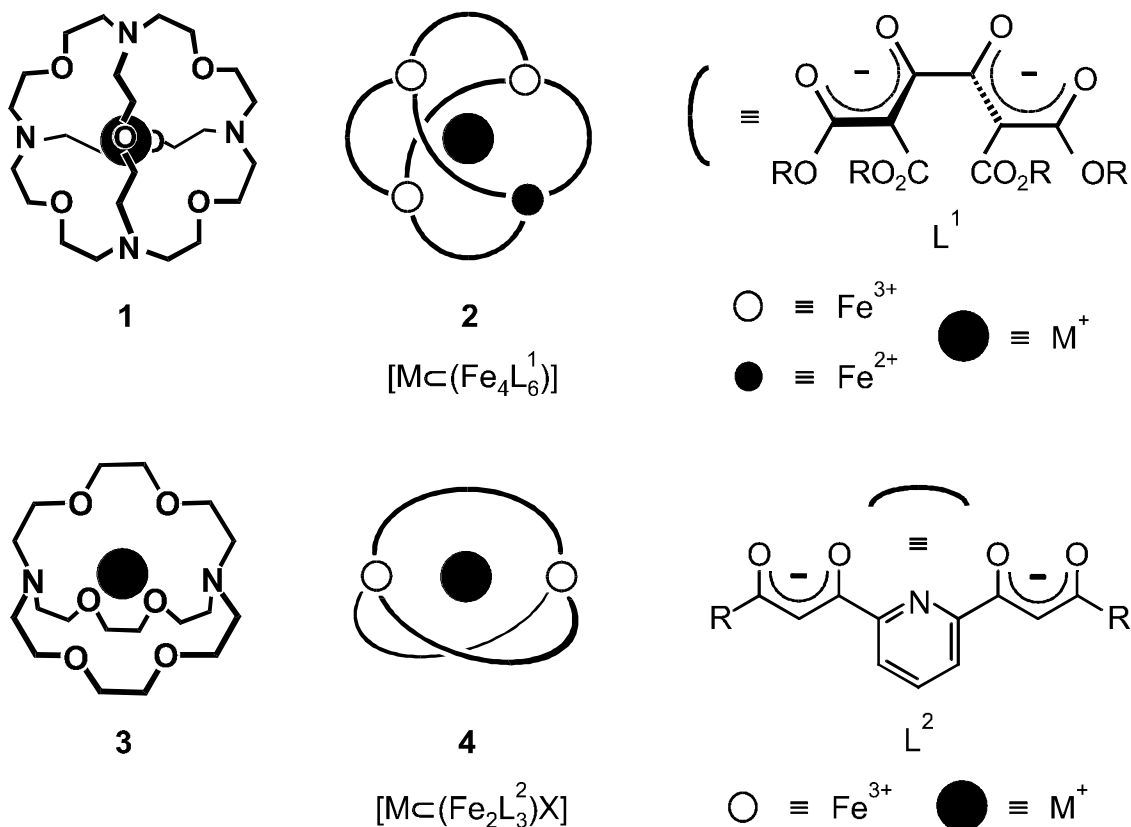
5.4.4.	Synthese von <i>metalla</i> -Kronenether-Sandwichkomplexen	139
5.4.5.	Substitution von Ammonium gegen Kalium	148
5.5.	Synthese von Tetraammonium[hexakis(diethyl-2,3-dioxo- butan-1,4-dicarboxylato(2-)-O <sup>1</sup> ,O <sup>2</sup> :O <sup>3</sup> ,O <sup>4</sup> )tetramagnesat(4-)]	149
5.6.	Synthese von achtkernigen Metall(II)-Komplexen der Zusammensetzung [M <sub>8</sub> L <sub>8</sub> ]	151
5.6.1.	Synthese achtkerniger Calcium(II)-Komplexe	151
5.6.2.	Synthese octanuklearer Cadmium(II)-Komplexe	159
5.6.3.	Synthese octamerer Mangan(II)-Komplexe	167
5.7.	Synthese achtkerniger bis(tripelhelicaler) Metall(II)- Komplexe der Zusammensetzung [M <sub>8</sub> O <sub>2</sub> L <sub>6</sub> ]	172
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>177</b>
6.1.	Synthese von Ketipinsäuredialkylestern	177
6.2.	<i>metalla</i> -Kronenether und ihre Einschlußkomplexe	178
6.3.	Ein exohedrales teranukleares Magnesium-Chelat	182
6.4.	Octanukleare Metall(II)-Chelatkomplexe	183
6.5.	Bis(tripelhelicale) achtkernige Metall(II)-Chelate	185
<b>7.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>187</b>

# 1. THEMATIK UND ZIELSETZUNG

Der Aufbau *supramolekularer* Strukturen durch gegenseitige Erkennung und *Selbstorganisation* einfacher Bausteine zählt zu den essentiellen Ordnungsprinzipien der belebten und unbelebten Natur. Dabei hatte die Entdeckung der monocyclischen Coronanden, der bicyclischen Cryptanden und der tricyclischen Spheranden einen enormen Einfluß auf die Entwicklung dieser sogenannten *Supramolekularen Chemie*. Die Chemiker Charles PEDERSEN<sup>[1]</sup>, Jean-Marie LEHN<sup>[2]</sup> und Donald CRAM<sup>[3]</sup> wurden für ihre Arbeiten auf diesem Gebiet im Jahre 1987 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Charakteristisches Merkmal mono- bzw. oligocyclischer Supramoleküle ist die Ausbildung von Hohlräumen, deren Größe vorprogrammiert werden kann. Das Vorhandensein derartiger Cavitäten erlaubt das Studium der *Host-Guest-Chemie*<sup>[4]</sup> dieser Systeme, wodurch neben der strukturellen auch eine funktionelle Analogie zu verschiedenen Naturstoffen, wie beispielsweise den *Ionophoren*, besteht.

Der aktuelle Bezug unserer Arbeiten zu diesen Themen geht auf die Entdeckungen von BURAK<sup>[5]</sup> und DRESEL<sup>[6]</sup> zurück. Ihnen gelang es, auf der Basis von vorprogrammierten polydentaten Liganden  $L^{1/2}$  und geeigneten Metallionen, durch *Selbstorganisation* die Käfigverbindungen **2**  $[M_c(Fe_4L^1_6)]$  bzw. **4**  $[M_c(Fe_2L^2_3)X]$  ( $X = \text{Anion}$ ) aufzubauen. Übergeordnetes Merkmal dieser mehrkernigen Endorezeptorkomplexe ist ihre topologische Äquivalenz zu den {3}- bzw. {2}-Cryptaten<sup>[7,8]</sup> **1** bzw. **3** (Abbildung 1).

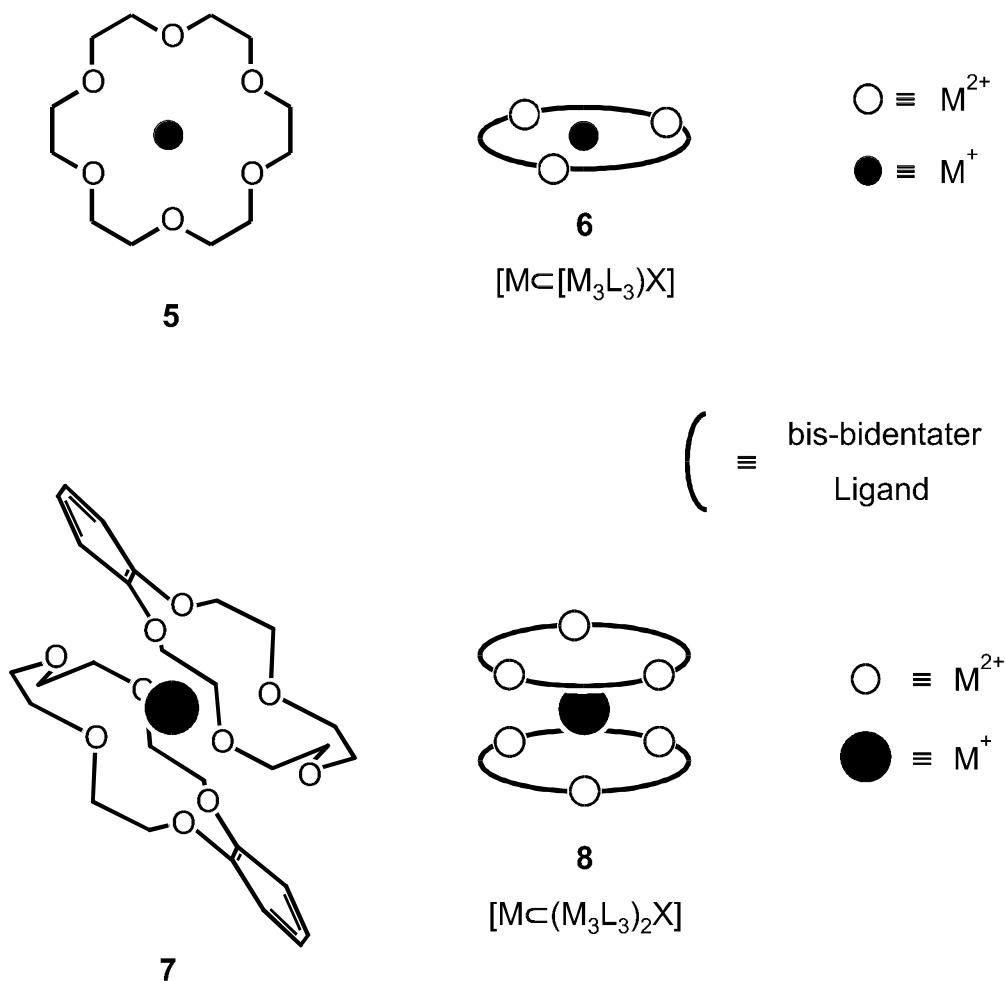


**Abb. 1:** Topologische Äquivalenz klassischer {2}- und {3}-Cryptate **1** bzw. **3** mit {3}- und {2}-*metalla*-Cryptaten **2** bzw. **4**.

Die für die {2}- und {3}-*metalla*-Cryptate **2** und **4** gefundene Analogie zu ihren organischen Vertretern sollte sich auch bei den monocyclischen Systemen, den Coronaten, bestätigen. Ziel dieser Arbeit war es daher zu untersuchen, ob durch den Einsatz veränderter, maßgeschneiderter Liganden und passender Metallzentren, der Zugang zu topologisch äquivalenten *metalla*-Kronenethern und deren Einschlußkomplexe möglich ist.

*metalla*-Kronenether sollten durch Verknüpfung von zweiwertigen Metallionen mit bis(zweizähligen) Liganden zu neutralen  $[M_3L_3]$ -*metalla*-Einheiten entstehen. In Analogie zu den *organo*-Kronenethern läßt die Komplexierung verschieden großer Kationen durch derartige *metalla*-Kronenether die Bildung von *metalla*-Coronanten unterschiedlicher Struktur erwarten. Dabei sollten bei Übereinstimmung von Ionenradius des Gastes und Größe des Ligandenhohlraumes 1:1-Komplexe **6**  $[M_c(M_3L_3)X]$  ( $X = \text{Anion}$ ), bei zu großem Kationenradius

Sandwichkomplexe mit 2:1-Stöchiometrie **8**  $[M\subset(M_3L_3)_2X]$  entstehen. Entsprechende *organo*-Coronate **5** und **7** sind bereits bekannt<sup>[9,10]</sup> (Abbildung 2).



**Abb. 2:** Äquivalenz klassischer Coronate **5** und Kronenether-Sandwichkomplexe **7** mit ihren *metalla*-Topomeren **6** und **8** [9,10].

## 2. ALLGEMEINER TEIL - THEORETISCHE GRUNDLAGEN

### 2.1. Von der Molekularen zur Supramolekularen Chemie

*'Synthetic organic chemists fall into two groups: those who prepare old, naturally occurring compounds and those who prepare new compounds. The synthetic targets of the former group are provided by the evolutionary chemistry of nature. The synthetic targets of the latter group are designed by the investigator' (CRAM, 1983).<sup>[11]</sup>*

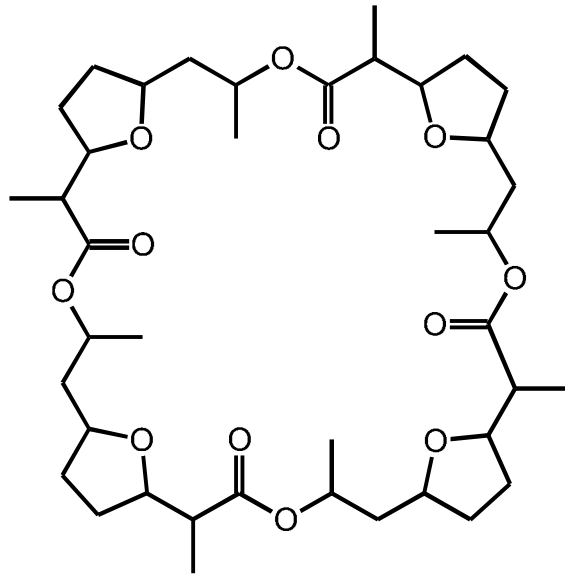
Die Harnstoffsynthese von WÖHLER<sup>[12]</sup> im Jahre 1928 gilt für viele Chemiker als Beginn der *molekularen* Chemie. Seit dieser Zeit wurden spezielle Synthesemethoden entwickelt, die durch ihre zunehmende Leistungsfähigkeit immer komplexere Molekülstrukturen der Synthese zugänglich machten. Durch die kontrollierte, selektive und sequentielle Knüpfung von kovalenten Bindungen gelang die Totalsynthese hoch komplexer Systeme wie die des Vitamin B<sub>12</sub><sup>[13]</sup> oder des Calicheamycins.<sup>[14]</sup>

Die sequentielle Knüpfung von kovalenten Bindungen besitzt den Vorteil, daß Moleküle aus kovalent aneinander gebundenen Atomen vorhersagbar und kontrolliert dargestellt werden können. Sollen jedoch Nanostrukturen aufgebaut werden, so ist der Aufwand derart immens, daß die klassische Chemie an ihre Grenzen stößt. Man mußte deshalb nach neuen Konzepten Ausschau halten,<sup>[15-26]</sup> um zu effizienteren Methoden zur Herstellung der gewünschten Moleküle zu gelangen. Dabei wurde die sequentielle kovalente Synthese lediglich zur Darstellung molekularer Untereinheiten verwendet. Anschließend lagern sich diese Einheiten durch nichtkovalente Kräfte (elektrostatische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals-Kräfte, etc.) mit sich selbst oder anderen synthetisierten Bausteinen zusammen. Es kommt dadurch zur Bildung definierter, stabiler *supramolekularer* Aggregate.

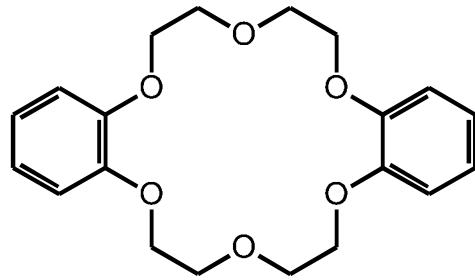
Die *Supramolekulare Chemie* ist ein junges, rasant wachsendes Forschungsgebiet. Im Gegensatz zur *molekularen Chemie*, die auf einer vorwiegend kovalenten Bindung von Atomen beruht, bezeichnet man die *Supramolekulare Chemie* als "Chemie jenseits des Moleküls" und bezieht sich auf organisierte komplexe Einheiten, die aus der Aggregation von zwei oder mehr chemischen Spezies hervorgehen und durch intermolekulare Kräfte zusammengehalten werden. Die entstehenden *supramolekularen Einheiten* werden als Übermoleküle<sup>[27]</sup> bezeichnet, welche ebenso gut definierte Eigenschaften wie Moleküle besitzen.

Die Wurzeln der *Supramolekularen Chemie* liegen in der Organischen Chemie, von der die Synthesemethoden zum Aufbau von Rezeptoren stammen, in der Komplexchemie, von der die Methoden zum Studium der Metall-Ionen/Ligand-Wechselwirkungen übernommen wurden und schließlich in der Biochemie, von der das Interesse an biologischen Prozessen herrührt.<sup>[28]</sup>

In Anlehnung an biologische Prozesse spricht man bei der Bildung von Übermolekülen aus molekularen Einheiten von *molekularen Rezeptoren* und *Substraten*. Derartige molekulare Wechselwirkungen stellen in der belebten Natur die Basis für hochselektive Erkennung-, Reaktions-, Transport- und Regulationsprozesse dar. Die selektive Bindung eines spezifischen Substrates an seinem Rezeptor setzt einen *molekularen Erkennungsprozeß* voraus. So sind beispielsweise die natürlich vorkommenden makrocyclischen *Ionophore*<sup>[29-31]</sup> (z. B. Nonactin **9**) ebenso wie die synthetischen cyclischen Polyether (z. B. Dibenzo-[18]-krone-6 **10**) als *molekulare Rezeptoren* in der Lage, verschieden *Substrate* (z. B. Alkalimetallionen) selektiv zu binden.



9: Nonactin



10: Dibenzo-[18]-kronen-6

**Abb. 3:** Nonactin **9**, als Beispiel eines natürlich vorkommenden *Ionophors* und Dibenzo-[18]-kronen-6 **10**, ein Beispiel für einen Kronenether.

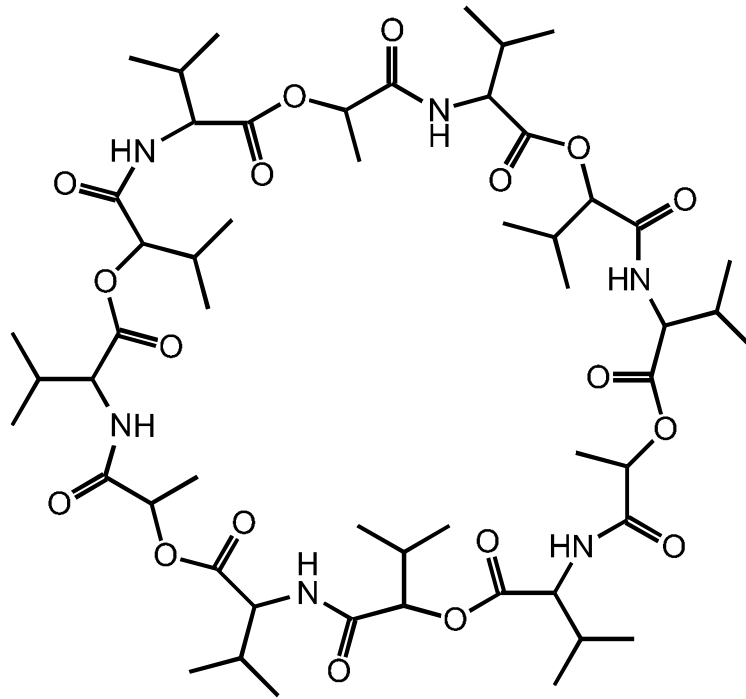
Die *Supramolekulare Chemie* erwies sich in den letzten Jahren als eine der am schnellsten wachsenden Bereiche innerhalb der Chemie. Dabei kristallisierte sich heraus, daß viele grundlegende Prinzipien der *Supramolekularen Chemie* auch in anderen wissenschaftlichen Disziplinen wie der Physik, der Biologie oder den Materialwissenschaften immer mehr an Bedeutung gewinnen.<sup>[35,36]</sup>

## 2.2. Ionophore als Wirtmoleküle für kationische Gäste

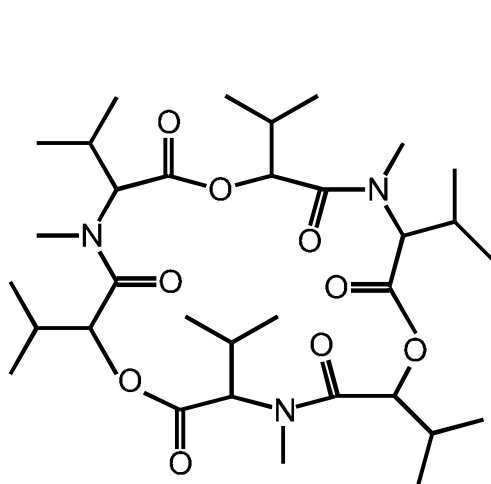
Während die Chemie der organischen Komplexe der Übergangsmetalle, seit der Entdeckung des Phthalocyanins<sup>[37]</sup> und des Nickeldiacetyldioxims,<sup>[38]</sup> zu Beginn dieses Jahrhunderts intensiv erforscht wurde, interessierte man sich erst in den sechziger Jahren für die Komplexchemie der Alkali- und Erdalkali-Ionen. Ein entscheidender Anstoß kam hierbei von der Biochemie,<sup>[39]</sup> denn dort spielen Alkali- und Erdalkalimetallkationen eine fundamentale Rolle:  $K^+$  und  $Na^+$ -Ionen sind bei der Erregungsleitung im Nerv direkt beteiligt,  $Mg^{2+}$  und  $Ca^{2+}$  sind für die Strukturhaltung und für die Regulation der Sekretion wichtig.<sup>[29,40]</sup> Von bestimmten Naturstoffen, den *Ionophoren* war bekannt, daß sie Alkalimetallionen in ihrem Molekülinneren aufnehmen und durch biologische Systeme wie beispielsweise Membrane transportieren können.<sup>[41-45]</sup>

Grundsätzlich lassen sich zwei Gruppen von komplexbildenden *Ionophoren* unterscheiden: Cyclische,<sup>[46]</sup> zu denen beispielsweise die Cyclodepsipeptide Valinomycin **11** und Enniatin B **12**<sup>[47,48]</sup> sowie die Tetrahydrofuran-haltigen esterverknüpften Makrolide der Nactinreihe, wie z. B. das Nonactin<sup>[49,50]</sup> **9** (Abb. 4) gehören und andererseits die weniger bekannten acyclischen Antibiotika.

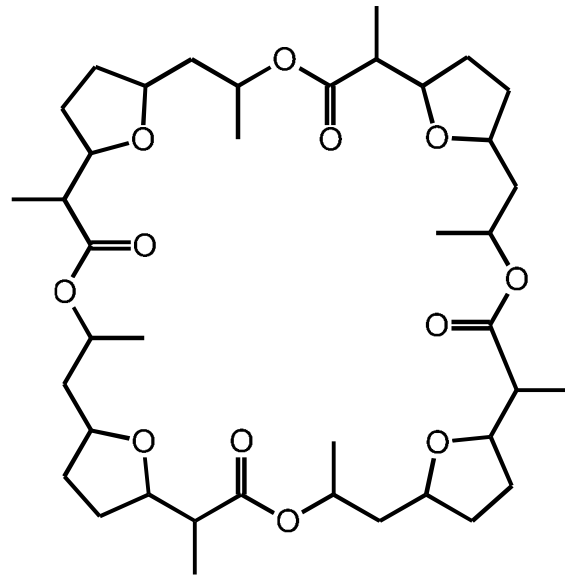
Das am besten untersuchte *Ionophor* ist das Valinomycin **11**. Es wurde 1955 aus *Stryptomyces fulvissimus* isoliert.<sup>[47]</sup> Freies unkomplexiertes Valinomycin **11** kann in Lösung verschiedene Konformationen einnehmen, die von der Polarität des Lösungsmittels abhängig sind. Die Kationenkomplexe von Valinomycin zeigen eine weitaus geringere Variationsbreite in ihren Konformationen als die unkomplexierten Species. Bemerkenswert ist außerdem die hohe Kationen-Selektivität des Valinomycins.



11: Valinomycin



12: Enniatin B

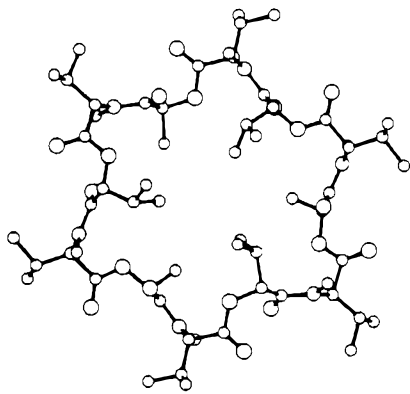


9: Nonactin

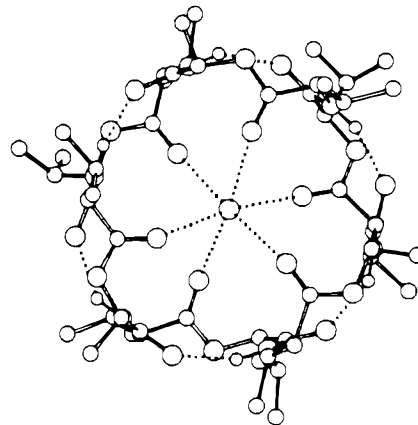
**Abb. 4:** Valinomycin **11**, Enniatin B **12** und Nonactin **9** als Beispiele natürlich vorkommender Ionophore [29].

Die Größe des Ligandenhohlraumes für die Einlagerung von Kationen ist durch die Größe des 36-gliedrigen Ringes im Valinomycin **11** vorgegeben. Das Kalium-Ion besitzt den passenden Ionenradius, um diesen Hohlraum optimal auszufüllen. Deshalb wird Kalium 10000mal

besser komplexiert als das zu kleine Natrium- bzw. das zu große Cäsium-Ion.<sup>[29,51]</sup> Abbildung 5 zeigt die Kristallstrukturen des unkomplexierten Valinomycins **11** sowie die seines entsprechenden Kalium-Komplexes **13**.<sup>[52]</sup>



**11:** freies Valinomycin

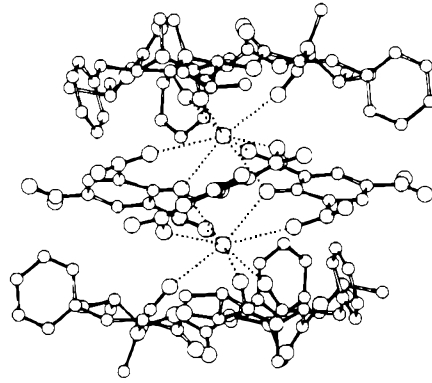


**13:** K<sup>+</sup>-Valinomycin-Komplex

**Abb. 5:** Kristallstruktur des freien Valinomycins **11** und seines Kalium-Komplexes **13** [45].

Im Gegensatz zum Valinomycin, das mit Alkalimetallionen vorwiegend Komplexe mit 1:1-Stöchiometrie bildet, sind andere *Ionophore*, wie beispielsweise das Enniatin B **12** oder das Beauvericin in der Lage, Sandwichstrukturen mit 2:1- bzw. 2:2-Stöchiometrie aufzubauen.<sup>[45]</sup>

Das Enniatin B und das Beauvericin sind mit dem Valinomycin eng verwandt. Beide sind cyclische Depsipeptide, jedoch mit dem Unterschied, daß der sie aufbauende Makrocyclus nicht aus 36 sondern aus nur 18 Atomen aufgebaut ist. BRADEN berichtete von der Existenz eines sandwichartigen 2:2-Komplexes **14**, gebildet aus Beauvericin und Bariumpicrat<sup>[53,54]</sup> (Abb. 6).



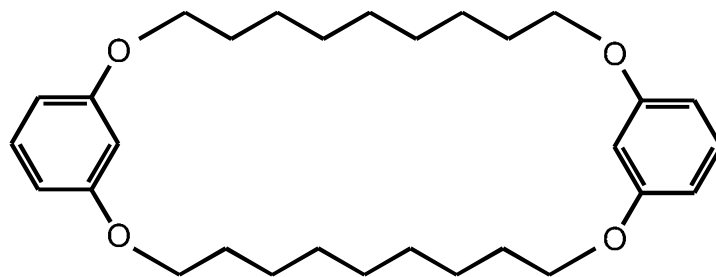
14

**Abb. 6:** Kristallstruktur des Komplex-Kations  
[Beauvericin·Ba<sup>2+</sup>·Picrat<sub>3</sub>·  
Ba<sup>2+</sup>·Beauvericin] **14** [45].

Die Ringgröße und die Struktur des organischen Skeletts der *Ionophore* bestimmen den Komplexotyp und die Selektivität bezüglich der Komplexbildung von Metallionen. So begünstigt beispielsweise das Valinomycin **11** den selektiven Transport des K<sup>+</sup>-Ions gegenüber dem des Na<sup>+</sup>-Ions. Es kommt dabei zur Bildung eines K<sup>+</sup>-Valinomycin-Komplexes **13** mit 1:1-Stöchiometrie. Dagegen liefert die Komplexbildung von Barium durch das Ionophor Beauvericin den sandwichartigen 2:2-Einschlusskomplex **14**.

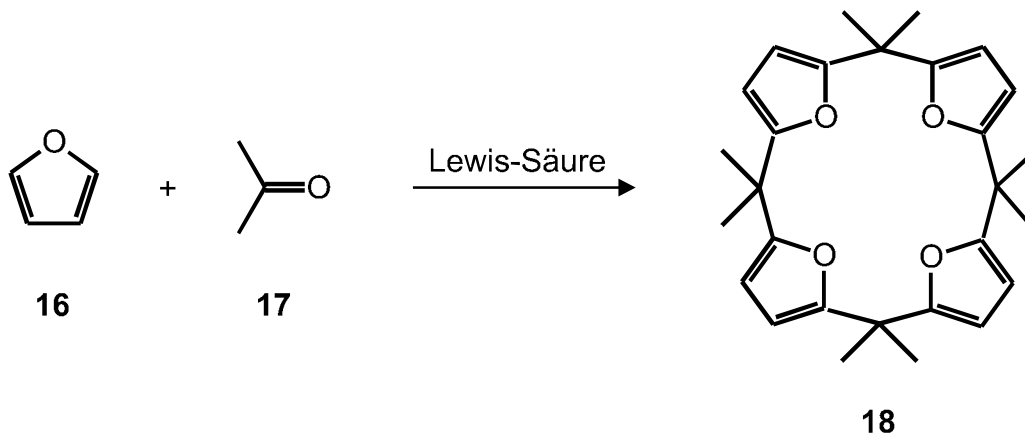
## 2.3. Makrocyclische Polyether und ihre Komplexe

Bis 1967 wurde nur sehr wenig über makrocyclische Polyether berichtet, da man noch nicht erkannt hatte, daß derartige Makromoleküle als Komplexbildner für Alkalimetall-Ionen dienen können. Jedoch hatten verschiedene Arbeitsgruppen bereits Verbindungen mit ähnlichen Strukturmerkmalen synthetisiert. So gelang es LÜTTRINGHAUS einen 26-gliedrigen Makrocyclus **15** aufzubauen.<sup>[55]</sup> Jedoch verfügte **15** nicht über genügend Donorgruppen, die einen Kationeneinschluß ermöglichen würden.

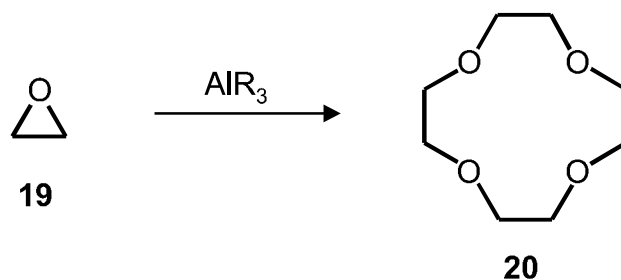


**15:** Lüttringhaus' Makrocyclus

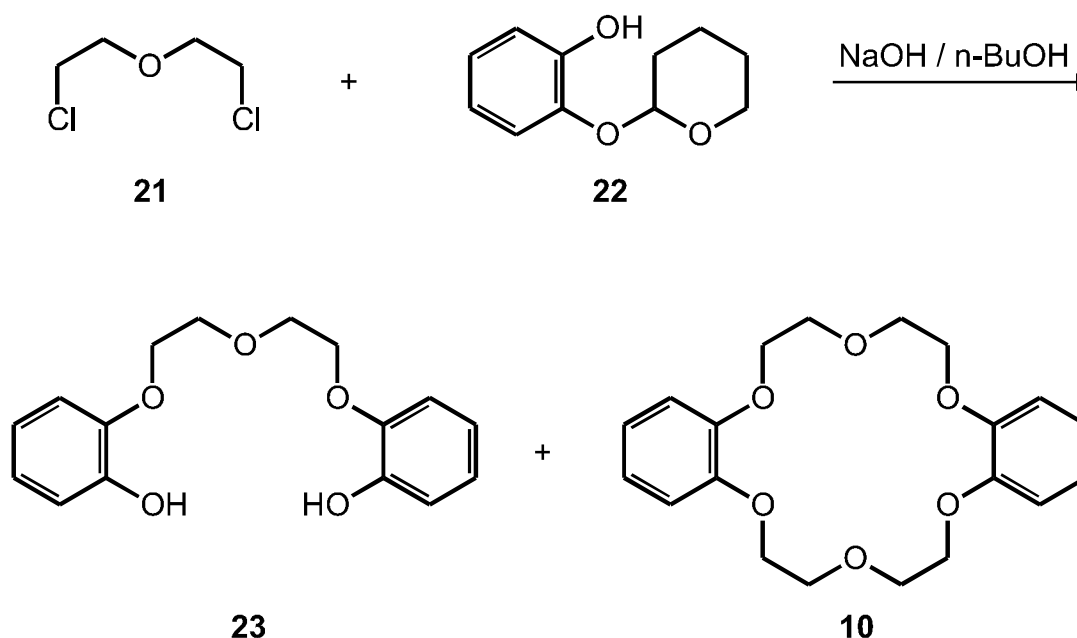
ACKMAN<sup>[56]</sup> erhielt durch Cyclisierung von Furan **16** und Aceton **17**, in Gegenwart einer Lewis-Säure, das Tetramer **18**, welches man als 16-Krone-4-System betrachten kann.



STEWART, WADDEN und BORROWS<sup>[57]</sup> stellten 1957 die Synthese des cyclischen Polyethers 12-Krone-4 **20** vor, welchen sie durch cyclo-Oligomerisierung von Ethylenoxid **19**, in Gegenwart von Alkylaluminium-Verbindungen, darstellen konnten.



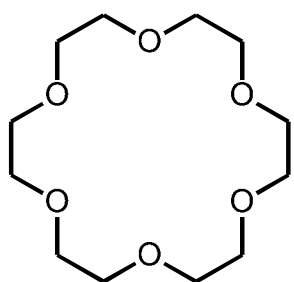
Der Durchbruch auf dem Gebiet der Kronenether begann jedoch erst Ende der sechziger Jahre durch PEDERSEN, der den Kronenether Dibenzo-[18]-krone-6 **10** als Nebenprodukt, bei dem Versuch nicht-cyclische Phenolderivate **23** zu synthetisieren, erhielt.<sup>[58]</sup>



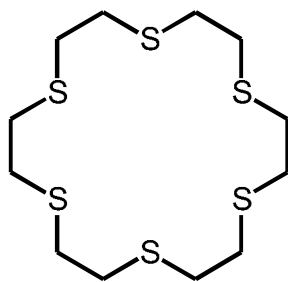
Bei der Umsetzung des Bis(2-chloroethyl)ethers **21** mit mono-geschütztem Brenzkatechin **22**, welches mit ungeschütztem

Brenzkatechin verunreinigt war, entstand als Nebenprodukt in 0,4% Ausbeute der Kronenether **10**. Aufgrund seines eigenartigen Lösungsverhaltens (schlecht löslich in Methanol, gut löslich nach Zugabe von Natriumsalzen) und durch das Studium von CPK-Modellen von **10** erkannte PEDERSEN, daß derartige makrocyclische Polyether Alkalimetallkationen komplexieren können. Von einigen Naturstoffen, den *Ionophoren* (vgl. Kap. 2.2.), war schon länger bekannt, daß sie in der Lage sind Alkalimetallionen zu binden und damit deren Transport in biologischen Systemen durch Membrane ermöglichen.<sup>[59]</sup>

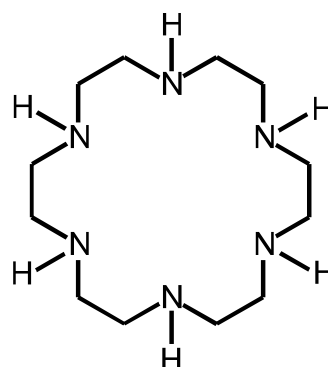
Durch Variation der Anzahl der Ethano-Brücken, Art und Anzahl der Donoratome wurde seitdem eine breite Palette der verschiedensten Kronenether synthetisiert. Nachfolgend werden, stellvertretend für die 3000-4000 bisher bekannten Verbindungen dieser Substanzklasse, einige Beispiele und Möglichkeiten vorgestellt.<sup>[60]</sup>



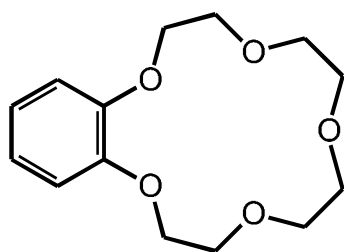
**24**



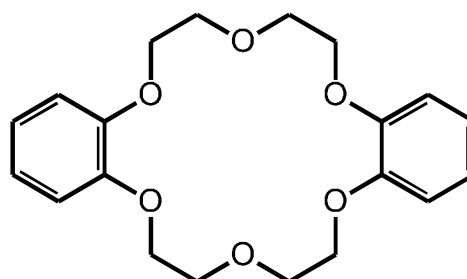
**25**



**26**



**27**



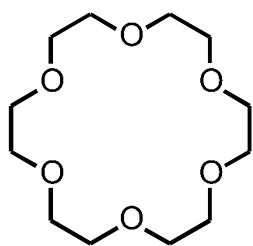
**10**

Substitution der O-Donoratome im Makrocyclus durch andere Heteroatome, wie beispielsweise Schwefel oder Stickstoff, führt zu den entsprechenden *Thiacoronanden* **25** bzw. *Azacoronanden* **26**.

LEHN erkannte, daß die Anwesenheit von Donorfunktionen und einem dreidimensionalen Netzwerk nicht nur die Komplexierung von Kationen, sondern sogar deren Einkapselung bewirken kann. Die Verbrückung von Kronenethern mit einem dritten Strang von Donoratomen führt so zu dreidimensionalen Systemen, die einen Hohlraum besitzen, in dem Metallkationen eingelagert werden können.

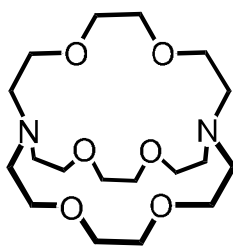
Da diese meist hochsymmetrischen Verbindungen laut IUPAC-Nomenklatur sehr umständlich zu benennen sind, wurde eine eigene Nomenklatur dafür entwickelt, die auch eine Bezeichnung der aus den Makrocyclen durch Komplexierung aufgebauten Einschlußverbindungen ermöglicht. PEDERSEN beschrieb beispielsweise **24** als [18]-Krone-6 oder **27** als Benzo-[15]-krone-5; in eckigen Klammern steht die Ringgliederzahl, der Bezeichnung nachgestellt wird die Anzahl der Heteroatome im Ring.

Zur Unterscheidung der freien Kronenether-Liganden von ihren Metallat-Komplexen schlug LEHN für die allgemeine Bezeichnung eines Kronenethers den Begriff *Coronand* und für den entsprechenden Komplex *Coronat* vor. Polycyclische Verbindungen werden als *Cryptand* (freier Ligand) bzw. als *Cryptat* (Komplex) bezeichnet.<sup>[61]</sup>



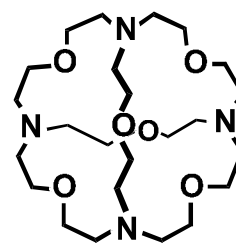
24

Coronand



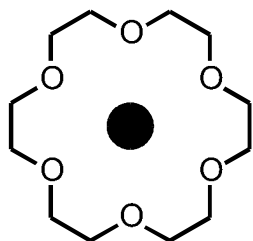
28

{2}-Cryptand



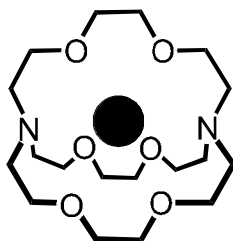
29

{3}-Cryptand



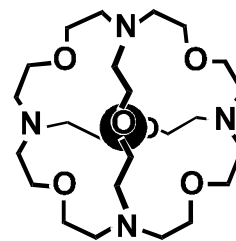
5

Coronat



3

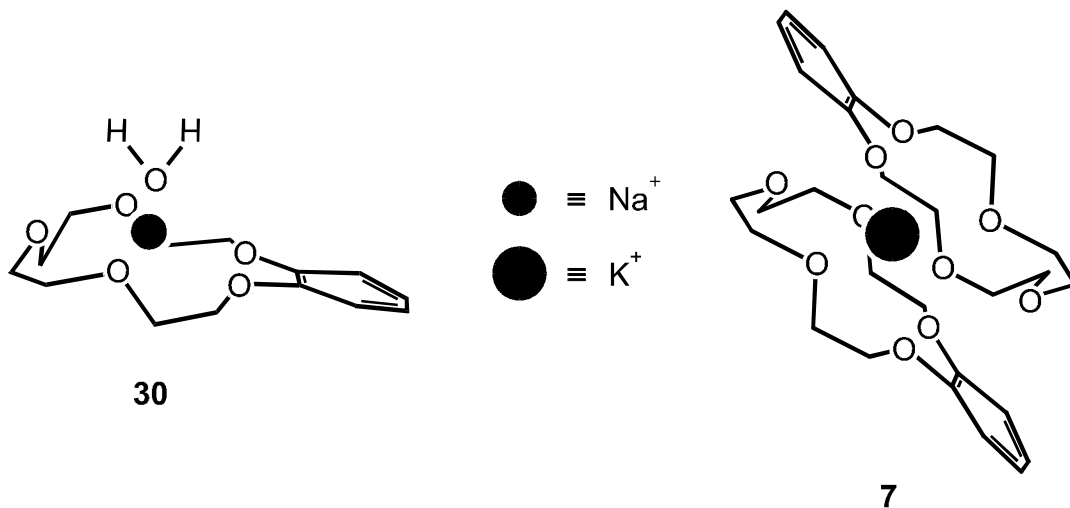
{2}-Cryptat



1

{3}-Cryptat

Die meisten der vorgestellten cyclischen Polyether bilden mit Alkalimetallsalzen Einschluß-Komplexe.<sup>[62,63]</sup> Außer den Alkalimetallen werden  $Tl^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^+$ ,  $Hg^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $RNH_3^+$  oder auch zwei- und dreiwertige Ionen, wie diejenigen der Erdalkali- und einiger Übergangsmetalle<sup>[64]</sup> gebunden. Die besonders gut untersuchten kristallinen Komplexe mit Alkalimetallsalzen enthalten meist Liganden und Kationen im Verhältnis 1:1, jedoch sind auch 2:1- und 3:2-Verbindungen bekannt. TRUTER et al. klärten die Molekülarchitekturen einer Vielzahl dieser Komplexe mittels röntgenographischen Kristallstrukturanalysen auf.<sup>[65]</sup> So bildet beispielsweise Natriumiodid mit Benzo-[15]-krone-5 **27** einen 1:1-Komplex<sup>[66,67]</sup> **30**, während mit Kaliumiodid eine 2:1-Verbindung<sup>[10]</sup> **7** entsteht. Im ersten Fall liegt das  $Na^+$ -Ion über der Ebene der Ringsauerstoffatome, die zusammen mit einem Wassermolekül eine verzerrte pentagonale Pyramide bilden, wodurch das Kation komplett eingehüllt wird.

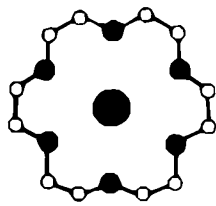


**Abb. 7:** 1:1-Coronat zwischen Benzo-[15]-krone-5 und  $\text{Na}^+$  **30** [66,67] und der entsprechende 2:1-Kalium-Sandwich-Komplex **7** [10].

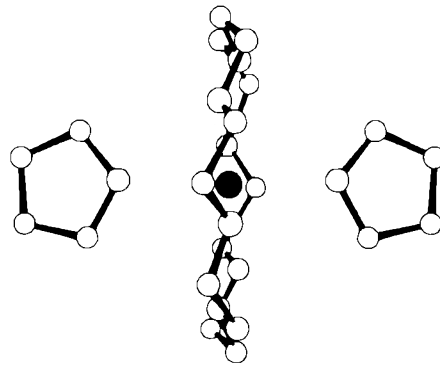
Der KJ-2:1-Komplex **7** weist hingegen eine Sandwich-Struktur auf: das Alkaliion liegt eingebettet zwischen zwei Molekülen Benzo-[15]-krone-5 **27**. Die insgesamt zehn Sauerstoff-Donoratome besetzen dabei die Ecken eines irregulären pentagonalen Antiprismas (Abb. 7).

Weitere Kronenether-Sandwich-Komplexe mit  $\text{K}^+$ -,  $\text{Cs}^+$ - und  $\text{Ag}^+$ -Ionen wurden von VOGEL,<sup>[68]</sup> PRINZBACH,<sup>[69]</sup> TRUTER<sup>[70]</sup> und JONES<sup>[71]</sup> dargestellt und ihre Molekülstruktur durch Kristallstrukturanalysen aufgeklärt.

Ein interessanter Aspekt ergibt sich bei der Komplexierung von Natrium- bzw. Kalium-Ionen durch den Kronenether [18]-Krone-6 **24**. Der Durchmesser des Ligandenhohlraumes ist abhängig von der Kronenkonformation und liegt für 18-C-6 im Bereich von 260 bis 320 pm.<sup>[72]</sup> Das Kaliumion hat einen Ionenradius von 226 pm und kann somit optimal komplexiert werden, wodurch ein 1:1-Coronat **31** resultiert. Das wesentlich kleinere Natrium-Ion (Ionenradius 190 pm) sollte dagegen weniger gut gebunden werden. Die Komplexassoziations-Konstanten  $\log K_{\text{as}}$  unterscheiden sich jedoch um weniger als 1.8 Zehnerpotenzen. Wie kristallographische Untersuchungen<sup>[73]</sup> zeigten, kann sich das  $\text{Na}^+$ -Ion durch Komplexierung zweier zusätzlicher Donor-Moleküle (z. B. Tetrahydrofuran) stabilisieren, wodurch sich die in **32** für das Natrium günstige achtfache Koordination ergibt (Abb. 8).



**31:**  $K^+$ -Coronat



**32:**  $Na^+$ -Coronat

**Abb. 8:** Strukturen der 1:1-Komplexe zwischen [18]-Krone-6 und Kalium **31** bzw. Natrium **32** [73,74].

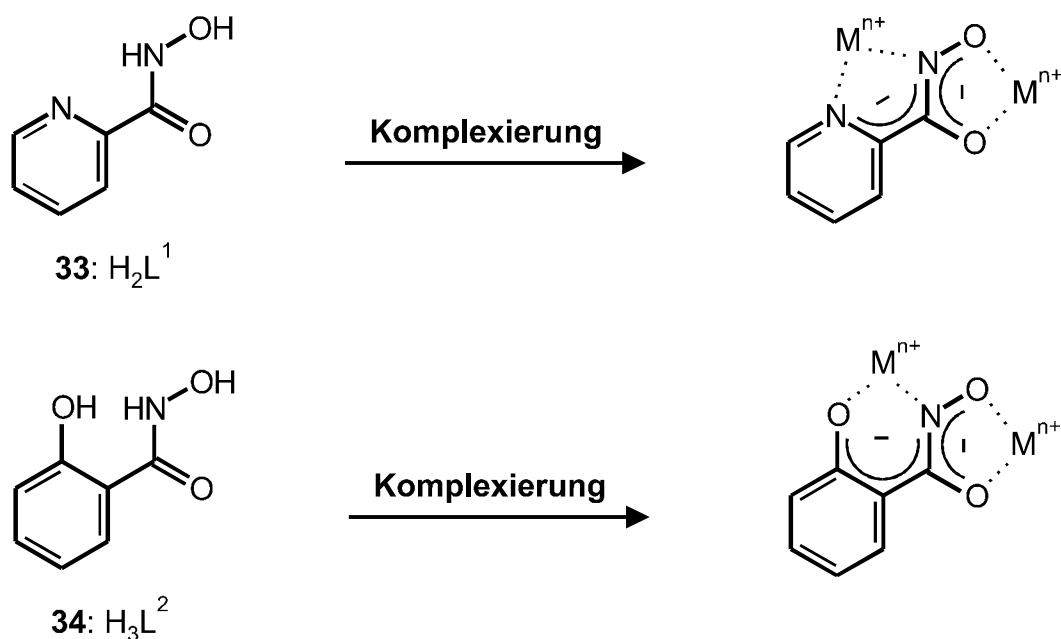
Eine weitere, von Bock<sup>[74]</sup> beschriebene, Stabilisierungsmöglichkeit ist die Ausbildung von Tripeldecker-Komplexen mit 3:2-Stöchiometrie.

## 2.4. *metalla*-Kronenether sowie deren Einschlußkomplexe

Die Kronenether sind die klassischen synthetischen *Ionophore*, und die Entdeckung ihrer Fähigkeit Kationen zu binden eröffnete das weite Gebiet der *Host-Guest*-Chemie. Eine Erhöhung der Dendizität der Kronen wie auch der Aufbau dreidimensionaler Hohlräume (Cryptanden) führte zu einer Steigerung des Komplexierungsvermögens der Polyether für Alkalimetalle. Neben dieser topologischen Variation beeinflusst der Einbau von Stickstoff (Azacoronanden) und Schwefel (Thiacoronanden) in die Heteroatom-Position des Rings die Metallionen-Selektivität der Kronenether.

PECORARO gelang als erstem die Substitution der  $(\text{CH}_2)_n$ -Brücken der *organo*-Kronenether durch [M-N]-Fragmente ( $\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{VO}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$ ).<sup>[75,76]</sup> Diese neue Gruppe metallorganischer Komplexe, sogenannte *metalla*-Kronenether, sind eine Klasse von Molekülen, die selektiv Kationen und/oder Anionen bindet.<sup>[77-82]</sup> Ihr Name basiert auf ihrer strukturellen und funktionellen Ähnlichkeit mit *organo*-Kronenethern. *metalla*-Kronenether entstehen durch *Spontane Selbstorganisation* aus den entsprechenden Metallsalzen und den Dianion bzw. Trianion der Picolinhydroxamsäure **33** bzw. Salicylhydroxamsäure **34**. Diese Liganden binden Metallionen über die Hydroxamateinheit in einem fünfgliedrigen Chelatring und über die Iminophenol- bzw. Iminopyridineinheit in einem sechs- bzw. fünfgliedrigen Chelatring.

Die Komplexierung der Chelatringe mit verschiedenen Metallionen ermöglicht den Aufbau von [M-N-O]-Wiederholungseinheiten, die cyclische Strukturen ausbilden, bei denen die Donorsauerstoffatome der Oximgruppen ins Innere des bei der Cyclisierung entstandenen Hohlraumes weisen und somit Kationen binden können (vgl. Abb. 9).



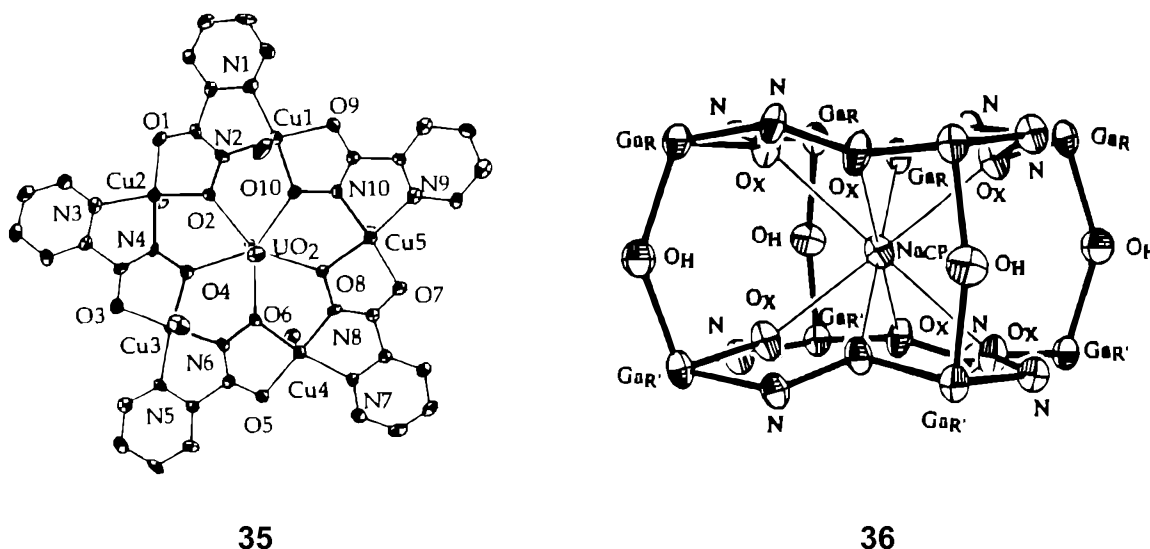
Diese Strategie lag dem Aufbau verschiedener Strukturtypen wie 9-*metalla*-Krone-3 (9-MC-3)<sup>[84,85]</sup>, 12-MC-4<sup>[86-89]</sup>, 15-MC-5<sup>[90,91]</sup> und *metalla*-Cryptaten,<sup>[92]</sup> die aus der Zusammenlagerung zweier *metalla*-Kronenether-Einheiten entstehen, zugrunde. Die *metalla*-Kronen besitzen Hohlräume, die in Form und Größe denen der organischen Kronenether ähneln und in die Metallionen wie  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Nd^{3+}$  und  $UO_2^{2+}$  eingelagert werden können. Im folgenden sollen einige ausgewählte Beispiele von *metalla*-Kronenethern vorgestellt werden.

Die Umsetzung stöchiometrischer Mengen Cu(II)-Salz und Picolinohydroxamsäure **33** ( $H_2L^1$ ), bei Anwesenheit von Uranylнитrat, liefert in einer Eintopfreaktion den planaren Makrocyclus 15-MC-5, der in der Lage ist, Uranylionen zu binden.<sup>[93]</sup> Das gebildete *metalla*-Coronat **35a** der Zusammensetzung  $\{[UO_2C(Cu_5L^1_5)](NO_3)_2\}$  (Abb. 9, links) weist topologisch das gleiche Strukturmotiv wie der *organo*-Kronenether 15-Krone-5 auf. Austausch von Uranylнитrat gegen Calciumnitrat bei der Synthese liefert einen zu **35a** analogen *metalla*-Kronenetherkomplex mit eingeschlossenem Calcium.

Durch Dimerisierung zweier 12-MC-4-Einheiten, gebildet aus Gallium(III)nitrat und Salicylhydroxamsäure **34** ( $H_3L^2$ ), konnte PECORARO einen cryptatanalogen Galliumkronenether-Komplex **36** herstellen.<sup>[92]</sup> Dabei werden die beiden *metalla*-Kronenether-Einheiten durch Gallium-

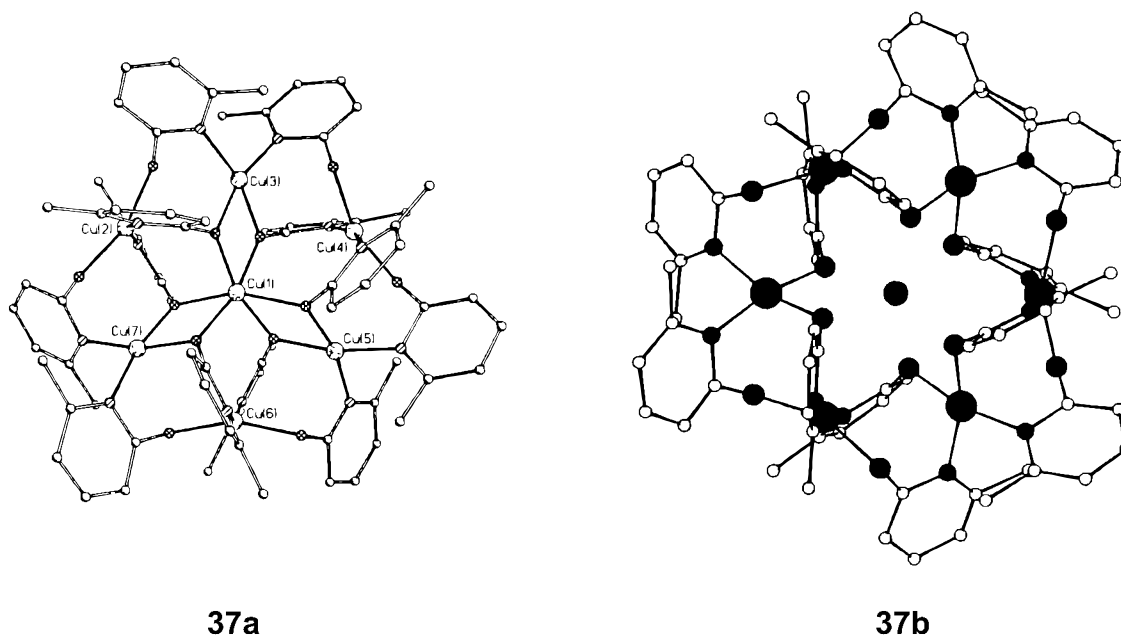
verbrückende Hydroxidionen zusammengehalten. In dem entstehenden Hohlraum ist ein achtfach koordiniertes Natriumion eingelagert, wodurch das entsprechende *metalla*-Cryptat **36** resultiert.

Weitere Beispiele für *metalla*-Cryptate wurden von COREY,<sup>[94]</sup> ALBRECHT<sup>[95,96]</sup> und SAALFRANK<sup>[97]</sup> beschrieben.



**Abb. 9:** Strukturen des *metalla*-Coronats **35** und des *metalla*-Cryptats **36** [92,93].

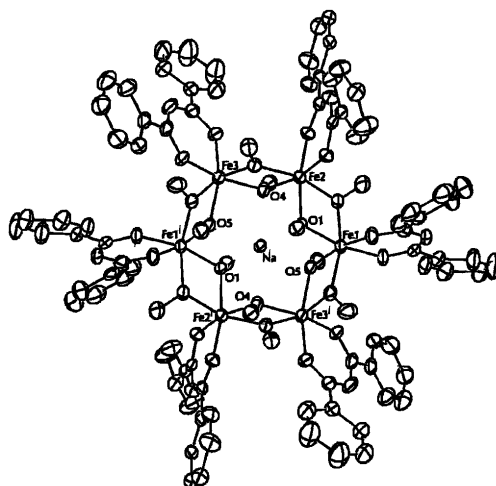
Ausgehend von 2-Hydroxymethylpyridin ( $HL^3$ ) als Brückenligand beschrieb WINPENNY et al. die Synthese eines sechskernigen Kupfer(II)-Komplex **37a** mit eingeschlossenem Kupferion der Zusammensetzung  $\{[Cu\langle(Cu_6L^3_{12})]Pb(NO_3)_4\}$  (Abb. 10, links).<sup>[98]</sup> Das Kation der zu **37a** analogen Verbindung  $[Na\langle(Cu_6L^3_{12})]^+$  **37b**<sup>[99]</sup> besitzt die gleiche Struktur (Abb. 10, rechts), lediglich ist in diesem Beispiel das zentrale Kupferatom Cu(1) durch Natrium ersetzt. <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>23</sup>Na-NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen, daß die Struktur des Kations von **37b** auch in Lösung erhalten bleibt.<sup>[99]</sup> Der von sechs Kupferionen und zwölf Brückenliganden aufgebaute Ring, der im Zentrum das siebte Metallion beherbergt, wird daher, in Analogie zu den *organo*-Kronenethern, als ein 24-MC-6-System aufgefaßt.



**Abb. 10:** Struktur des  $[\text{Cu}-(\text{Cu}_6\text{L}^3_{12})]^+$ -Kations von **37a** (links) [98] und des isostrukturellen  $[\text{Na}-(\text{Cu}_6\text{L}^3_{12})]^+$ -Kations von **37b** (rechts) [99] im Kristall.

Bei der Suche nach neuen Poly(oxoeisen)-Aggregaten, die als Modelle für den Kern des Eisenspeicherproteins Ferritin dienen können,<sup>[100]</sup> isolierte LIPPARD et al.,<sup>[101]</sup> bei der Reaktion von Eisen(III)chlorid mit Dibenzoylmethan ( $\text{HL}^4$ ) und Natriummethanolat, den sechskernigen Oxo-Eisenkomplex **38**  $\{\text{Na}[\text{Fe}_6(\text{OMe})_{12}\text{L}^4_6]\text{Cl}\}$ .

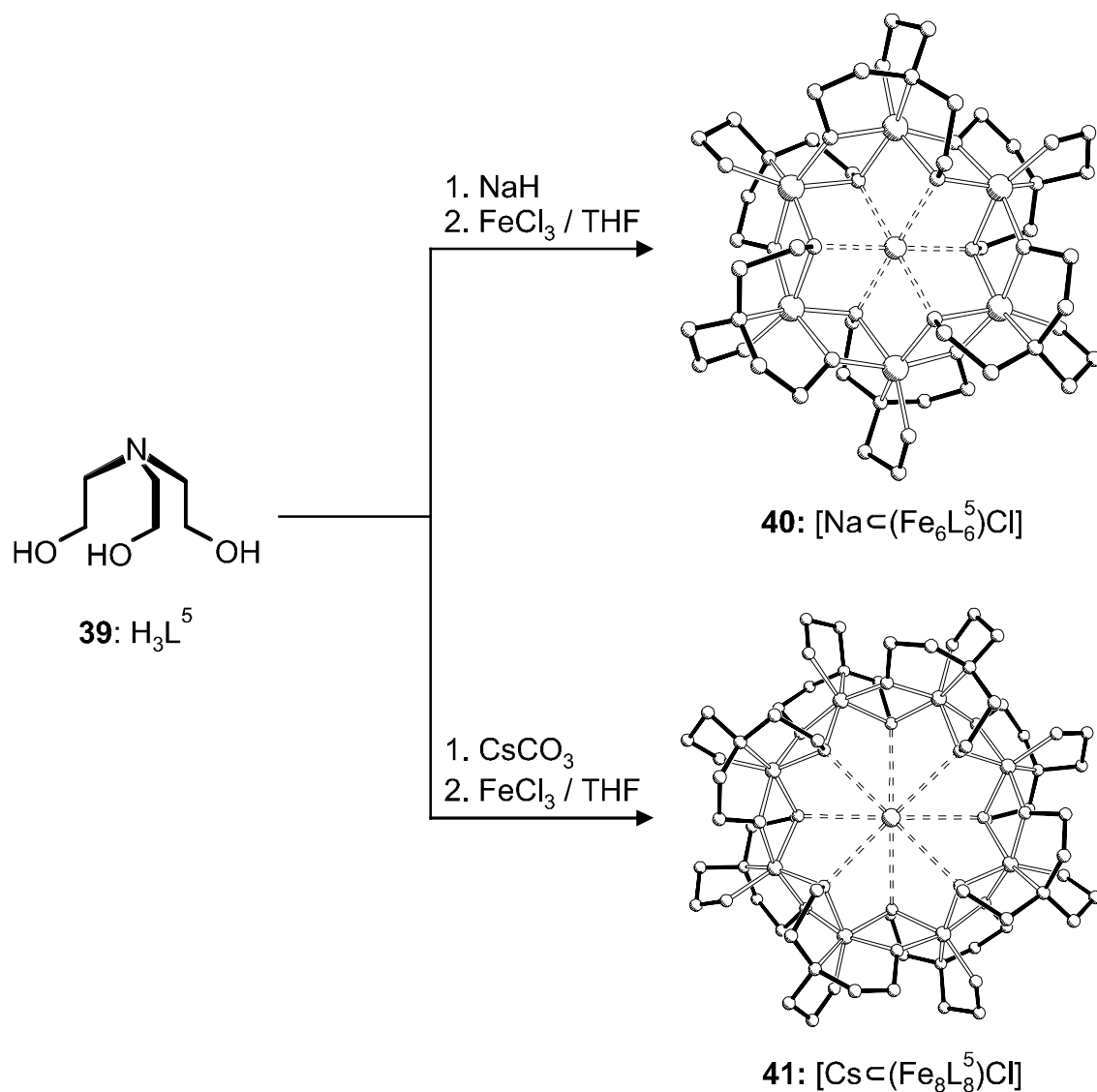
Dabei sind die Eisenatome an den Ecken eines nahezu regulären Sechsecks angeordnet und durch je zwei Methoxo-Sauerstoffatome verbrückt. Der resultierende oxo-verbrückte Eisen-Ring dient als Wirt für ein Natriumion und kann somit als anorganisches Analogon zu 12-Krone-6 betrachtet werden. Weitere Beispiele derartiger polynuklearer Metallacyklen wurden von WINPENNY<sup>[102]</sup>, GATTESHI<sup>[103]</sup> und LIPPARD<sup>[104]</sup> dargestellt und charakterisiert.



38

Im Zuge des allgemeinen Konzepts, zu organischen makrocyclischen Verbindungen analoge *metalla*-Topomere zu synthetisieren, wurden auch in unserem Arbeitskreis gezielt *metalla*-Kronenether-Verbindungen hergestellt. So erhielt BERNT bei der Umsetzung von Triethanolamin **39** ( $\text{H}_3\text{L}^5$ ) mit Eisen(III)chlorid, unter Verwendung von Natriumhydrid bzw. Cäsiumcarbonat als Base, sechs- und achtgliedrige Eisencoronate.<sup>[105,106]</sup> Der sich mit Natriumhydrid bildende ringförmige Eisen(III)-Komplex **40** liegt im Kristall als 12-MC-6-Struktur mit einem Natriumion im Zentrum und Chlorid als Gegenion vor. Die sechs äquivalenten Eisenatome des zentrosymmetrischen Kations  $[\text{Na}(\text{Fe}_6\text{L}^5_6)]^+$  von **40** sind in den Ecken eines regulären Sechsecks angeordnet. Die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre der Eisenatome setzt sich aus einem Stickstoffdonor, einem  $\mu_1$ - und je zwei  $\mu_2$ -Sauerstoffdonoren zusammen. Triethanolamin **39** fungiert folglich als tritoper tetradentater Ligand und verknüpft jeweils drei Eisen(III)-Zentren.

Verwendet man dagegen Cäsiumcarbonat zur Deprotonierung von Triethanolamin, so entsteht ein Metallacyclus mit 16-MC-8-Struktur **41** mit einem Cäsiumion im Zentrum und ebenfalls Chlorid als Gegenion. Dabei bilden die Eisenatome des zentrosymmetrischen Kations  $[\text{Cs}(\text{Fe}_8\text{L}^5_8)]^+$  von **41** ein nahezu reguläres Achteck.

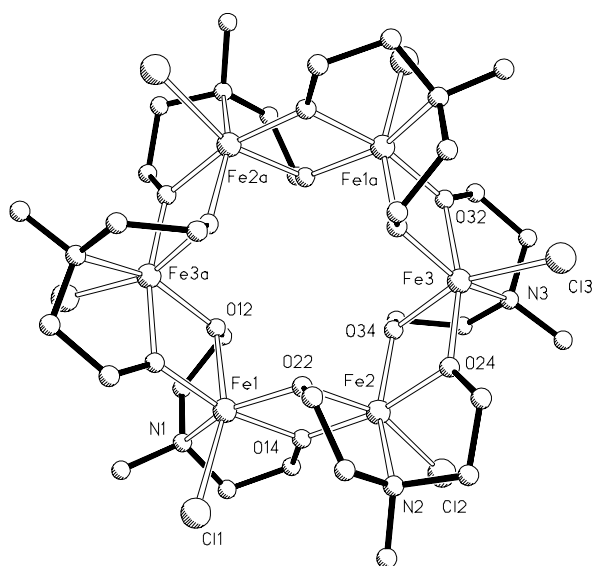


**Abb. 11:** Synthese und Strukturen der sechskernigen bzw. achtkernigen Metallacoronate **40** und **41** [105,106].

Bemerkenswert an  $\{\mathbf{40}\}^+$  bzw.  $\{\mathbf{41}\}^+$  ist die Tatsache, daß zu ihrer Bildung der spontane und korrekte Zusammenschluß von 13 bzw. 17 Bauteilen ( $6/8 \text{ Fe}^{3+}$ ,  $6/8 (\text{L}^5)^{3-}$  und  $1 \text{ Na}^+/\text{Cs}^+$ ) erforderlich ist. Somit erfüllen  $\{\mathbf{40}\}^+$  und  $\{\mathbf{41}\}^+$  die drei elementaren Kriterien wie Erkennung, Orientierung und Abbruch, die für die Entstehung eines programmierten *supramolekularen* Systems erforderlich sind.

Den Komplexen **40** und **41** ist weiterhin gemeinsam, daß die  $\mu_1$ -O-Atome nicht zur Existenz der sechs- bzw. achtkernigen Strukturen

beitragen. Sie fungieren lediglich als Liganden zur koordinativen Absättigung der Eisenatome. Bei der Umsetzung von N-Methylethanolamin ( $H_2L^6$ ) mit Calciumhydrid und Eisen(III)chlorid, erhielt BERNT den leeren neutralen Eisen(III)-Komplex **42** der Zusammensetzung  $[(Fe_6L^6_6)Cl_6]$  mit 12-MC-6-Struktur.<sup>[105,106]</sup>



**42:**  $[(Fe_6L^6_6)Cl_6]$

### 3. PRÄPARATIVER TEIL - EIGENE ARBEITEN

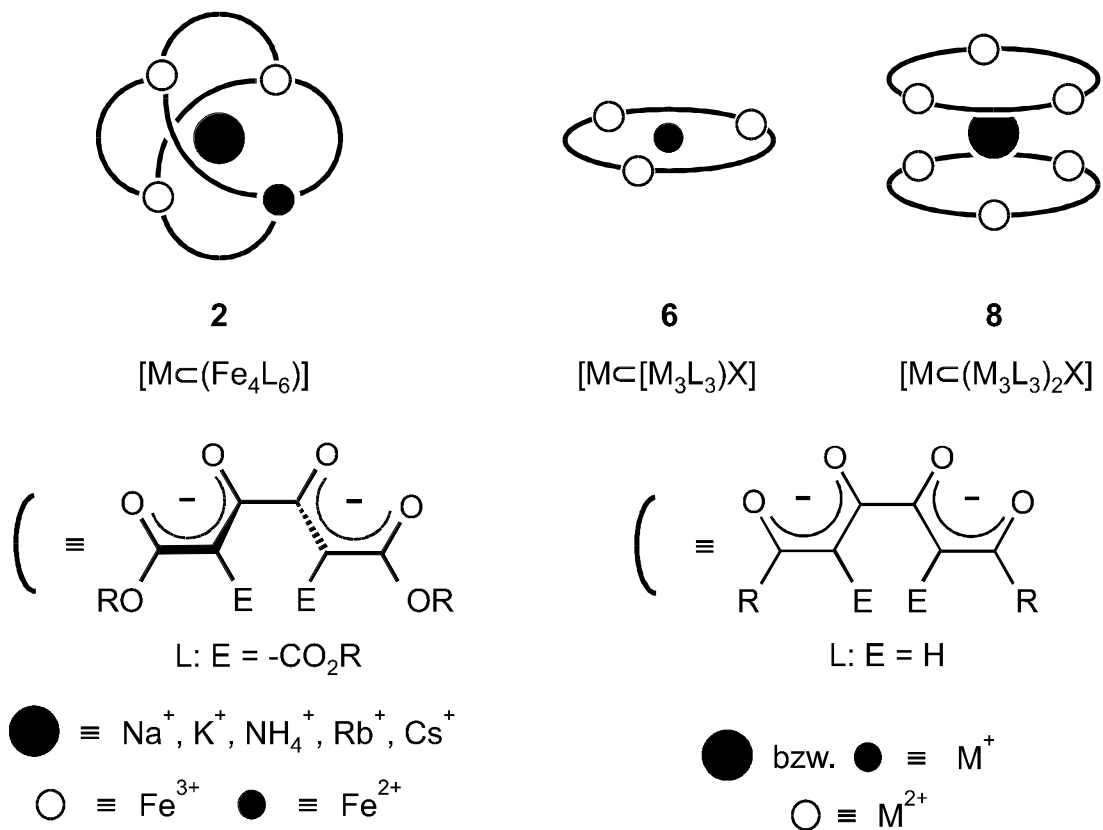
#### 3.1. *metalla*-Kronenether und ihre Komplexe

##### 3.1.1. Ligandensynthesen

Im Jahre 1994 berichtete SAALFRANK<sup>[107]</sup> erstmals über die Synthese und strukturelle Charakterisierung von endohedralen, adamantanoiden, tetranuklearen gemischtvalenten Eisen(II/III)-Komplexen **2**. Diese Einschlußverbindungen der Zusammensetzung  $[M_C(Fe_4L_6)]$  sind in einer Eintopfreaktion durch *Spontane Selbstorganisation* aus Malonester, Methyllithium, Oxalylchlorid und Ammoniumchlorid erhältlich (Abb. 12).

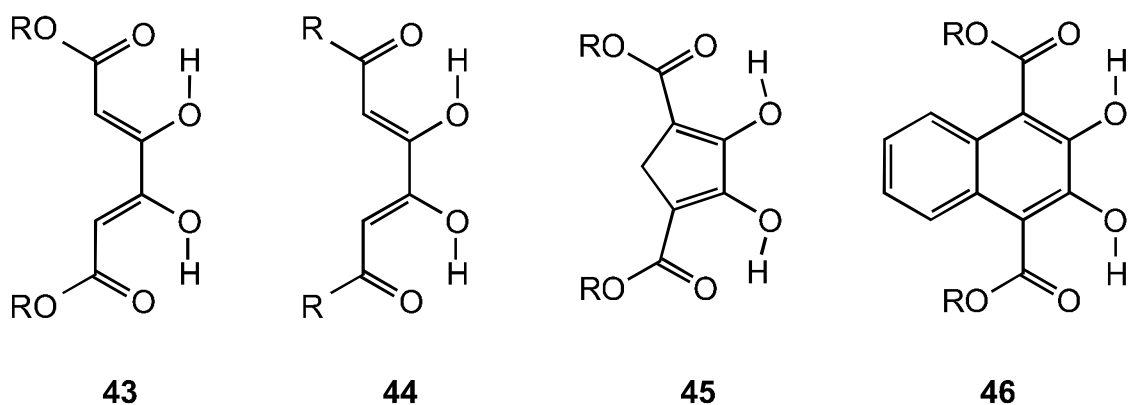
Charakteristisches Merkmal dieser adamantanoiden Komplexe ist die Verbrückung der Metallzentren durch insgesamt sechs bis(bidentate) Liganden L (E = -CO<sub>2</sub>R). Die oktaedrische Koordination der Metalle und deren räumliche Anordnung in Form eines Tetraeders setzt zwei Chelatisierungsmöglichkeiten der Liganden voraus sowie ein für die Verbrückung zweier Metallzentren passendes Winkelverhältnis der beiden Chelatringe zueinander. Die Auswertung der Strukturdaten solcher Komplexe<sup>[108]</sup> zeigt, daß die beiden Chelatringe jeweils eines Liganden im Komplex annähernd orthogonal zueinander angeordnet sind.

Der Aufbau von *metalla*-Kronenethern sowie deren Einschlußkomplexe, ausgehend von doppelt zweizähligen Liganden und geeigneten Metallionen, setzt dagegen eine vollständige Planarisierung des Liganden voraus. Eine coplanare Anordnung der Chelathälften sollte durch Austausch der sterisch anspruchsvollen Alkylestergruppen (E = -CO<sub>2</sub>R) gegen Wasserstoffatome (E = H) unterstützt werden. Komplexierung von Übergangsmetallionen, die eine quadratisch-planare Koordinationssphäre bevorzugen, läßt die Bildung des Metallacyclus **6** und Sandwich-Komplexes **8** erwarten, die bezüglich ihrer strukturellen und funktionellen Eigenschaften analoges Verhalten wie bereits bekannte *organo*-Kronenether aufweisen sollten.



**Abb. 12:** Bildung von {3}-*metalla*-Cryptate **2** bzw. *metalla*-Coronate **6** und *metalla*-Kronenether-Sandwichkomplexe **8** in Abhängigkeit von der Stereochemie der Liganden L.

Als bis(bidentate) Liganden sind 2,3-Dihydroxy-1,3-butadiendialkylester **43**, 1,3,4,6 Hexantetraone **44** oder cyclische Bis- $\beta$ -ketoester, wie beispielsweise 4,5-Dihydroxy-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonsäuredialkylester **45** und 2,3-Dihydroxy-4-carboalkoxy-1-naphthoesäurealkylester **46** geeignet.

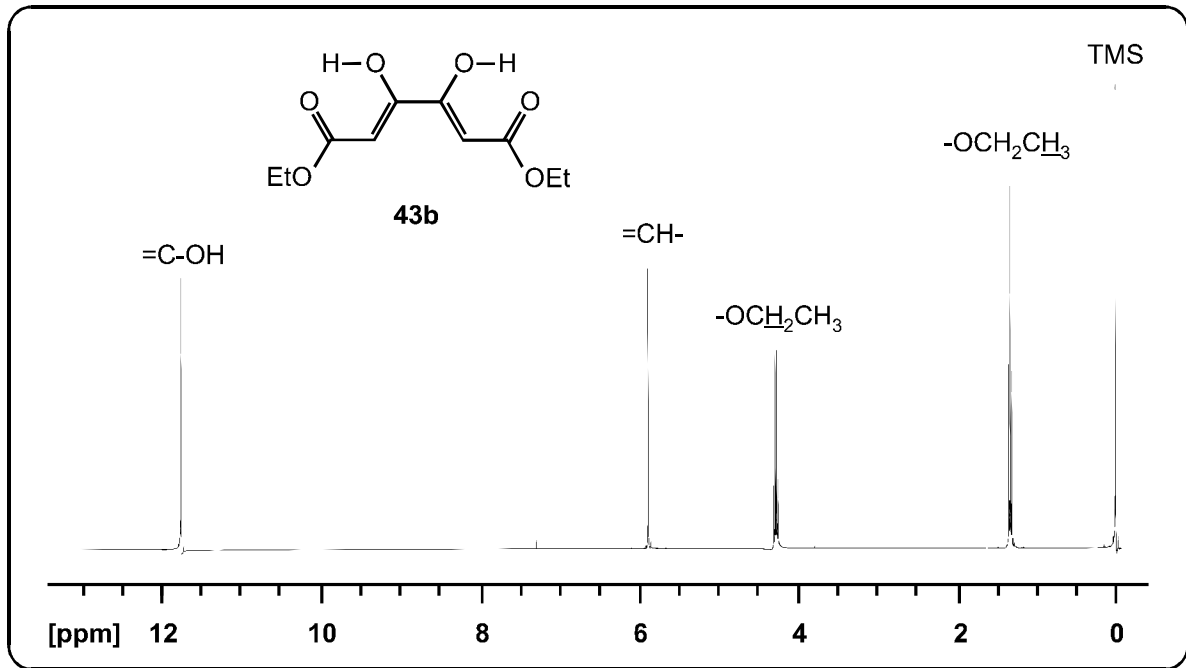


### 3.1.1.1. Synthese und Charakterisierung von 2,3-Dihydroxy-1,3-butadien- dialkylestern

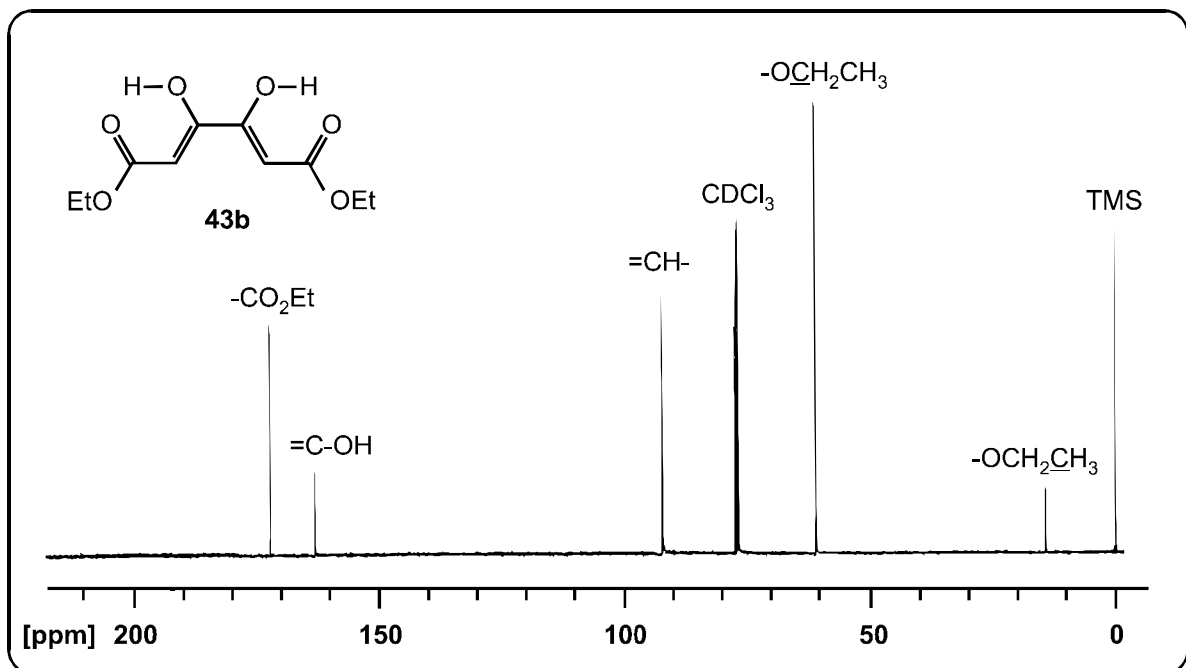
In der Literatur sind mehrere unterschiedliche Verfahren zur Synthese der doppelt zweizähligen Brückenliganden 2,3-Dihydroxy-1,3-butadien-dialkylester (Ketipinsäuredialkylester) **43** beschrieben. Bereits im Jahre 1888 berichtete WISLICENUS<sup>[109]</sup> von der Darstellung des Ketipinsäurediethylesters **43b** durch doppelte CLAISEN-Kondensation von Essigsäureethylester **47b** mit Oxalsäurediethylester **48b** unter Verwendung von elementarem Natrium als Base. Die beschriebene Synthesemethode liefert jedoch nur sehr schlechte Ausbeuten und ist so gut wie nicht reproduzierbar. Andere mehrstufige Verfahren, welche von STACHEL<sup>[110-113]</sup> entwickelt wurden, erfordern dagegen einen hohen experimentellen und apparativen Aufwand.

Nach gezielter Variation der Reaktionsbedingungen (Reaktionsdauer, Temperatur, Lösungsmittel), dem Testen verschiedener für CLAISEN-Reaktionen in Frage kommender Basen (Na, NaH, CaH<sub>2</sub>, NaOR) sowie der Suche nach einer schonenden Hydrolysemethode für die intermediär gebildeten Dialkalisalze, konnten verschiedene Ketipinsäuredialkylester **43**, in einer einstufigen Reaktion, in zufriedenstellender Ausbeute (**43a**: 29%, **43b**: 20%, **43c**: 9%) hergestellt werden. Als beste Methode hat sich die Umsetzung der Essigsäurealkylester **47** in THF mit den entsprechenden Oxalsäuredialkylestern **48**, unter Verwendung der Metallalkoholate **49** als Basen, erwiesen. Nach saurer Aufarbeitung mit





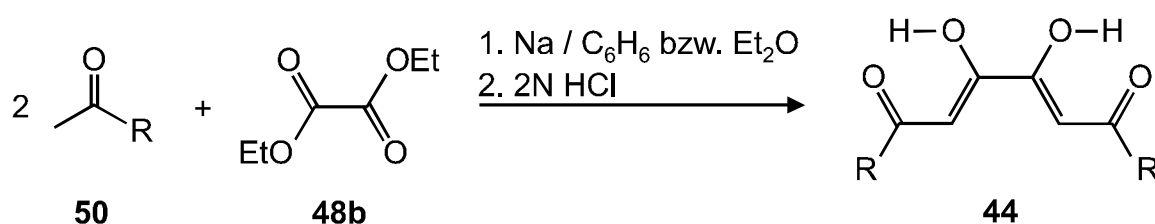
**Abb. 13:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von **43b**.



**Abb. 14:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von **43b**.

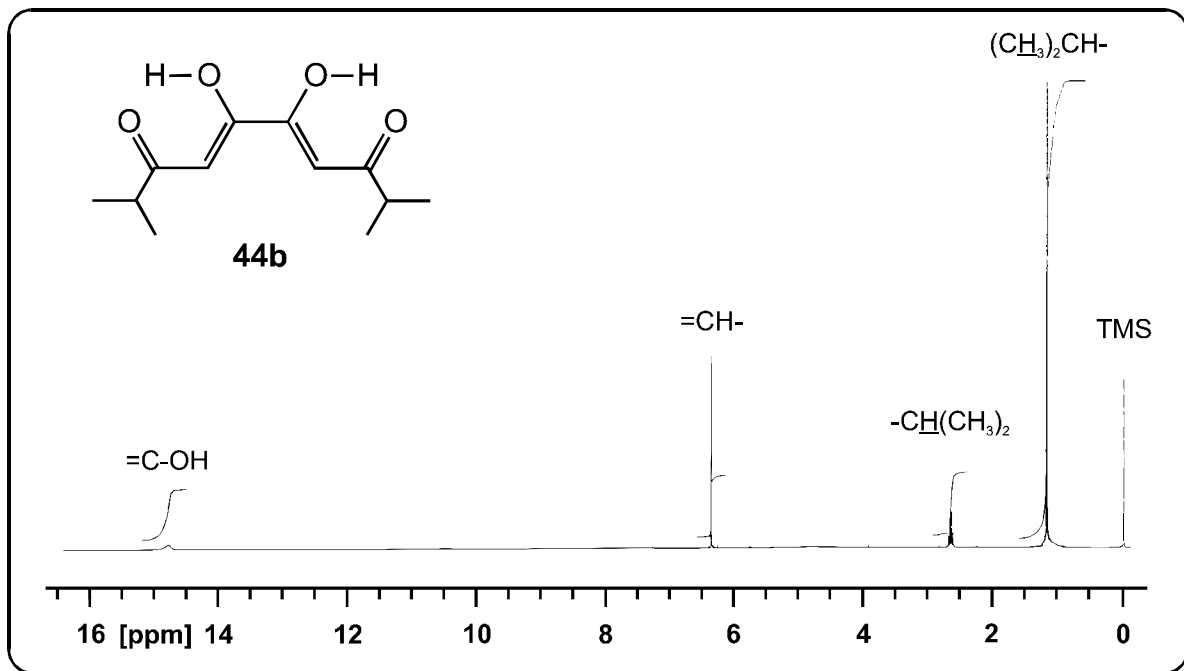
### 3.1.1.2. Synthese und Charakterisierung von 1,3,4,6-Hexantetraone

Die Tetraketone **44** erfüllen ebenfalls das Kriterium der coplanaren Ausrichtung der beiden Chelatringe, was Voraussetzung für den Aufbau planarer *metalla*-Kronenether ist. Die bis(bidentaten) Liganden **44** konnten durch CLAISEN-Esterkondensation, ausgehend von Oxalsäurediethylester **48b** und den verschiedenen Methylketonen **50** unter Verwendung von elementarem Natrium als Base, hergestellt werden.<sup>[114-116]</sup> Die Ausbeuten dieser Synthesen sind allerdings sehr unterschiedlich und liegen in Bereichen zwischen 7 und 62% für die verschiedenen Derivate.



<b>44,50</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>	<b>g</b>	<b>h</b>	<b>i</b>
R	Me	iPr	tBu						

Exemplarisch für die Vielzahl der synthetisierten Verbindungen ist in Abb. 15 das bei einer Aufnahme­frequenz von 400 MHz, in CDCl<sub>3</sub>, gemessene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des i-Propyl-Derivates **44b** dargestellt. Die Bis-1,3-dioxo-Verbindung **44b** liegt ebenfalls ausschließlich in der Bis-Enol-Form vor.



**Abb. 15:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **44b**.

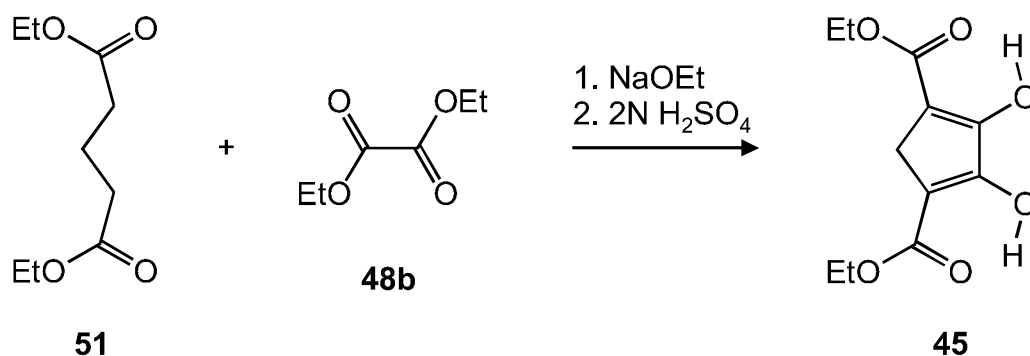
Die vier Methylgruppen der beiden *i*-Propylreste erscheinen als Dublett bei  $\delta = 1.19$  ppm, die beiden Methin-Protonen ergeben ein Septett bei  $\delta = 2.67$  ppm. Die olefinischen Protonen sind dem Singulett bei  $\delta = 6.38$  ppm zuzuordnen, während die Enol-H-Atome als breites Singulett bei  $\delta = 14.77$  ppm zu erkennen sind.

### 3.1.1.3. Darstellung cyclischer Bis- $\beta$ -ketoester

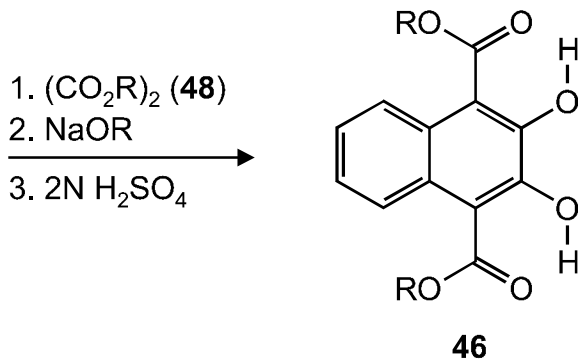
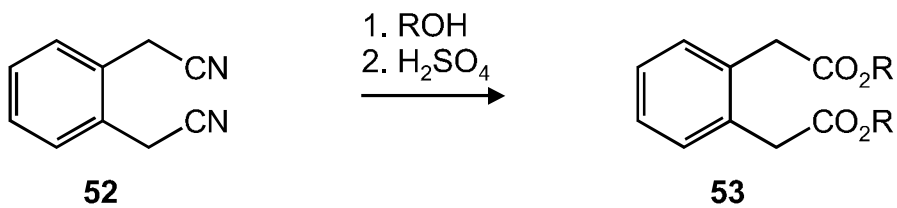
Eine effiziente Präorganisation der Ligandengeometrie läßt sich durch Cyclisierung der Bis-1,3-dioxo-Systeme über die 2- und 2'-C-Atome erreichen.



So läßt sich beispielsweise das System 4,5-Dihydroxy-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonsäurediethylester **45** ( $n = \text{CH}_2$ ) durch doppelte intramolekulare CLAISEN-Kondensation aus Glutarsäurediethylester **51** und Oxalsäurediethylester **48b**, nach Umkristallisation aus Ethanol, in Form von farblosen Nadeln isolieren.<sup>[117]</sup>



Entsprechend ist der Ligand 2,3-Dihydroxy-4-carboalkoxy-1-naphthoesäurealkylester **46** ( $n = \text{C}_6\text{H}_4$ ), ausgehend von Xylylendicyanid **52**, welches durch saure Veresterung<sup>[118]</sup> in den entsprechenden Dialkylester **53** überführt wird, durch Ringschluß mit dem korrespondierenden Dialkyloxalat **48** zugänglich. Das Ethylderivat **46b** fällt dabei in guter Ausbeute als leuchtend gelbes Pulver an.

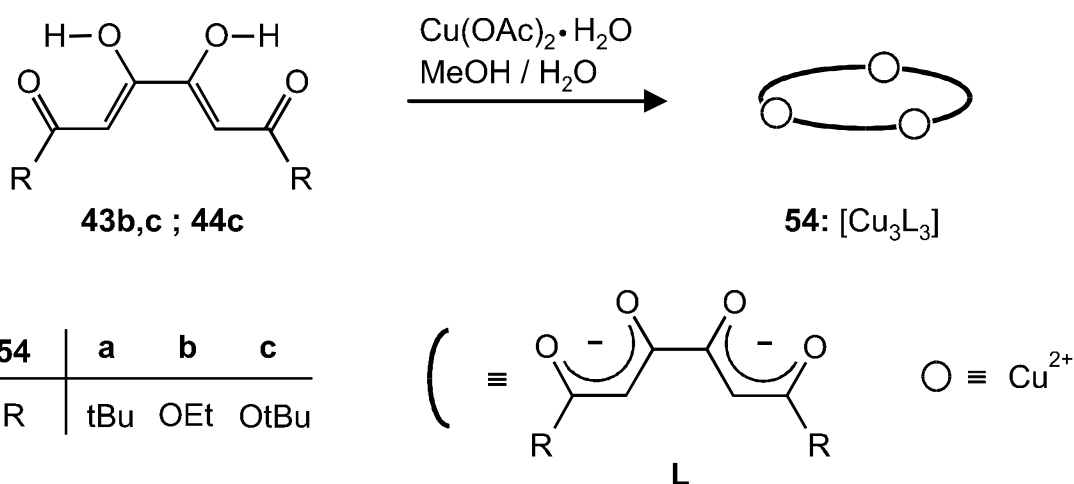


<b>46,48,53</b>	<b>a</b>	<b>b</b>
R	Me	Et

Mit allen bisher vorgestellten Ligandensystemen wurden Komplexierungsversuche zum Aufbau von *metalla*-Kronenethern unternommen. Jedoch zeigten lediglich die Komplexe mit den Ketipinsäuredialkylestern **43b** und **c** sowie mit dem Tetraketone **44c** zur Charakterisierung und Kristallisation ausreichende Löslichkeit.

### 3.1.2. Synthese von *metalla*-Coronanden

*metalla*-Kronenether sind eine Klasse von Molekülen, die durch *Spontane Selbstorganisation* aus Metallsalzen und polydentaten Liganden entstehen. Ihr Name basiert auf der strukturellen und funktionellen Ähnlichkeit mit *organo*-Kronenethern. Die Komplexierung von Cu(II)-Ionen durch die tetradentaten isostrukturellen Ligandensysteme **43b,c** und **44c** führt zu dunkelgrünen Koordinationsverbindungen. Man erhält diese schwer löslichen Komplexe **54** durch Umsetzung der Bis-1,3-dioxo-Liganden **43b,c** bzw. **44c** mit Kupfer(II)acetat-Monohydrat in Methanol und anschließender Ausfällung der Produkte durch Zugabe von Wasser.

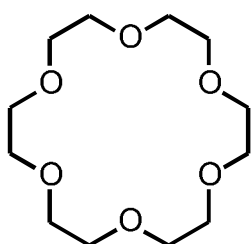


Die Mikroanalysen lieferten erste Anhaltspunkte dafür, daß sich das Verhältnis von Kupfer zu Ligand aus den erhaltenen Werten mit 1:1 oder einem Vielfachen davon errechnen läßt. Dieses Vielfache konnte durch FAB-Massenspektros-kopie<sup>[119]</sup> bestimmt werden. *Fast Atom Bombardment* ist eine Ionisierungsmethode für schwer oder nicht verdampfbare Substanzen. Grundprinzip ist der Beschuß der untersuchten Probe mit schnellen Neutralatomen (meist Argon). Dadurch werden Ionen gebildet, die durch die übliche Geräteoptik beschleunigt, fokussiert und schließlich analysiert werden. Die Probe selbst ist in eine Matrix, hier 3-Nitrobenzylalkohol, eingebettet. Beim Auftreffen der schnellen Ar-Atome auf die Probenoberfläche entstehen Molekül- oder

Fragmentationen sowohl der zu untersuchenden Substanz als auch der Matrix. Bei dem Beschuß der positiven Ionen werden üblicherweise  $[M+H]^+$ -Ionen gebildet. Häufig ist ein  $[M+Na]^+$ -Signal zu beobachten, wobei das Natrium-Ion aus der Matrix stammt.<sup>[120]</sup> Die Einsatzgebiete dieser seltenen und auch teureren Technik sind die *makromolekulare Biochemie* und die *supramolekulare Chemie*.

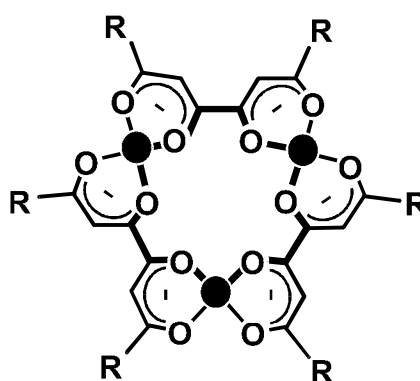
Ein dem Massenbereich von  $m/z = 200$  bis  $1200$  abdeckendes Spektrum zeigt für die Verbindung **54b** ein starkes  $[M+Na]^+$ -Signal bei  $m/z = 897.8$  Masseneinheiten, welches einer 3:3-Verbindung  $[Cu_3L_3]$  mit eingeschlossenem  $Na^+$ -Ion genau entspricht. Das eingeschlossene Natriumion stammt dabei aus der FAB-Matrix.

Der Vergleich, der durch den Bau von Molekülmodellen erhaltenen Strukturen von **54**, mit dem *organo*-Kronenether-System 18-Krone-6<sup>[14]</sup> zeigt, daß es sich bei den Systemen **54** um neutrale, trinukleare Metallacyclen der Zusammensetzung  $[Cu_3L_3]$  handeln kann. Ersetzt man dabei die drei koordinierten Kupfer(II)-Zentren durch Ethano-Brücken, so sind die vorliegenden 15-*metalla*-Krone-6-Einheiten (15-MC-6) zu dem Kronenether 18-Krone-6 (18-C-6) **24** topologisch äquivalent.



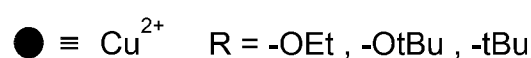
**24**

*organo*-Coronand



**54**

*metalla*-Coronand



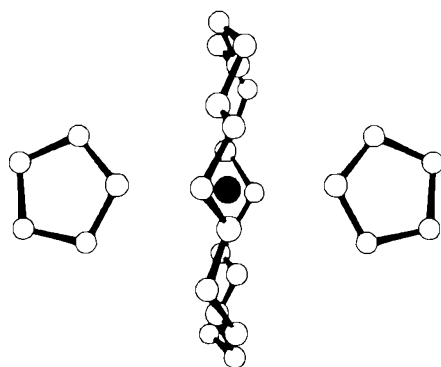
Die durchweg schlechte Löslichkeit der trinuklearen Metallacyclen **54** in allen gängigen Lösungsmitteln läßt die Vermutung zu, daß bei der Synthese der *metalla*-Kronenether **54** auch nicht unerhebliche Mengen

polymerer Chelatkomplexe gebildet werden. Aufgrund der Löslichkeitsprobleme entzogen sie sich bisher jedoch einer genauen Charakterisierung. Die eindeutige Existenz der *metalla*-Kronenether-Systeme **54** muß deshalb mittels einer röntgenographischen Kristallstrukturanalyse verifiziert werden. Im Rahmen einer Dissertation<sup>[122]</sup> werden, aufbauend auf diesen Resultaten, zur Zeit fortführende Kristallisationsversuche unternommen.

### 3.1.3. *metalla*-Coronate

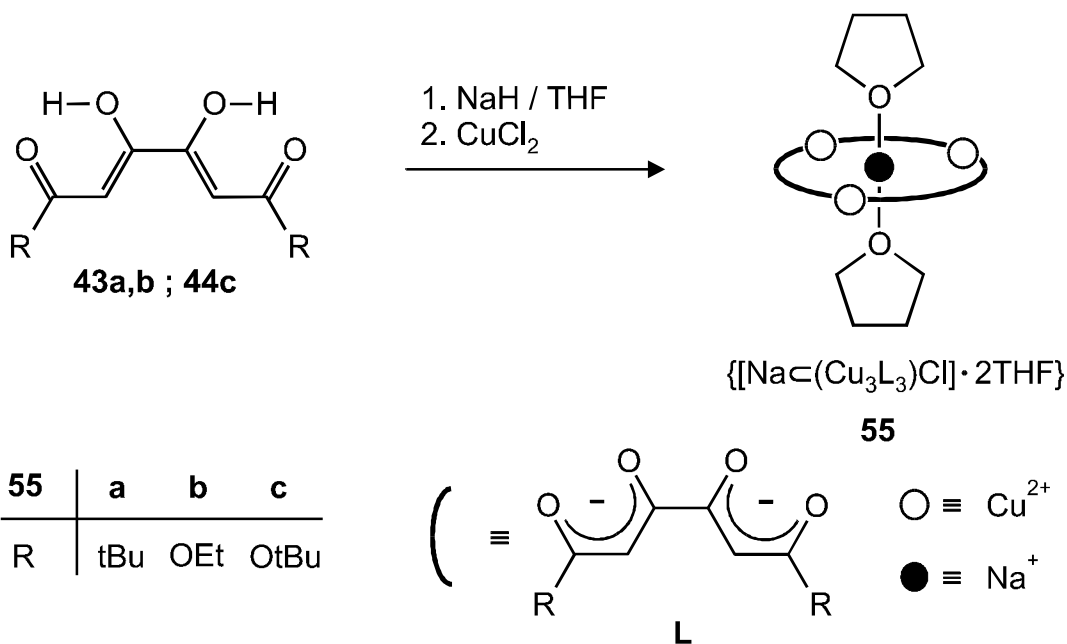
#### 3.1.3.1. Synthese und Strukturen monomerer *metalla*-Coronate

Wie aus den Untersuchungen von BOCK<sup>[72-74]</sup> und SCHMIDPETER<sup>[121]</sup> zur Komplexierung von Natrium-Ionen durch Polyether, wie beispielsweise 18-Krone-6 hervorgeht, entsteht bei Kristallisation des Na-Einschluß-Komplexes aus Tetrahydrofuran der abgebildete Solvatkomplex **32**. Das Na<sup>+</sup>-Ion ist dabei von dem Ligand 18-C-6 sechsfach solvatisiert, durch zusätzliche Koordination von zwei Lösungsmittelmolekülen THF resultiert eine hexagonal-bipyramidale O-Donor-Umgebung für den eingeschlossenen Gast.

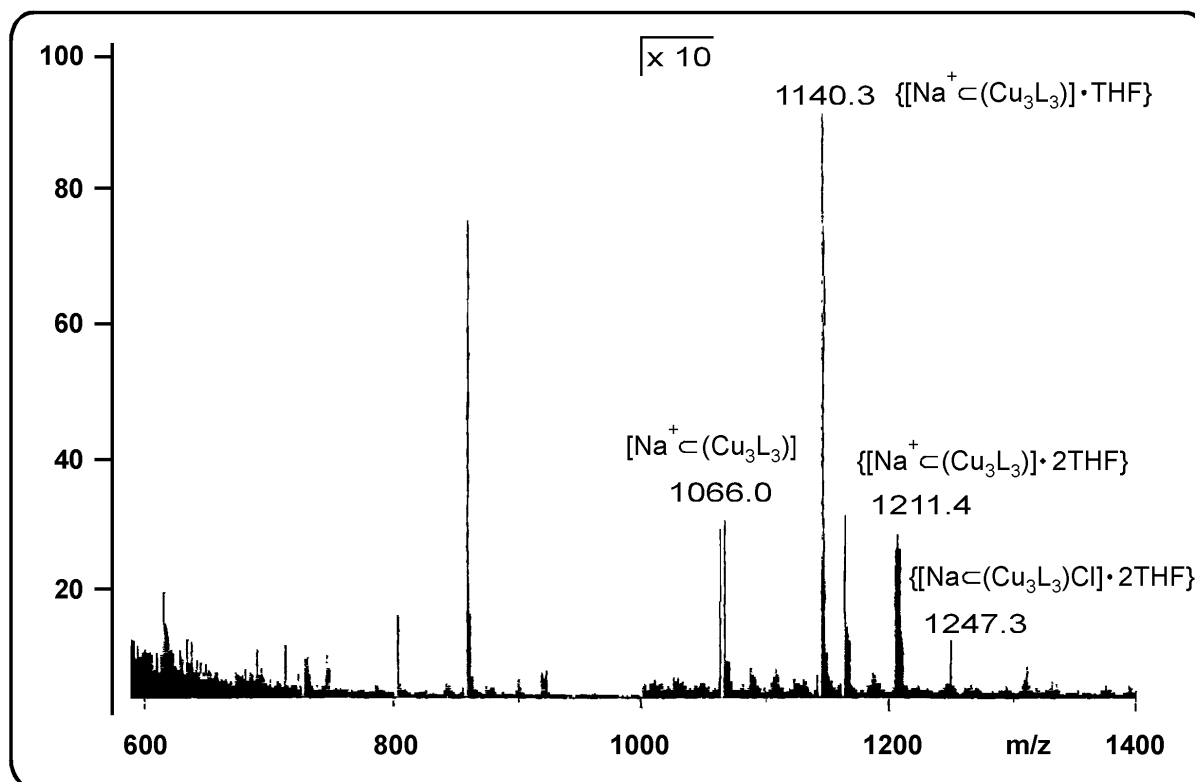


**32**

Dementsprechend ist die Bildung analoger *metalla*-Coronate möglich. Dazu werden die Liganden **43b,c** bzw. **44c** in absolutem THF gelöst und unter Rühren zu einer Suspension aus Natriumhydrid in THF getropft. Anschließend wird wasserfreies Kupfer(II)chlorid zugegeben und die Lösung solange gerührt bis alles CuCl<sub>2</sub> umgesetzt ist. Die gebildeten *metalla*-Coronate der Zusammensetzung {[Na<sub>c</sub>(Cu<sub>3</sub>L<sub>3</sub>)Cl]·2THF} **55** sind in THF sehr gut löslich und wurden durch Filtration von nicht umgesetztem Natriumhydrid sowie NaCl gereinigt. Durch Einengen des Lösungsmittels erhält man die Natrium-Einschluß-Komplexe **55** in Form von dunkelgrünen Mikrokristallen, welche jedoch für die Durchführung von Kristallstrukturanalysen ungeeignet waren.



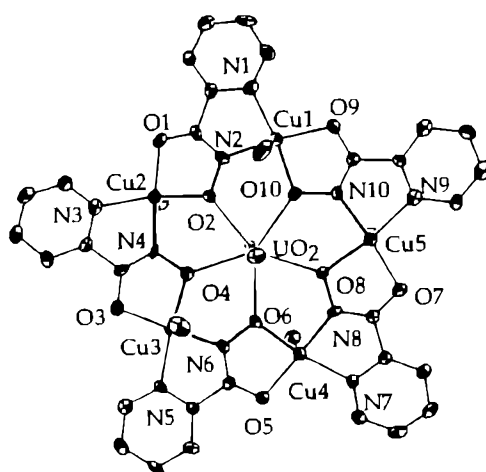
Im exemplarisch für die *metalla*-Coronate **55** abgebildeten FAB-Massenspektrum (Abb. 16) der Verbindung  $\{[\text{Na} \llcorner (\text{Cu}_3\text{L}_3)\text{Cl}] \cdot 2\text{THF}\}$  **55c** ist der Molekülpeak bei  $m/z = 1247.3$  deutlich erkennbar. Weitere hochmolekulare Fragmente bei  $m/z = 1211.4$   $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$ ,  $1140.3$   $[\text{M}^+ - \text{Cl}, -\text{THF}]$  und  $1066.0$   $[\text{M}^+ - \text{Cl}, -2\text{THF}]$  entstehen aus dem Molekülpeak durch Komplexfragmentierung. Die Interpretation der FAB-MS-Daten läßt die Vermutung zu, daß die Komplexe **55** tatsächlich in Form von monomeren *metalla*-Coronaten vorliegen, bei denen das eingelagerte Natriumion, durch zusätzliche Anlagerung von zwei Molekülen Tetrahydrofuran, eine hexagonal-bipyramidale O-Donor-Koordinationssphäre besitzt.



**Abb. 16:** Ausschnitt aus dem FAB-Massenspektrum des *metalla*-Coronates  $\{[\text{Na}(\text{Cu}_3\text{L}_3)\text{Cl}] \cdot 2\text{THF}\}$  **55c** (m-NBA-Matrix).

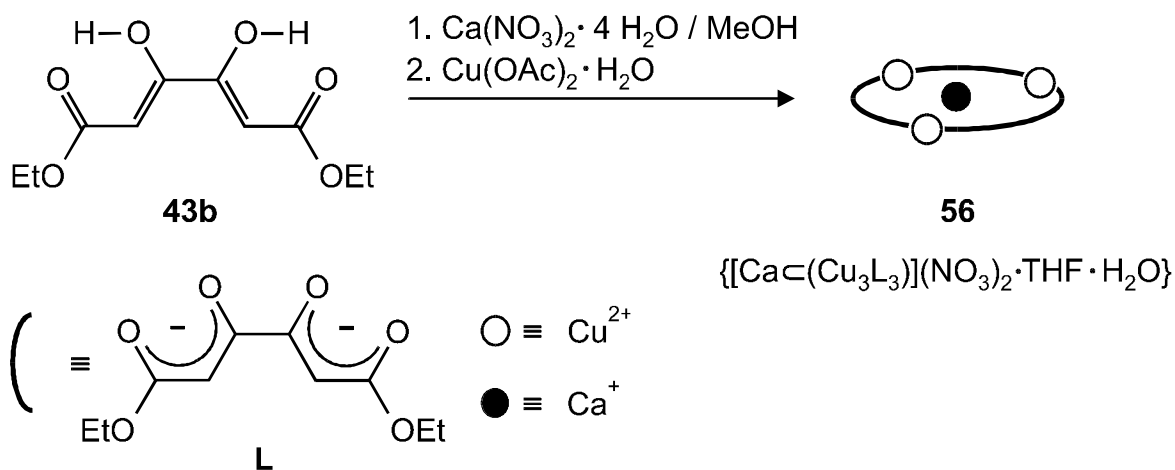
Endgültigen Aufschluß über die Struktur der *metalla*-Coronate **55** sollte eine Kristallstrukturanalyse liefern. Im Rahmen einer Dissertation<sup>[122]</sup> werden, aufbauend auf diesen Resultaten, zur Zeit fortführende Kristallisationsversuche unternommen.

PECORARO gelang als erstem die Substitution der  $(\text{CH}_2)_n$ -Brücken der *organo*-Kronenethern durch verschiedene Metallionen, wodurch er gezielt *metalla*-Kronenether und deren Einschluß-Komplexe herstellen konnte.<sup>[75,76]</sup> Kürzlich berichtete er von der Synthese eines planaren 15-*metalla*-Krone-5-Systems **35a**, welches in der Lage ist selektiv Uranylionen zu binden.<sup>[92]</sup> Dabei weist das gebildete *metalla*-Coronat **35a** der Zusammensetzung  $\{[\text{UO}_2(\text{Cu}_5\text{L}_5)](\text{NO}_3)_2\}$  (L = Dianion der Picolinhydroxamsäure) topologisch das gleiche Strukturmotiv wie der *organo*-Kronenether 15-Krone-5 auf. Austausch von Uranylnitrat gegen Calciumnitrat bei der Synthese liefert einen zu **35a** analogen *metalla*-Kronenether-Komplex **35b** mit eingeschlossenem Calcium.

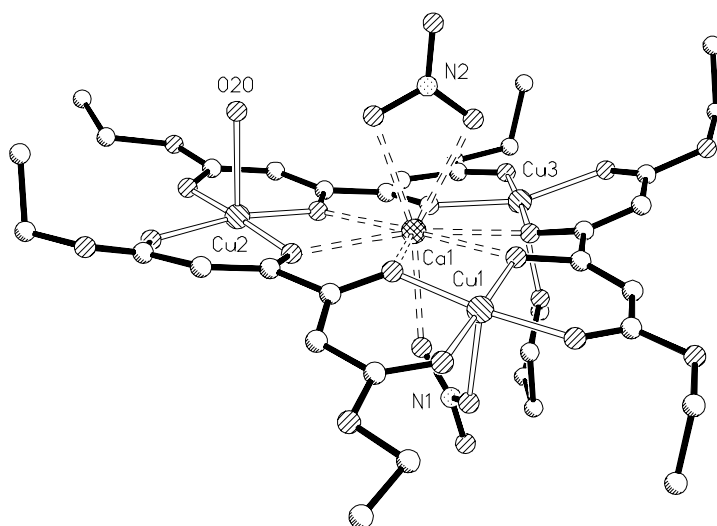


35a

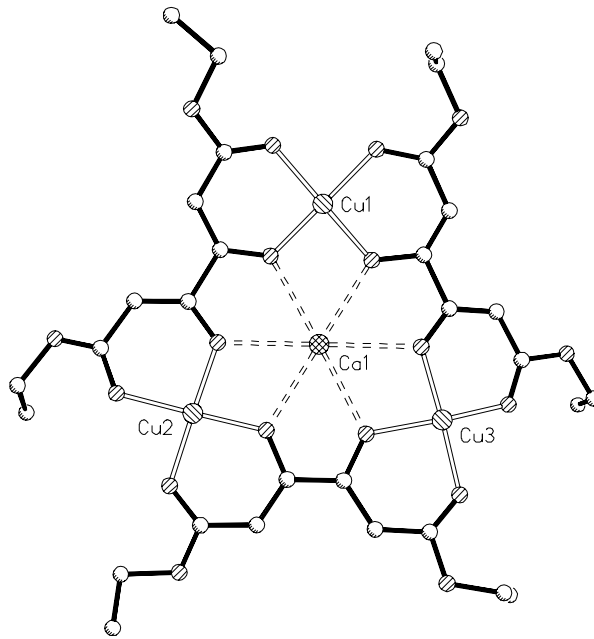
Analog zu PECORAROS Calcium-Einschluß-Komplex **35b** liefert die Umsetzung von Ketipinsäurediethylester **43b** mit Kupfer(II)acetat-Monohydrat in Gegenwart von Calciumnitrat-Tetrahydrat nach Kristallisation aus Tetrahydrofuran/Diethylether grüne Mikrokristalle. Der Elementaranalyse und den FAB-MS-Daten zufolge handelt es sich dabei um ein *metalla*-Coronat der Zusammensetzung  $\{[\text{Ca} \llcorner (\text{Cu}_3\text{L}_3)](\text{NO}_3)_2\}$  **56**.<sup>[123]</sup> Ein FAB-Massenspektrum von **56** in *m*-Nitrobenzylalkohol zeigt den Basispeak des intakten Komplexions bei  $m/z = 977$   $\{[\text{Ca} \llcorner (\text{Cu}_3\text{L}_3)\text{NO}_3]^+\}$ .



Zur widerspruchsfreien Charakterisierung von **56** wurde eine Kristallstrukturanalyse<sup>[124]</sup> angefertigt. Demnach ist  $\{[\text{Ca} \subset (\text{Cu}_3\text{L}_3)](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{THF} \cdot \text{H}_2\text{O}\}$  **56** aus einem neutralen trinuklearen Metallacyclus aufgebaut. Ersetzt man die drei koordinierten Kupfer(II)-Zentren durch Ethano-Brücken, so ist das vorliegende 15-*metalla*-Krone-6-System (15-MC-6) zu dem *organo*-Kronenether 18-C-6 topologisch äquivalent. Die Verknüpfung der Kupferatome erfolgt entlang der Dreiecksseiten durch bis(bidentate) Ketipinsäurediethylester-Dianionen L (Abb. 17). Jedes Kupfer(II)-Ion ist dadurch primär quadratisch-planar an vier Sauerstoffatome gebunden. Zusätzliche Koordination von Wasser, Tetrahydrofuran bzw. Nitrat führt zu einer quadratisch-pyramidalen Umgebung jedes Kupfer(II)-Zentrums durch O-Donoren. Die Bindung von Solvensmolekülen an die Kupfer-Ionen führt dabei zu einer leichten Abweichung von der Planarität des 15-MC-6-Systems, denn diese fünften Liganden führen jeweils zu einer quadratisch-pyramidalen Verzerrung der Koordinationssphäre der Kupfer-Atome und damit insgesamt zu einer Verbiegung des *metalla*-Coronanden 15-MC-6 ist ein Calcium-Ion eingeschlossen, dessen Ladung durch zwei axial koordinierende Nitrat-Ionen kompensiert wird (Abb. 17).



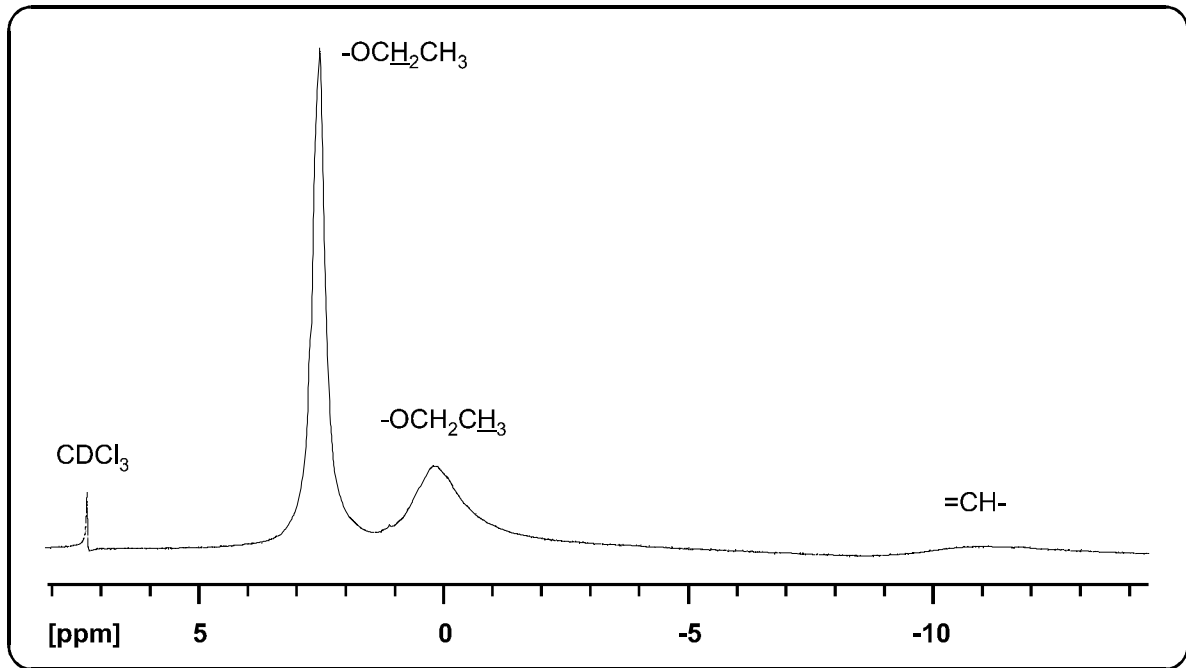
**Abb. 17:** Seitenansicht der Struktur von  $\{[\text{Ca} \subset (\text{Cu}_3\text{L}_3)](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{THF} \cdot \text{H}_2\text{O}\}$  **56**.



**Abb. 18:** Aufsicht der Struktur des Komplexkations  $\{[\text{CaC}(\text{Cu}_3\text{L}_3)]^+\}$  von **56** (ohne Gegenionen und koordinierende Solvensmoleküle).

Das komplexierte Calcium-Ion ist äquatorial von sechs Sauerstoff-Ringzentren umgeben und axial an zwei  $\text{NO}_3^-$ -Ionen koordiniert. Die äquatorialen Na-O-Kontakte sind mit Abständen zwischen 250 und 256 pm ähnlich lang, die beiden axialen Na-O-Abstände unterscheiden sich dagegen mit Werten von 234 und 252 pm deutlich voneinander (Abb. 18). Der Vergleich mit dem von Bock<sup>[74]</sup> beschriebenen topologisch äquivalenten *organo*-Coronates  $\{[\text{Na}_{16}\text{C}_6]\cdot 2\text{THF}\}$  **32** zeigt, daß die axialen und äquatorialen Abstände  $d_{\text{Na-O}}$  (236-282 pm) mit denen des *metalla*-Coronates **56** gut übereinstimmen.

Bei einer Aufnahme­frequenz von 400 MHz, im Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ , sind im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *metalla*-Coronates **56** (Abb. 19) lediglich drei breite Signale zu erkennen. Die starke paramagnetische Verschiebung und die Form der Protonensignale ist auf den Paramagnetismus der Kupfer(II)-Zentren zurückzuführen. Die Signale bei  $\delta = 0.20$  und  $2.51$  ppm sind den aliphatischen Protonen des Ethylester-Restes zuzuordnen. Das extrem verbreiterte Signal bei  $\delta = -10.09$  ppm entspricht den olefinischen H-Atomen der Chelatringe des Ligandensystems. Bemerkenswert ist dabei die Hochfeld-Verschiebung dieses Peaks um  $\Delta\delta = 15.95$  ppm im Vergleich zu dem entsprechenden Signal des unkomplexierten Liganden **43b**. Dieser große Wert läßt sich durch das hohe Abschirmfeld für die Chelat-H-Atome erklären, das durch die d-Elektronen der Kupfer-Zentren ( $\text{Cu}^{2+}: d^9$ ) erzeugt wird.<sup>[125]</sup>

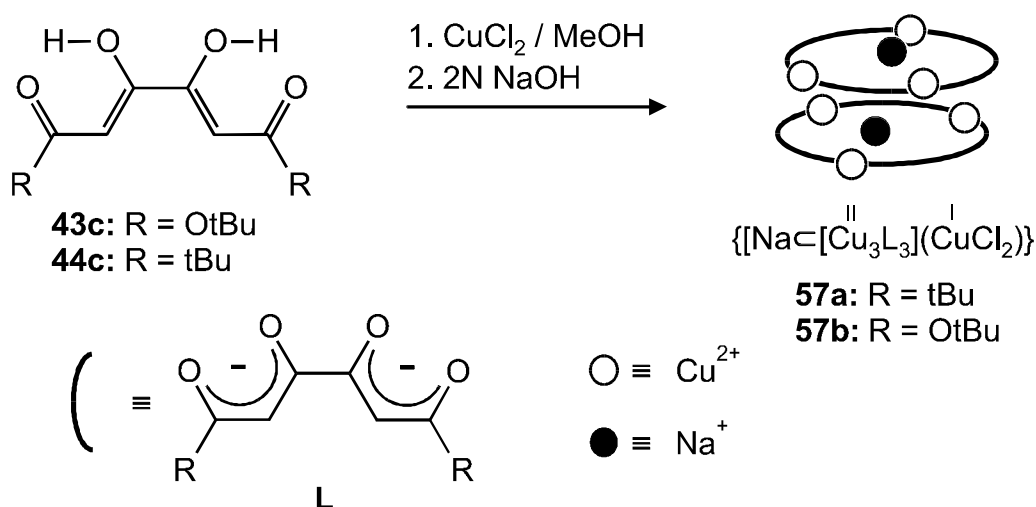


**Abb. 19:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des paramagnetischen *metalla*-Coronates **56**.

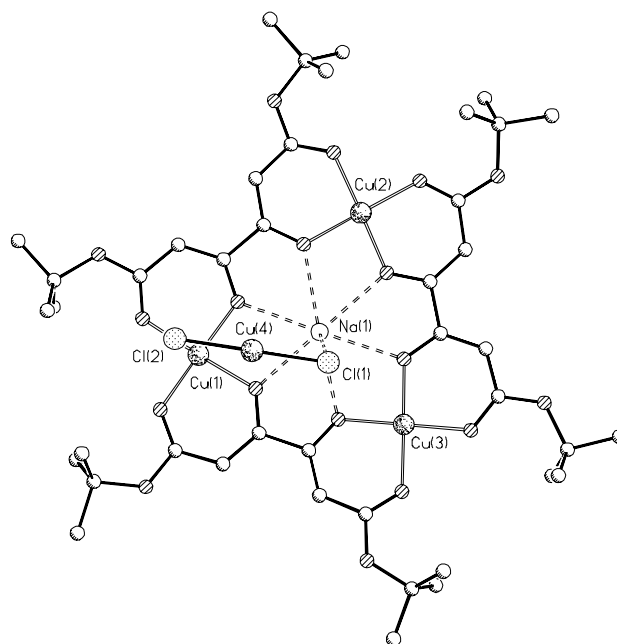
### 3.1.3.2. Synthese und Strukturen dimerer und trimerer *metalla*-Coronate

Während der Einschluß von Calcium durch das 15-gliedrige Ringsystem  $[Cu_3L_3]$  zu dem monomeren *metalla*-Coronat **56** führt, kommt es bei der Komplexbildung von Natrium zur Bildung dimerer und trimerer Aggregate.

Die Umsetzung des Ketipinsäuredi-*tert*-butylesters **43c** oder des Tetraketons **44c** in Methanol mit Kupfer(II)chlorid-Dihydrat und Deprotonierung der Liganden mit 2N Natronlauge führt in einer Eintopfreaktion, nach Kristallisation aus Chloroform/Diethylether, zu grünen Mikrokristallen **57**. Die Mikroanalysen und FAB-Massenspektren von **57** lieferten erste Anhaltspunkte dafür, daß es sich bei diesen Produkten um trinukleare *metalla*-Kronenether mit eingeschlossenem Natriumion der allgemeinen Zusammensetzung  $[NaC(Cu_3L_3)X]$  (X = Gegenion) handelt. So zeigt beispielsweise ein den Massenbereich  $m/z = 300$  bis  $3000$  abdeckendes FAB-Massenspektrum<sup>[119]</sup> für den Komplex **57b** ein starkes  $M^+$ -Signal bei  $m/z = 1065.9$ , welches der Komplexbildung  $[NaC(Cu_3L_3)]^+$  genau entspricht. Außerdem ist im Spektrum die sukzessive Abspaltung von sechs *tert*-Butyl-Gruppen deutlich zu erkennen.

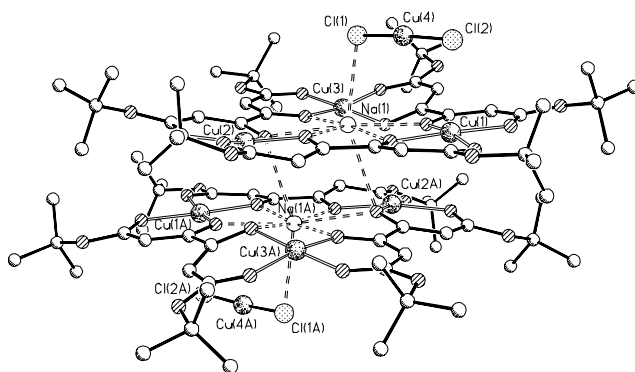


Das Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse<sup>[126]</sup> zeigt jedoch, daß das *metalla*Coronat **57b** als Dimer zweier  $[\text{Na}\langle(\text{Cu}_3\text{L}_3)\text{X}]$ -Bausteine vorliegt, wobei das Monomer aus einem  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]$ -*metalla*-Kronenether besteht, in dessen Zentrum ein an alle Sauerstoff-Ringzentren  $\eta^6$ -koordinierendes Natriumion sitzt. Gegenion des  $[\text{Na}\langle(\text{Cu}_3\text{L}_3)]^+$ -Kations (Abb. 20) ist ein  $[\text{CuCl}_2]^-$ -Ion, welches vermutlich durch Reduktion von  $\text{CuCl}_2$  durch das Lösungsmittel Methanol in Spuren gebildet wird. Das Gegenion koordiniert dabei über ein Cl-Atom (Cl1) an das eingeschlossene Natriumion (Na1).



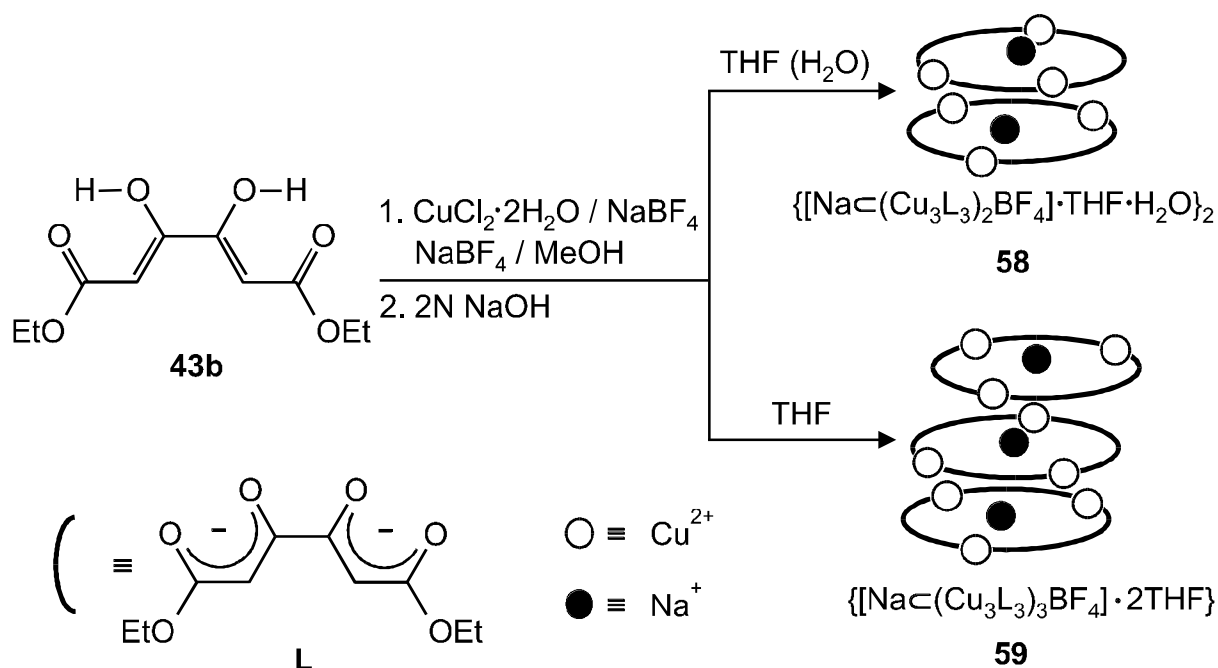
**Abb. 20:** Aufsicht der Struktur der monomeren Einheit des dimeren *metalla*-Coronats **57b**.

Die von den  $\text{Na}^+$ -Ionen angestrebte achtfache Donor-Solvatisierung führt zur Dimerisierung. Dabei erfolgt die Verknüpfung der Monomere zum Dimer  $\{[\text{Na}\langle(\text{Cu}_3\text{L}_3)](\text{CuCl}_2)\}_2$  **57b** durch Koordination der zwei Natrium-Ionen mit je einem Ringsauerstoffatom des benachbarten *metalla*-Coronats, wodurch eine geringfügige Versetzung der monomeren Einheiten resultiert (Abb. 21).



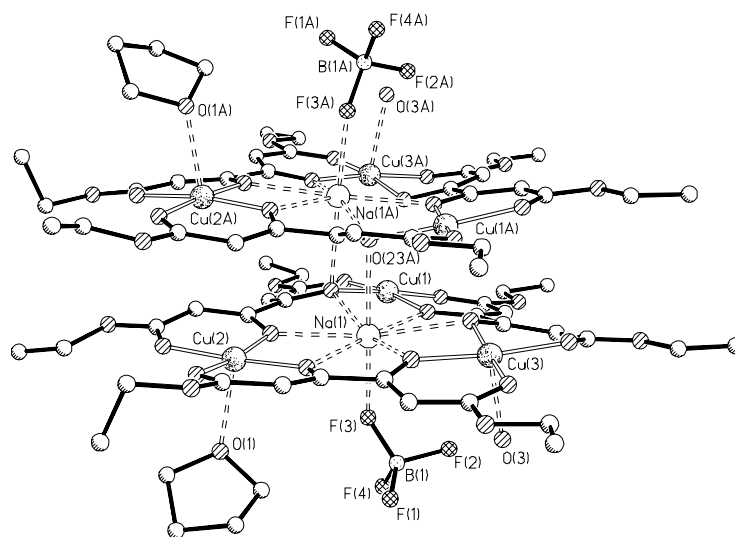
**Abb. 21:** Seitenansicht des Dimers **57b**  $\{[\text{Na}(\text{Cu}_3\text{L}_3)](\text{CuCl}_2)\}_2$ .

Da die Entstehung des Gegenions  $[\text{CuCl}_2]^-$  nicht eindeutig erklärt werden kann, wurde dem System bei der Synthese ein anderes Gegenion ( $\text{BF}_4^-$ ) im Überschuß angeboten. Dazu wird der Ligand **43b** zusammen mit Kupfer(II)chlorid-Dihydrat in einer 0.1 M methanolischen Lösung von  $\text{NaBF}_4$  gelöst und mit 2N Natronlauge deprotoniert. Den FAB-MS-Daten<sup>[119]</sup> entsprechend handelt es sich bei der dunkelgrünen Verbindung um ein monomeres *metalla*-Coronat der Zusammensetzung  $[\text{Na}(\text{Cu}_3\text{L}_3)]^+$ . Bei der Kristallisation des Rohproduktes aus wasserhaltigem bzw. wasserfreiem Tetrahydrofuran bilden sich die zwei verschiedenen oligomeren *metalla*-Coronate **58** und **59**.



Aus den Kristallstrukturen<sup>[126]</sup> geht hervor, daß die beiden *supramolekularen* Systeme **58** und **59** in Form von dimeren bzw. trimeren *metalla*-Coronaten vorliegen.<sup>[127]</sup>

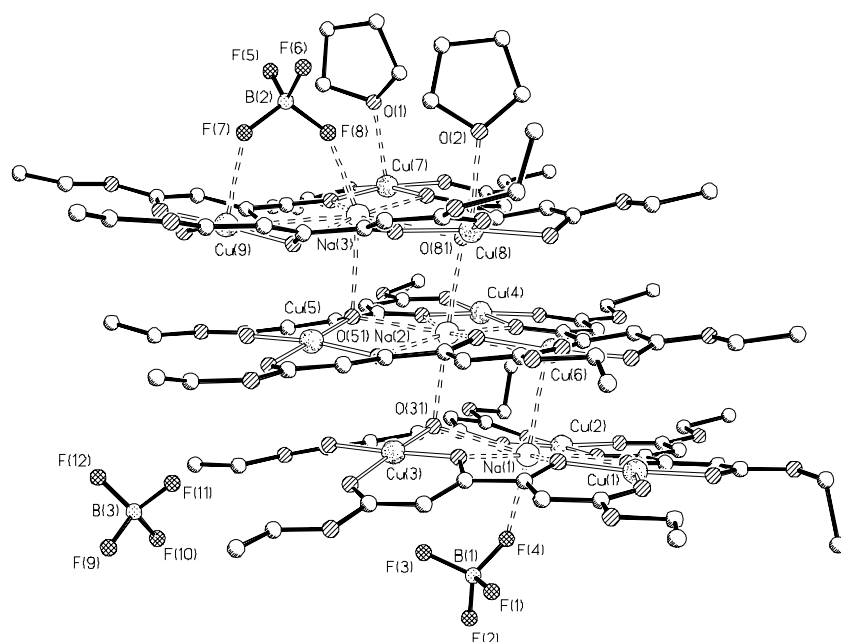
Das Dimer **58** der Zusammensetzung  $\{[\text{Na}(\text{Cu}_3\text{L}_3)\text{BF}_4]\cdot\text{THF}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_2$  ist isostrukturell zum *metalla*-Coronat **57**. Als Gegenionen dienen jedoch anstelle zweier  $[\text{CuCl}_2]^-$ - zwei  $\text{BF}_4^-$ -Ionen, die an die beiden eingeschlossenen Natrium-Ionen koordinieren. Außerdem sind an die Cu(II)-Zentren Cu(2) und Cu(2A) jeweils ein Molekül Tetrahydrofuran O(1), O(1A) und an die Cu-Atome Cu(3) und Cu(3A) zwei Wassermoleküle O(3), O(3A) gebunden, was zu einer tetragonal-pyramidalen Koordinationssphäre für diese Metallzentren führt (Abb. 22).



**Abb. 22:** Seitenansicht des Dimers **58**  $\{[\text{Na}(\text{Cu}_3\text{L}_3)\text{BF}_4]\cdot\text{THF}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_2$ .

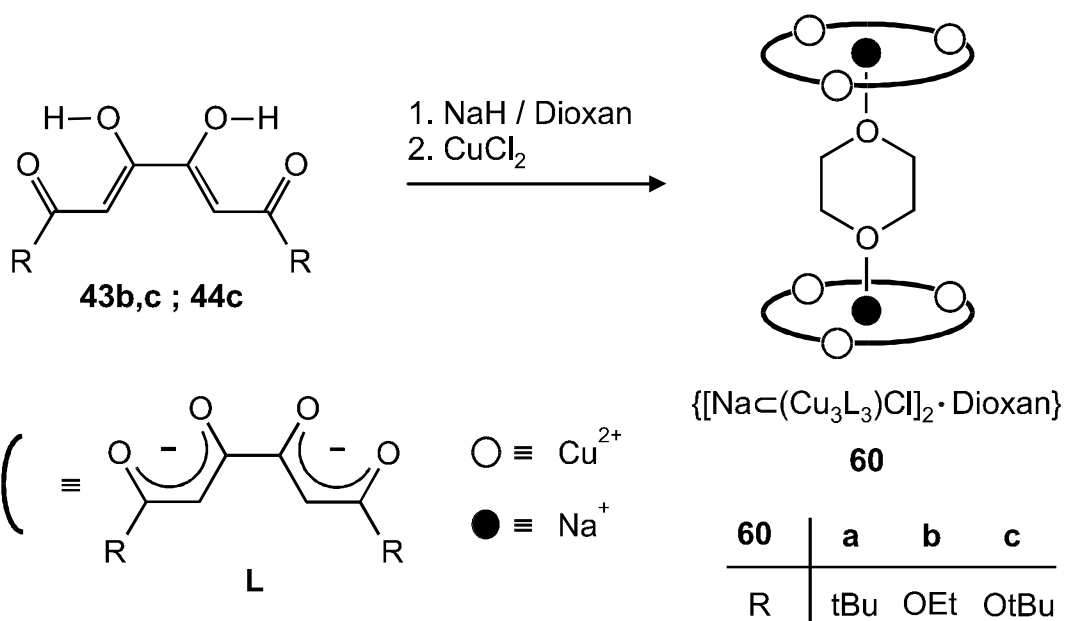
Kristallisiert man dagegen das erhaltene Rohprodukt aus wasserfreiem Tetrahydrofuran und fertigt von den erhaltenen dunkelgrünen Einkristallen eine Kristallstrukturanalyse<sup>[126]</sup> an, so erhält man das trimere *metalla*-Coronat **59** der Zusammensetzung  $\{[\text{Na}(\text{Cu}_3\text{L}_3)\text{BF}_4]_3\cdot 2\text{THF}\}$ .<sup>[127]</sup> Das Trimer **59** ist aus drei  $[\text{Na}(\text{Cu}_3\text{L}_3)]^+$ -Bausteinen aufgebaut. Dabei erfolgt die Stapelung der monomeren Einheiten durch Koordination der eingeschlossenen Natriumionen Na(1-3) mit den Ringsauerstoffatomen

O(11), O(31), O(51) und O(81). Gegenionen der monomeren kationischen  $[\text{Na}(\text{Cu}_3\text{L}_3)]^+$ -Einheiten sind drei  $\text{BF}_4^-$ -Ionen, wobei die Anionen  $\text{B}(1)\text{F}_4^-$  und  $\text{B}(2)\text{F}_4^-$  über die Fluoratome an die Natriumionen der terminalen *metalla*-Coronate koordinieren. Das dritte  $\text{B}(1)\text{F}_4^-$ -Ion ist in der Peripherie der mittleren Schicht lokalisiert. Zusätzlich sind an den Kupferzentren Cu(7) und Cu(8) noch zwei Solvensmoleküle Tetrahydrofuran gebunden (Abb. 23).

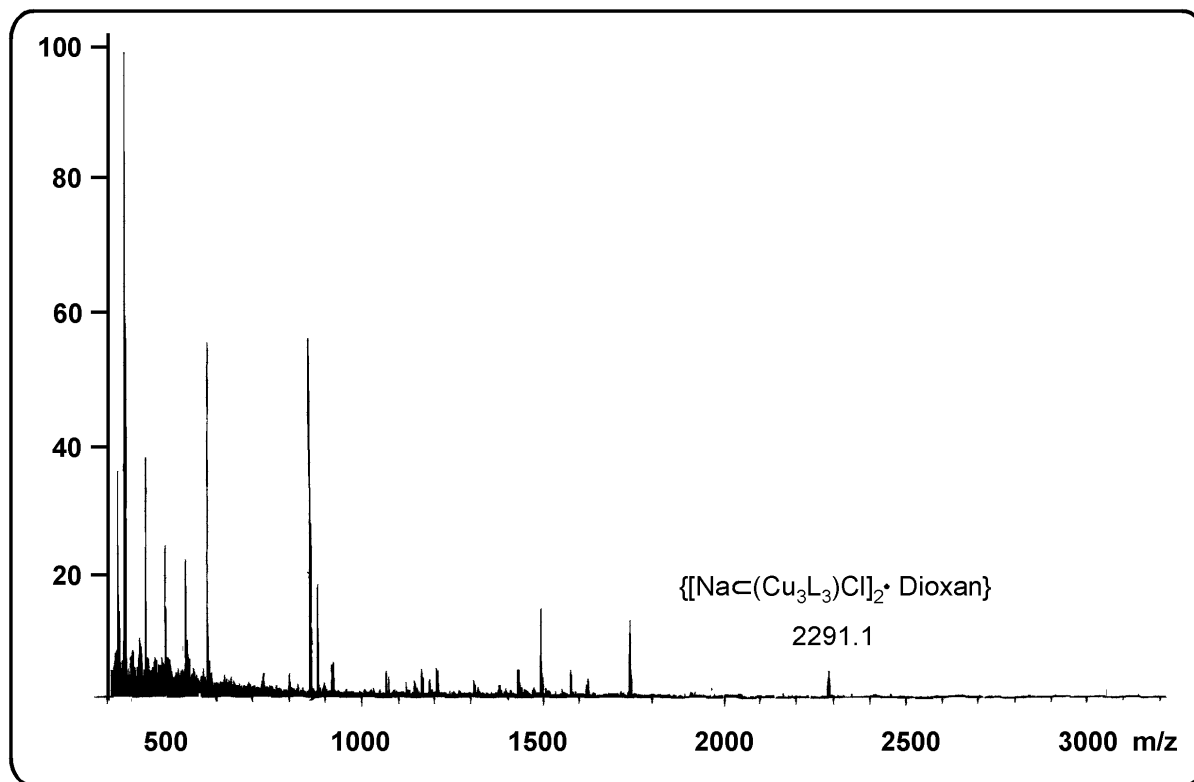


**Abb. 23:** Seitenansicht des Trimers **59**  $\{[\text{Na}(\text{Cu}_3\text{L}_3)\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{THF}\}$ .

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung oligomerer *metalla*-Kronenether ist die Stapelung der monomeren  $[\text{Na}(\text{Cu}_3\text{L}_3)]^+$ -Einheiten durch potentiell difunktionelle Sauerstoff-Donoverbindungen wie beispielsweise Dioxan. Die Verknüpfung der monomeren Schichten erfolgt dabei über die eingeschlossenen Natrium-Ionen. Die Darstellung der mit Dioxan-Spacern verbrückten *metalla*-Coronate **60** erfolgt analog der Synthese der monomeren THF-Solvatkomplexe **55**, durch Deprotonierung der Liganden **43b,c** bzw. **44c** mittels Natriumhydrid in Dioxan. Zugabe von wasserfreiem  $\text{CuCl}_2$ , Filtration und Einengen des Lösungsmittels liefert die Produkte in Form von grünen Mikrokristallen.



Die gute Löslichkeit der Komplexe in organischen Lösungsmitteln lässt auf das Vorliegen dimerer *metalla*-Coronate schließen. Polymere Stapelverbindungen sollten eine wesentlich schlechtere Löslichkeit zeigen. Genauere Aussagen über den Aufbau der Systeme **60** liefert dagegen die FAB-Massenspektroskopie. Das abgebildete FAB-Massenspektrum<sup>[119]</sup> (Abb. 24) der Verbindung **60c** zeigt ein starkes  $[\text{M}^+]$ -Signal bei  $m/z = 2291.6$  Masseneinheiten, welches einem Dioxan-verbrückten dimeren *metalla*-Coronat der Zusammensetzung  $\{[\text{Na} \leftarrow (\text{Cu}_3\text{L}_3)\text{Cl}]_2 \cdot \text{Dioxan}\}$  genau entspricht.



**Abb. 24:** FAB-Massenspektrum des Dioxan-verbrückten dimeren *metallo*-Coronates **60** {[Na<math>\leftarrow</math>(Cu<math>\_3</math>L<math>\_3</math>)Cl]<math>\_2</math>·Dioxan}.

Es war bisher nicht möglich, von einem Vertreter dieses Systems, Einkristalle für die Durchführung einer Kristallstrukturanalyse zu züchten. Weitere Untersuchungen, aufbauend auf diesen Resultaten, werden jedoch im Rahmen einer Dissertation<sup>[122]</sup> unternommen.

### 3.1.4. *metalla*-Kronenether-Sandwichkomplexe

#### 3.1.4.1. Synthese und Strukturen von *metalla*-Kronenether-Sandwich-komplexen

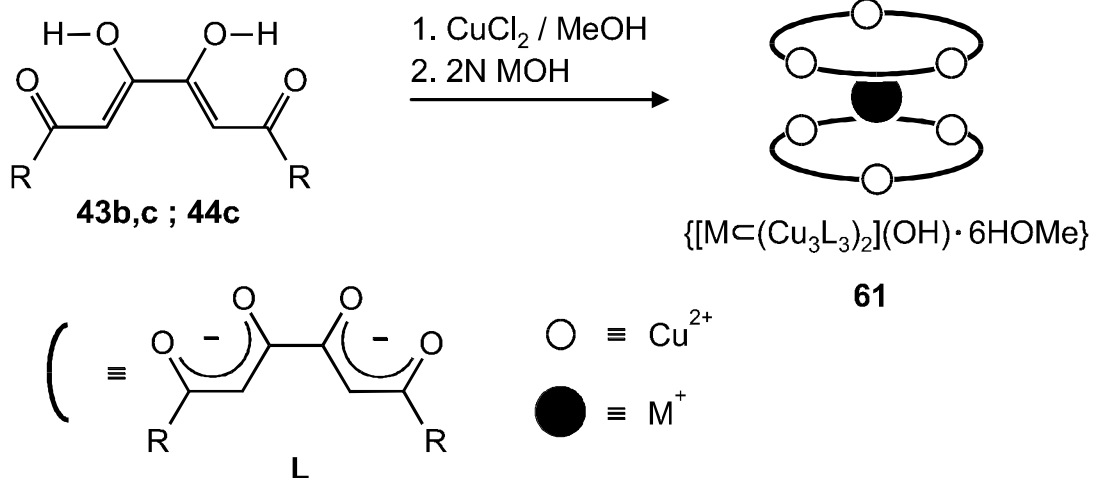
Kronenether und makrobi- bzw. makrotricyclische Cryptanden komplexieren selektiv Alkali-Ionen.<sup>[1-3]</sup> Diese Entdeckung hat zum Aufbau neuartiger *supramolekularer* Architekturen<sup>[128-131]</sup> geführt, die in der Lage sind sowohl neutrale als auch kationische oder anionische Substrate, unter Ausbildung definierter Wirt-Gast-Verbindungen, zu erkennen. Wendet man die bei den *organo*-Kronenethern gewonnenen Erkenntnisse auf die Chemie der *metalla*-Kronenether (MC) an, so läßt die Komplexierung verschieden großer Kationen durch *metalla*-Kronenether die Entstehung von *metalla*-Coronaten unterschiedlicher Struktur erwarten. Da sich die Ionenradien der Alkali- und Erdalkalitionen (Tab. 1) signifikant unterscheiden, der Durchmesser der beschriebenen *metalla*-Kronenether-Systeme [Cu<sub>3</sub>L<sub>3</sub>] **54** im wesentlichen unverändert bleibt und der Einschluß kleiner Kationen wie Na<sup>+</sup> oder Ca<sup>2+</sup> *metalla*-Coronate mit 1:1-Stöchiometrie ergibt, sollten beim Einbau größerer Ionen *metalla*-Kronenether-Sandwichkomplexe (MC : M<sup>+</sup> = 2:1) entstehen.

Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
102 pm	100 pm	138 pm	152 pm	167 pm

**Tab. 1:** Durchmesser verschiedener Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen [132].

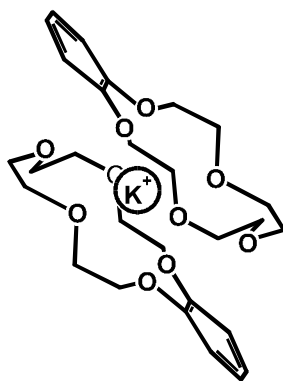
Um diese Hypothese zu stützen, haben wir die Ketipinsäurediester **43b,c** bzw. das Tetraketon **44c** in Methanol mit Kupfer(II)chlorid-Lösung und Ammoniakwasser bzw. Alkalilauge oder Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung umgesetzt. Die Produkte **61** werden durch Zugabe von Wasser ausgefällt und die erhaltenen

dunkelgrünen Rohprodukte aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisiert.



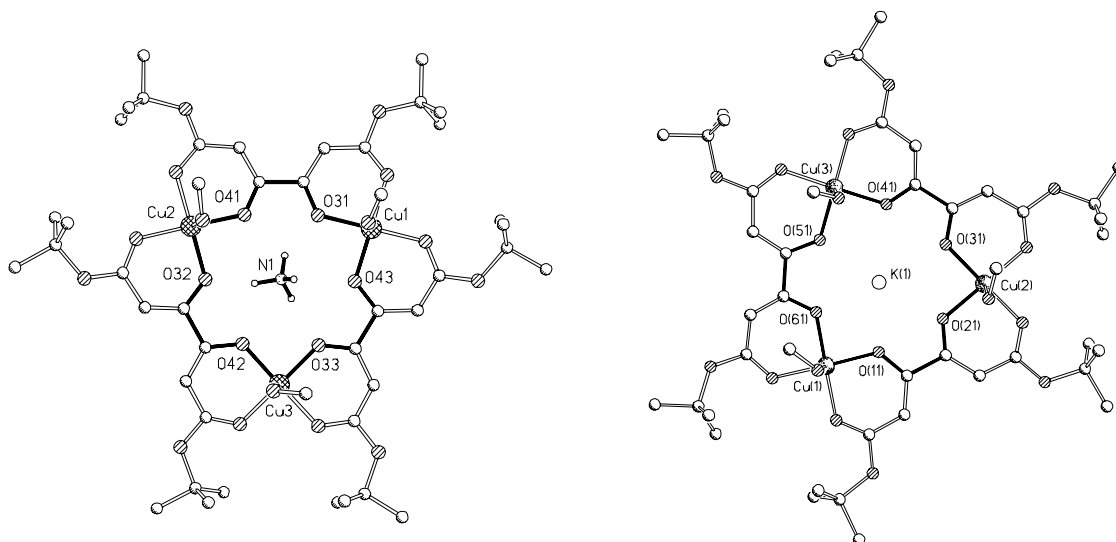
<b>61</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>	<b>g</b>
R	tBu	OEt	OtBu	OEt	OtBu	OtBu	OtBu
M	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>

Nach den Mikroanalysen und den FAB-MS-Daten handelt es sich bei den Produkten **61** um durch *Selbstorganisation* entstandene Kupfer-Chelatkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $\{[M\subset(Cu_3L_3)_2](OH) \cdot 6HOMe\}$ . In den FAB-Massenspektren<sup>[119]</sup> der Komplexe **61** gelingt jeweils nur die Registrierung des solvatreien Kations  $[M\subset(Cu_3L_3)_2]^+$  ( $M = NH_4^+, NMe_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ ). Diese Wirt-Gast-Verbindungen sind topologisch äquivalent zu *organo*-Kronenether-Sandwichkomplexen, wie beispielsweise das von TRUTER<sup>[10]</sup> beschriebene System  $\{K\subset(\text{Benzo}[15]\text{kronen-5})_2\}$  **7**.



7

Zur widerspruchsfreien Charakterisierung der Molekülstruktur der gebildeten *metalla*-Coronate wurde, exemplarisch für diese Stoffklasse, von den Komplexen **61c**  $\{[\text{NH}_4\text{C}(\text{Cu}_3\text{L}_3)_2](\text{OH})\cdot 6\text{HOME}\}$  und **61e**  $\{[\text{K}(\text{Cu}_3\text{L}_3)_2](\text{OMe})\cdot 7\text{HOME}\}$  Kristallstrukturanalysen<sup>[124,126]</sup> angefertigt. Demnach liegen **61c** und **61e** als *metalla*-Kronenether-Sandwichkomplexe<sup>[123,133]</sup> vor. Die Kationen von **61c,e** bestehen jeweils aus zwei identischen, neutralen 15-gliedrigen Tri-*metalla*-krone-6-Bausteinen, die um 60° gegeneinander verdreht sind. In Abb. 25 sind die  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]$ -Einheiten mit eingeschlossenem Kation der Systeme **61c,e** dargestellt, wobei die 15-MC-6-Ringsysteme hervorgehoben sind.

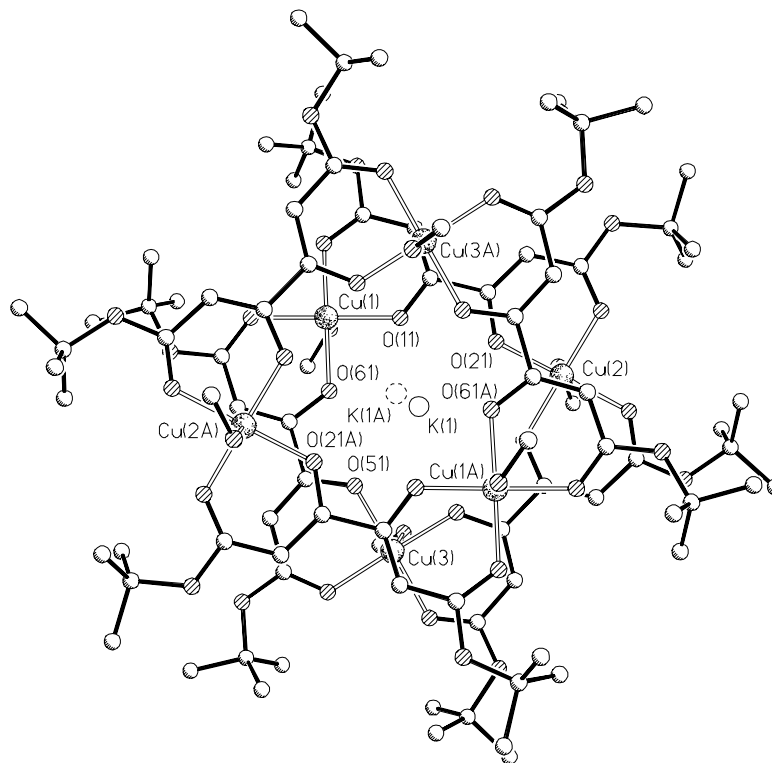
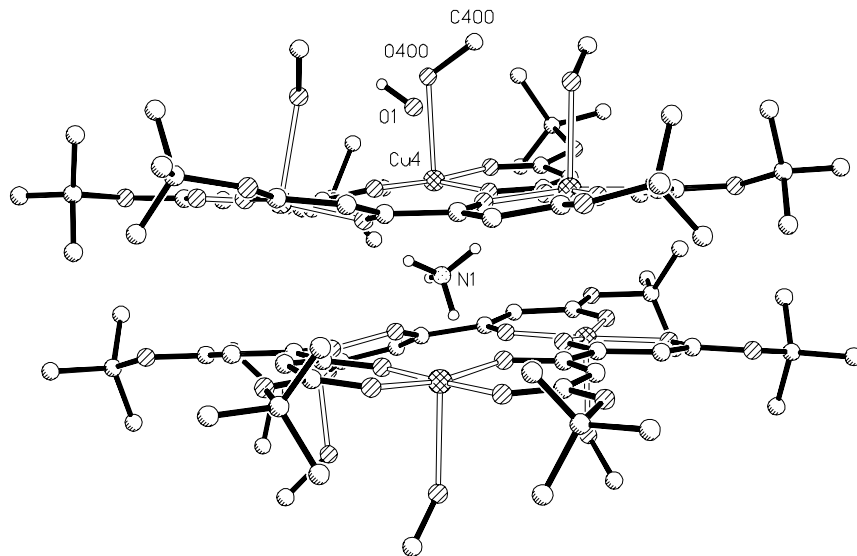


**Abb. 25:** Struktur der 15-gliedrigen Tri-*metalla*-krone-6 mit Ammonium (links) bzw. Kalium (rechts) der Sandwichkomplexe **61c,e** im Kristall.

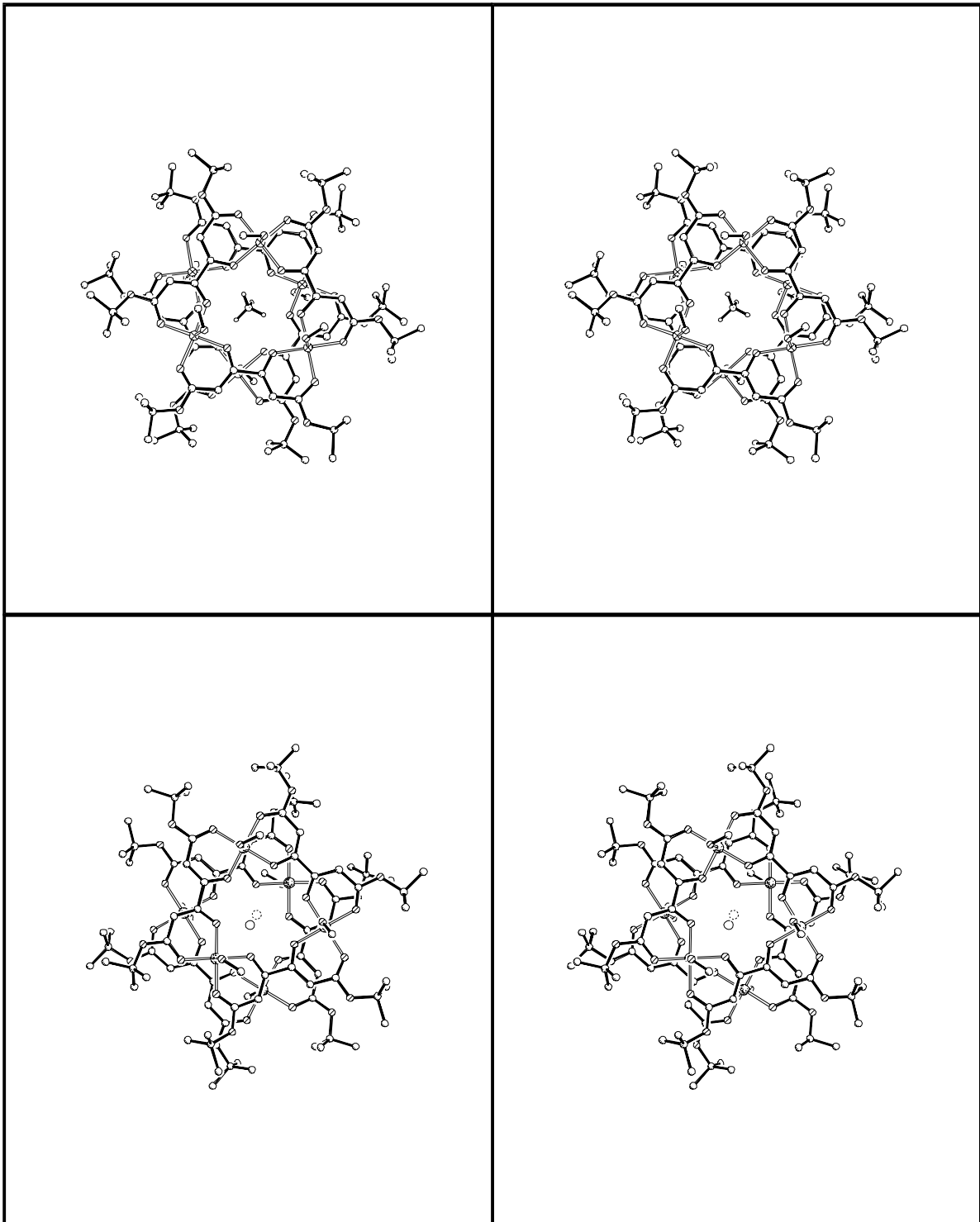
Die sandwichartige Verknüpfung der *metalla*-Kronen (MC) erfolgt über ein Ammonium-Ion bzw. ein kristallographisch fehlgeordnetes Kaliumion im Zentrum. Der mittlere Abstand der beiden  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]$ -Einheiten beträgt dabei

375 pm. Die Kupfer(II)-Ionen der *metalla*-Coronanden befinden sich jeweils in den Ecken zweier gleichseitiger Dreiecke und sie sind im Mittel 620 pm voneinander entfernt. Entlang der Dreiecksseiten werden sie durch bis(bidentate) Ketipinesterdi-*tert*-butylester-Dianionen L verbrückt. Jedes Kupfer(II)-Ion ist quadratisch-planar an vier Sauerstoff-Donoren der Chelat-Liganden gebunden. Koordination von Methanol führt zu einer tetragonal-pyramidalen Sauerstoffumgebung aller Kupfer-Zentren. Gegenion des Kations von **61c**  $\{[\text{NH}_4\text{C}(\text{Cu}_3\text{L}_3)_2](\text{OH})\cdot 6\text{HOME}\}$  ist ein Hydroxid-Ion, das an Methanol über eine Wasserstoffbrückenbindung gebunden ist. Da jedoch die Positionen der Wasserstoffatome aus dem gemessenen Datensatz<sup>[124]</sup> nicht ermittelt werden konnten, ist eine exakte Zuordnung der tautomeren Varianten **A** (CuHOME/OH) und **B** (CuOMe/H<sub>2</sub>O) nicht möglich. Während im Ammonium-Einschlußkomplex **61c** das Gegenion entsprechend Fall **A** Hydroxid ist, deutet der gemessene Datensatz für den Kalium-Komplex **61e** auf das Vorliegen der Variante **B** hin. Demzufolge liegt ein Methoxid-Ion als Gegenion des Kations  $[\text{K}\text{C}(\text{Cu}_3\text{L}_3)_2]^+$  vor, das an das eingeschlossene Kaliumion zusammen mit einem dem Methoxidion gegenüberligendes Methanolmolekül gebunden ist. Die koordinative Sättigung der Kupferzentren erfolgt durch Methanolmoleküle, so daß jedes  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion ebenfalls tetragonal-pyramidal von O-Donoren umgeben ist (Abb. 26).

In Abb. 27 sind die Aufsichten der beiden isostrukturellen *metalla*-Kronenether-Sandwichkomplexe **61c** (oben) und **61e** (unten) als Stereobilder dargestellt.



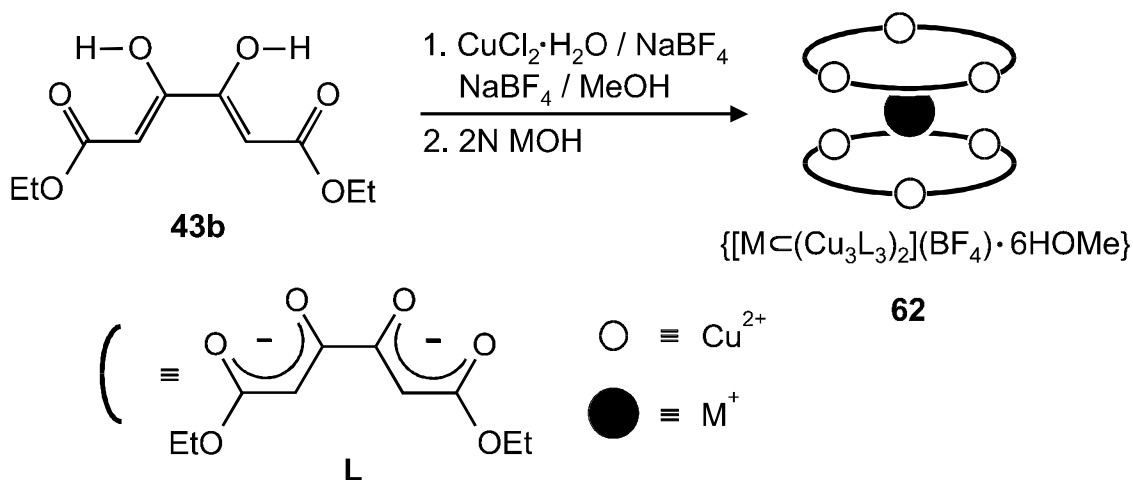
**Abb. 26:** Oben: Seitenansicht der Struktur des Ammonium-Sandwichkomplexes **61c** im Kristall.  
 Unten: Aufsicht der Struktur des Kations des Kalium-Einschlußkomplexes **61e** (aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurde das an das zentrale Kalium koordinierte Methoxid- und Methanolmolekül weggelassen).



**Abb. 27:** Stereoansichten der Kationen  $\{[\text{NH}_4\text{C}(\text{Cu}_3\text{L}_3)_2]\cdot 6\text{HOMe}\}^+$  von **61c** (oben) und  $\{[\text{K}(\text{Cu}_3\text{L}_3)_2]\cdot 6\text{HOMe}\}^+$  von **61e** (unten; aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurde das an das zentrale Kaliumion von **61e** koordinierte Methanolmolekül weggelassen).

Wenn man die Schwierigkeiten der exakten Bestimmung des Gegenions ( $\text{OH}^-$  oder  $\text{MeO}^-$ ) umgehen will, ist es sinnvoll dem System bei

der Synthese aus den Komponenten ein gut zu charakterisierendes Anion anzubieten. Dazu wird aus einer Lösung von Kupfer(II)chlorid-Dihydrat und dem Ketipinsäurediethylester **43b** in 0.1 M methanolischer  $(n\text{Bu})_4\text{NBF}_4^-$  bzw. 0.1 M  $\text{KBF}_4$ -Lösung durch Zugabe von Ammoniakwasser bzw. 2 N Alkalilauge MOH ( $M = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ) der entsprechende *metalla*-Kronenether-Sandwichkomplex **62** ausgefällt.



62	a	b	c	d
M	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$

Die Elementaranalysen, FAB-MS-Daten sowie die deutlich bessere Löslichkeit in organische Solventien der mikrokristallinen Produkte **62** deuten auf eine Substitution des Gegenions hin. Somit sollten sich die Einschluß-Komplexe **62** der allgemeinen Formel  $\{[\text{M} \langle (\text{Cu}_3\text{L}_3)_2 \rangle] \text{BF}_4 \cdot 6\text{HOMe}\}$  zuordnen lassen. Jedoch war es, trotz intensiven Bemühens, nicht möglich röntgenfähige Einkristalle eines Vertreters der *metalla*-Coronate **62** zu erhalten.

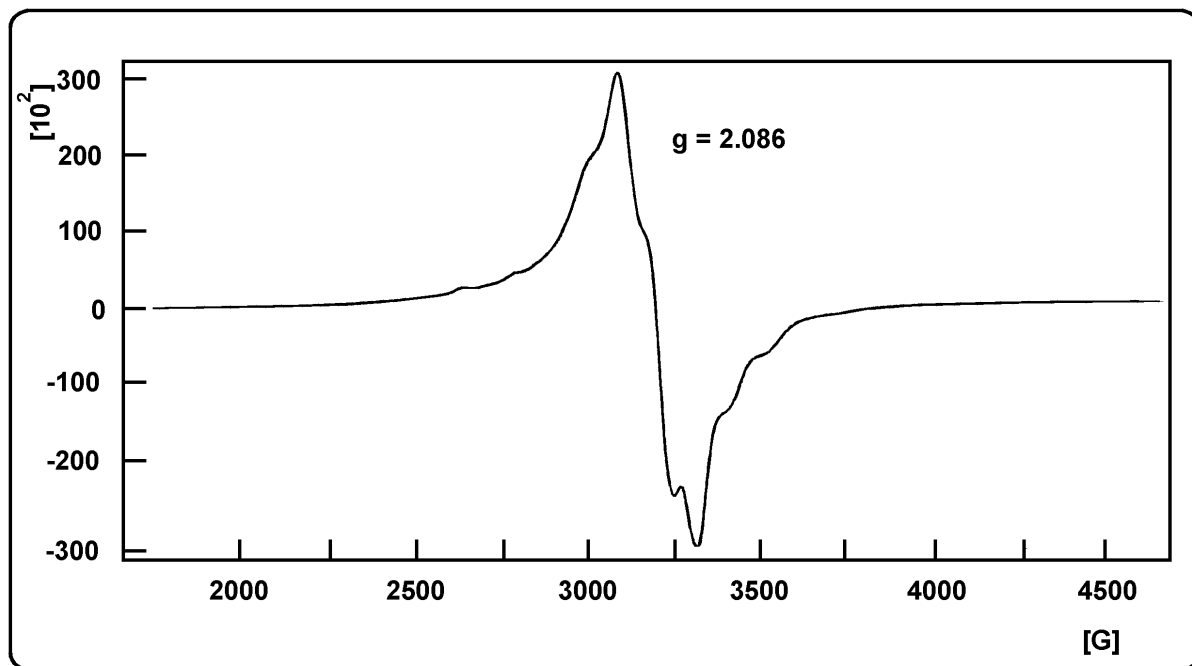
### 3.1.4.2. EPR-spektroskopische Untersuchung des Ammonium-Einschluß-komplexes 61c

Die paramagnetische Elektronenresonanz-Spektroskopie (EPR) stellt eine vielseitige Methode zur Untersuchung von Molekülen dar, die ungepaarte Elektronen enthalten. Sie beruht auf der Bestimmung der Feldstärke, bei der die ungepaarten Elektronen mit einer monochromatischen Strahlung in Resonanz treten. Unter anderem gestattet die Analyse der Linienform der EPR-Spektren Rückschlüsse auf vorhandene intra- bzw. intermolekulare Austauschwechselwirkungen zwischen paramagnetischen Metallkomplexen. Der sogenannte g-Wert (Landé-Faktor) stellt eine charakteristische und dimensionslose Größe für die jeweilige paramagnetische Verbindung dar. Er entspricht bei konstanter Frequenz der Lage des Schwerpunktes im Magnetfeld und beträgt für zweiwertige Kupferverbindungen  $g \approx 2.1$ .<sup>[134]</sup>

Da davon auszugehen ist, daß die beiden  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]$ -Einheiten der *metalla*-Kronenether-Sandwichkomplexe nur schwach über das eingeschlossene Monokation miteinander verbunden sind, liegen in Lösung vermutlich die trimeren Metallacyklen als separate Einheiten vor. Nachgewiesen ist die Aufspaltung der sandwichartigen Strukturen in zwei Ringe und ein Kation jedoch noch nicht.

Die tetragonal-pyramidale Koordinationssphäre der Cu(II)-Ionen führt zu jeweils einem einfach besetzten, überwiegend am Metall lokalisierten Molekülorbital. Im Gegensatz zur Oktaedergeometrie tritt keine JAHN-TELLER-Instabilität auf. Damit sollte die Hyperfeinwechselwirkung der Cu-Kerne ( $^{61/63}\text{Cu}$ , 69 % / 31 %, beide  $I = 3/2$ ) prinzipiell beobachtbar sein, wenn dies die Relaxationsverhältnisse und die Spin-Spin-Wechselwirkung zuläßt.

Tatsächlich erscheint im Tieftemperaturspektrum<sup>[135]</sup> ( $T = 105 \text{ K}$ ) des glasartig erstarrten  $\text{NH}_4^+$ -Einschlußkomplexes  $\{[\text{NH}_4\text{C}(\text{Cu}_3\text{L}_3)_2](\text{OH})\cdot 6\text{HOME}\}$  **61c** ein starkes, teilstrukturiertes EPR-Signal bei  $g = 2.086$ , und bei großer Verstärkung kann man auch eine Halbfeldlinie bei  $g = 4.31$  beobachten (Abb. 28).



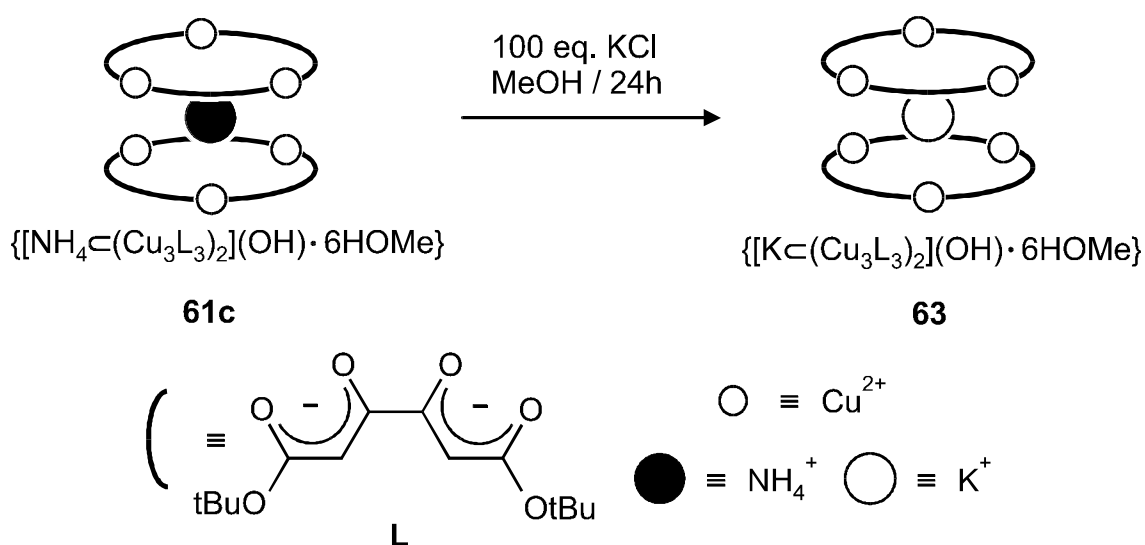
**Abb. 28:** EPR-Spektrum einer eingefrorenen Lösung des *metalla*-Kronenether-Sandwichkomplexes  $\{[\text{NH}_4\text{C}(\text{Cu}_3\text{L}_3)_2](\text{OH})\cdot 6\text{HOMe}\}$  **61c**, gemessen bei einer Temperatur von 105 K [135].

Der Gesamtelektronenspin beträgt für die Dreikerneinheit  $S = 3/2$  und der Kernspin der Metallatome addiert sich zu insgesamt  $9/2$ , wobei zusätzliche Aufspaltungen durch die zwei verschiedenen Isotope nicht zu erwarten sind, da sich deren gyromagnetische Verhältnisse nur um etwa 7% unterscheiden. Die Hyperfeinwechselwirkung erzeugt damit zehn Übergänge, die jeder der durch die Spin-Spin-Wechselwirkungen und  $g$ -Anisotropie verursachten Linien überlagert sind. Für eine solche detaillierte Analyse ist das erhaltene Spektrum jedoch nicht geeignet, denn die Zahl der tatsächlich beobachteten Übergänge ist dafür viel zu gering. Man kann allerdings feststellen, daß Hyperfeinstruktur,  $g$ -Anisotropie und Spin-Spin-Wechselwirkung von vergleichbarer Größe sein müssen, da außerhalb eines Bereiches von etwa 1000 G keine spektroskopische Intensität vorhanden ist. Damit ist die Kopplung der an den Cu-Kernen lokalisierten Elektronen relativ schwach, was mit dem relativ großen Abstand zwischen den Cu-Ionen eines Trimers in der Festkörperstruktur des Sandwichkomplexes **61c** in Übereinstimmung steht.

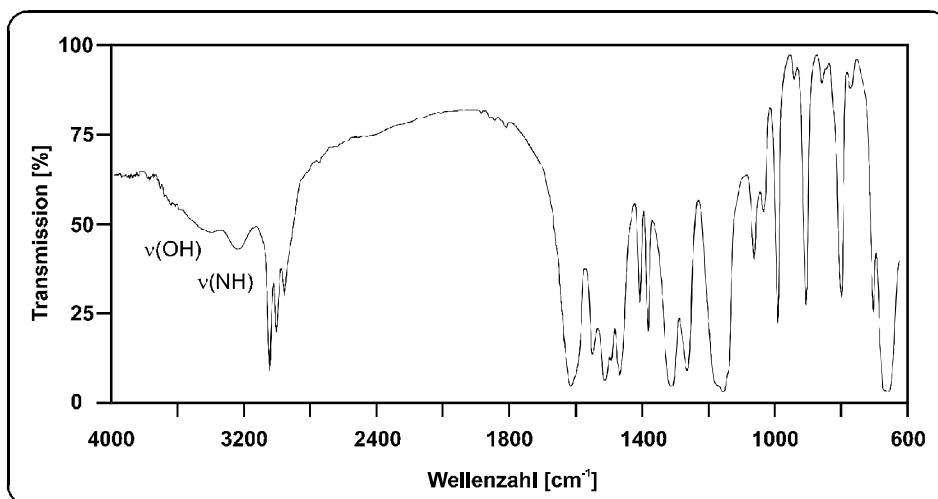
### 3.1.4.3. Austausch des Gastes in *metalla*-Kronenether-Sandwichkomplexen

Die Vermutung, daß die Monokationen in den *metalla*-Kronenether-Sandwichkomplexen **61** und **62** nur schwach gebunden sind und daß in Lösung die Hexamere vermutlich als zwei trimere  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]$ -Einheiten vorliegen, kann durch ein Austauschexperiment unterstützt werden.

Gibt man zu einer Lösung des Ammonium-Einschlußkomplexes  $\{[\text{NH}_4\text{C}(\text{Cu}_3\text{L}_3)_2](\text{OH}) \cdot 6\text{HOMe}\}$  **61c** in Methanol einen 100-fachen Überschuß an Kaliumchlorid, rührt 24h bei Raumtemperatur, reinigt durch Filtration und entfernt das Lösungsmittel, so erhält man die entsprechende Kalium-Einschlußverbindung  $\{[\text{K}(\text{Cu}_3\text{L}_3)_2](\text{OH}) \cdot 6\text{HOMe}\}$  **63**.

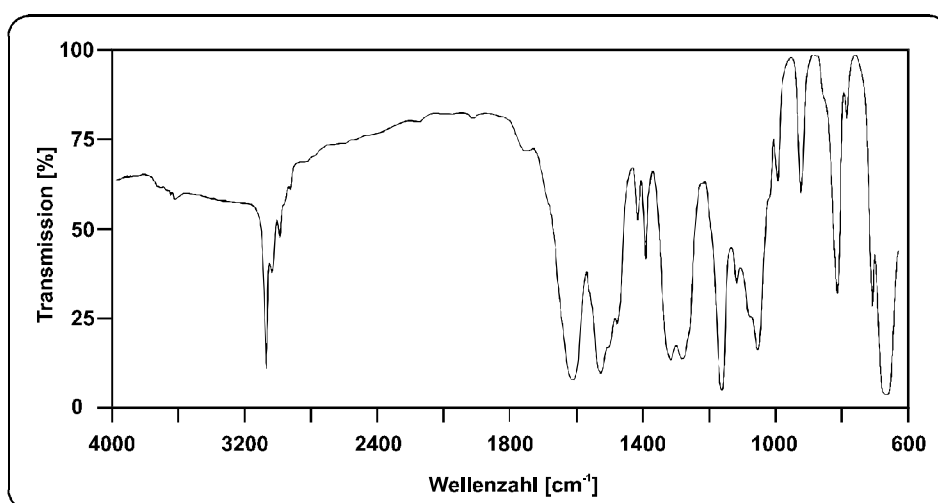


Die Substitution des Gastes ist durch Vergleich der Infrarot-Spektren der beiden *metalla*-Coronate deutlich zu erkennen. Im IR-Spektrum des Ausgangskomplexes  $\{[\text{NH}_4\text{C}(\text{Cu}_3\text{L}_3)_2](\text{OH}) \cdot 6\text{HOMe}\}$  **61c** (Abb. 29) treten zwei Banden bei  $3420$  und  $3190 \text{ cm}^{-1}$  auf, die auf die OH-Valenzschwingungen des koordinierten Methanols bzw. auf die NH-Valenzschwingung des eingeschlossenen Ammoniumions zurückgeführt werden können.



**Abb. 29:** Infrarot-Spektrum des Ammonium-Einschlußkomplexes **61c**.

Im IR-Spektrum des resultierenden Kalium-Einschlußkomplexes  $\{[K\subset(Cu_3L_3)_2](OH)\cdot 6HOMe\}$  **63** (Abb. 30) fehlt dagegen eindeutig die Bande für die NH-Valenzschwingung. Ansonsten sind die beiden Spektren nahezu identisch. Der Austausch des  $NH_4^+$ -Ions gegen Kalium ließ sich zusätzlich durch den Vergleich des von Komplex **63** erhaltenen FAB-Massenspektrums mit dem des gezielt hergestellten Komplexes **61e** verifizieren.

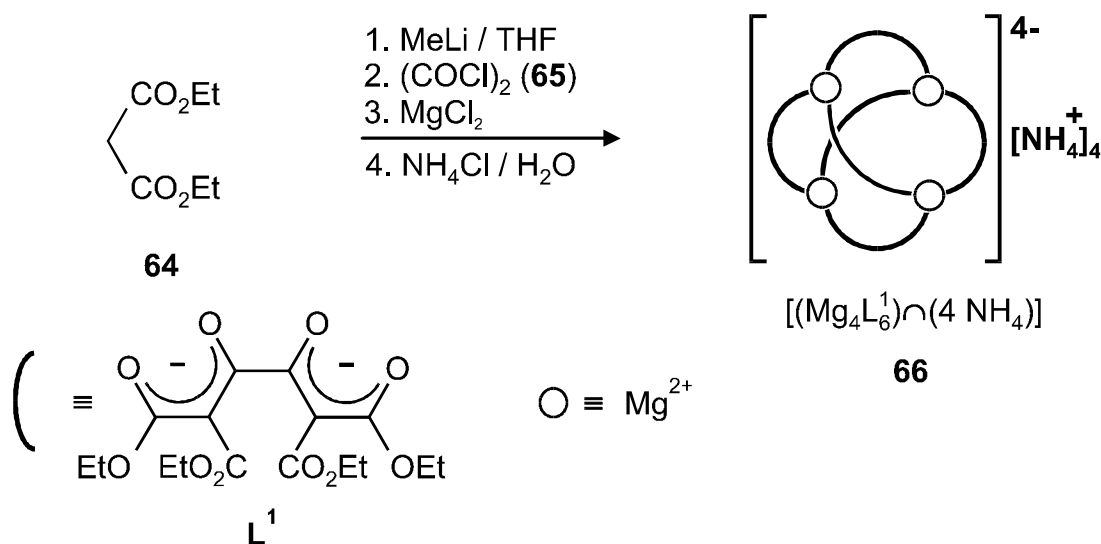


**Abb. 30:** Infrarot-Spektrum des Kalium-Einschlußkomplexes **63**.

### 3.2. Synthese und Charakterisierung eines exohedralen Magnesium-Chelatkomplexes

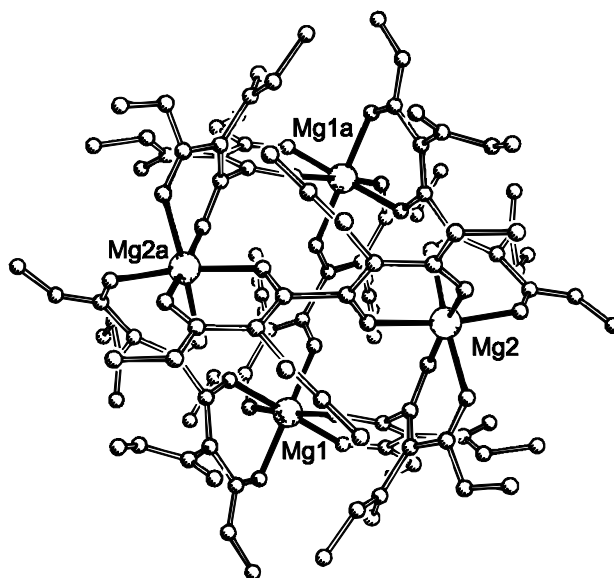
Biomimetische Prozesse haben in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Für diese Thematik sind u. a. maßgeschneiderte Wirtverbindungen, die in Lösung, ähnlich wie biologische Rezeptoren oder Enzyme, selektiv komplementäre Gastmoleküle anlagern bzw. in konkave Hohlräume einschließen können, interessant. Neben Studien der speziellen Bindungsverhältnisse zwischen Wirt und Gast, sind bei diesen Systemen vor allem ihre spezifischen katalytischen Eigenschaften von Interesse, die sie als synthetische Enzyme (*Synzymes*) auszeichnen.<sup>[4,17,18,136]</sup>

Aus Malonsäurediethylester **64**, Methylithium/Magnesiumdichlorid, Oxalylchlorid **65** und Ammoniumchlorid entsteht in einer Direktsynthese der adamantanoide Magnesium-Chelatkomplex **66**, dessen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren keinerlei eindeutige Aussage über dessen Struktur erlaubten.



Eine Molekulargewichtsbestimmung verwies auf eine höhermolekulare Spezies, und es gelang, die erhaltene Verbindung mittels Kristallstrukturanalyse<sup>[137,138]</sup> als tetranukleares Magnesium-Chelat **66**  $[(\text{Mg}_4\text{L}^1_6) \cap (4\text{NH}_4)]$  zu identifizieren. Den Kern des Tetramagnesat(4-)-Ions bildet dabei ein

Tetraeder aus vier Magnesium-Ionen. Diese werden über die sechs Tetraederkanten jeweils durch einen doppelt zweizähligen Liganden  $L^1$  verbrückt, so daß jedes der vier Magnesiumionen oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist. Als Gegenion des vierfach negativ geladenen Moleküls **66** dienen vier Ammoniumionen (Abb. 31)

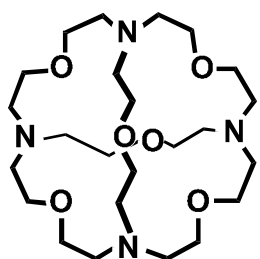


**Abb. 31:** Struktur des Tetramagnesat(4-)-Chelations **66(4-)** im Kristall [137].

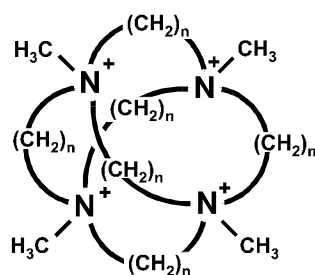
Die hohe Symmetrie des Magnesium-Komplexes **66** erstaunt umso mehr, da die Synthese in einer Eintopfreaktion erfolgte. Die Bildung des tetranuklearen Chelatanions **66(4-)** beruht auf einer *Spontanen Selbstorganisation*<sup>[139-141]</sup> des sich während der Reaktion bildenden Liganden und den Magnesiumionen. Der Begriff *Spontane Selbstorganisation* will andeuten, daß sich eine bestimmte Struktur als thermodynamisch stabilstes Produkt, unter den richtigen Randbedingungen (Konzentration, Temperatur, Lösungsmittel usw.), aus labilen einkernigen Metallkomplexen, mehrzähligen Liganden und Brückenliganden in Lösung bildet.

Strukturen wie **66** waren bis dato unbekannt und sind derzeit nur mit den von LEHN<sup>[2,7,142]</sup> entdeckten makrotricyclischen Cryptanden **29** und

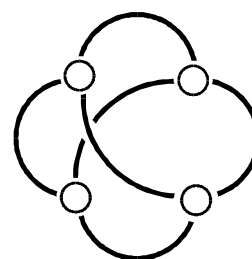
den von SCHIDTCHEN<sup>[143]</sup> dargestellten quartären Ammoniumsalzen **67** vergleichbar. RAYMOND<sup>[144]</sup> und HUTTNER<sup>[145]</sup> übertrugen das von SAALFRANK<sup>[137]</sup> erstmals vorgestellte Aufbauprinzip zur Darstellung tetranuklearer adamantanoide Metallkomplexe auf andere Systeme und erhielten die vierkernigen Eisen- bzw. Galliumkomplexe **68** und **69**.



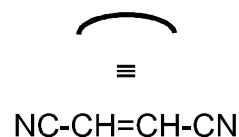
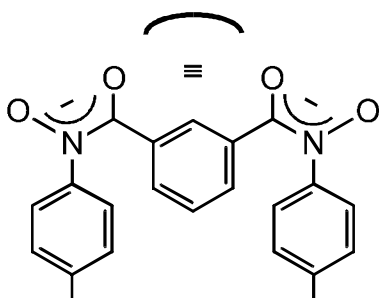
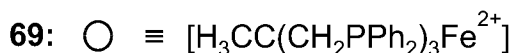
**29**



**67**: n = 6,8



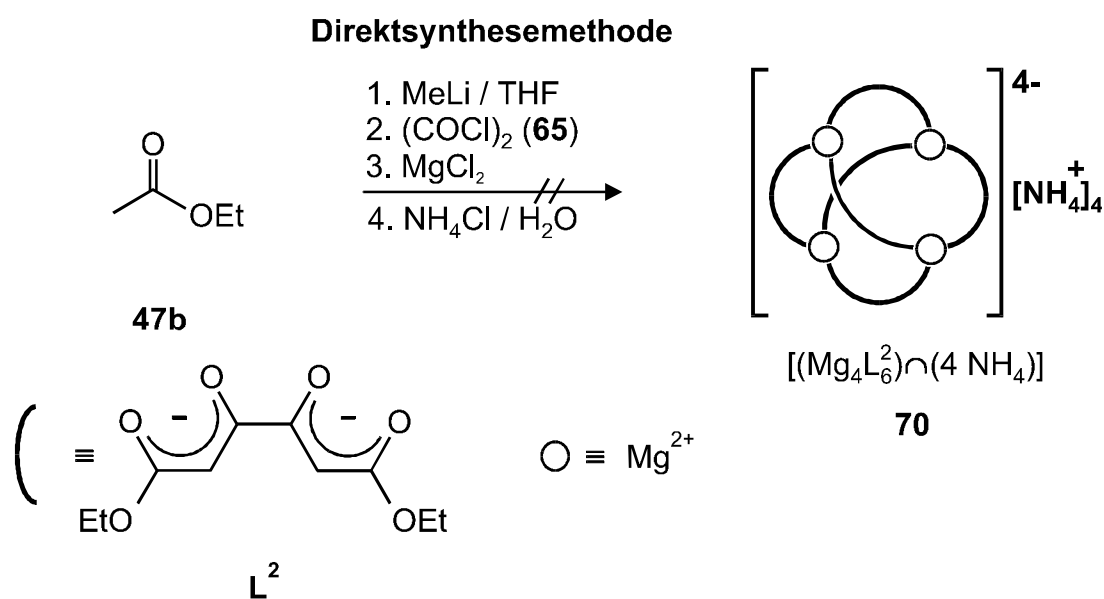
**68 ; 69**



Gemeinsam ist allen fünf Verbindungsklassen eine streng tetraedrische Anordnung der Koordinationszentren (Stickstoff bzw. Metallionen), deren sechsfache Verbrückung durch Liganden, ein Hohlraum im Molekülzentrum sowie ihre Entstehung durch *Selbstorganisation*.

Der tetranukleare adamantanoide Chelatkomplex **66** [(Mg<sub>4</sub>L<sup>1</sup><sub>6</sub>)∩(4NH<sub>4</sub>)] ist nach CRAM<sup>[3]</sup> als Tetrahemispherand zu bezeichnen. Der Komplex **66** ist somit kein Salz im herkömmlichen Sinne. Die vier imaginären Tetraederflächen des tetranuklearen Kerngerüsts sind nicht eben und bilden jeweils eine Halbschale, in deren Zentrum sich drei Ketosauerstoffatome in einer ausgezeichneten Position befinden, an die jeweils ein Ammoniumion über drei Wasserstoffbrücken gebunden ist.<sup>[146]</sup>

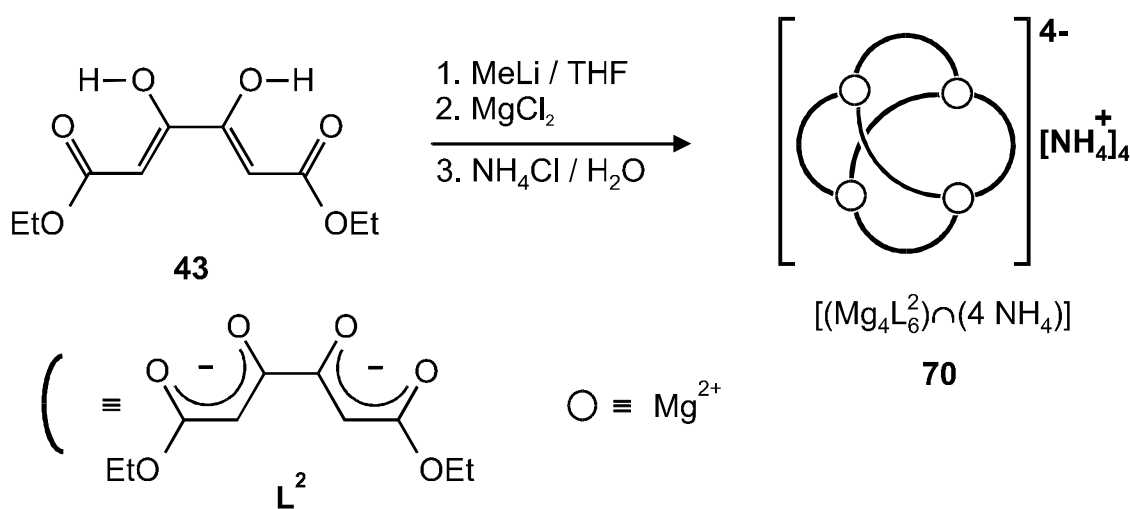
Wir beabsichtigten nunmehr Bedingungen zu finden, die es uns erlaubten, den vorgestellten Komplex **66** anstelle mit  $L^1$  auch mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Liganden  $L^2$  darzustellen. Dies ist im Hinblick auf die Möglichkeit einer kationischen Bindungslockerung und somit der erleichterten Hydrolysierbarkeit von angedockten Alkyl- bzw. Arylammoniumverbindungen von Interesse.<sup>[147]</sup> In Anlehnung an die Arbeiten von STARK<sup>[148]</sup> über die Darstellung von tetranuklearen Metallchelatekomplexen durch *Spontane Selbstorganisation* wurde in einem Eintopfverfahren, unter Einhaltung der genau definierten Randbedingungen, Essigsäureethylester **47b** in Gegenwart von Methyllithium in Tetrahydrofuran, bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , mit Oxalylchlorid **65** und Magnesiumchlorid umgesetzt und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung aufgearbeitet.



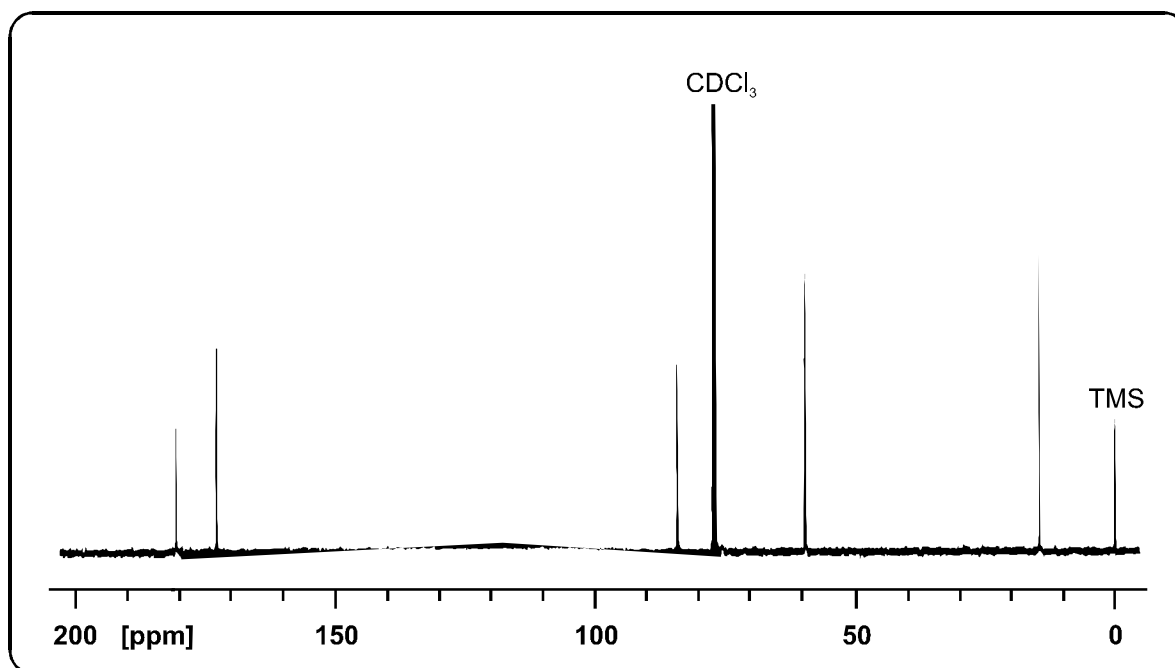
Weder der beobachtete Reaktionsverlauf noch die spektroskopische Untersuchung des äußerst luftempfindlichen gelben Produktes deuten auf die Bildung einer tetranuklearen Spezies hin. Die Direktsynthesemethode bleibt demnach bis auf weiteres auf tetranukleare Chelate mit Malonester und Cyanessigester als Ligandenbausteine beschränkt.

Eine andere Möglichkeit zur Darstellung des gewünschten Magnesium-Chelates ist die Komplexierung des bereits synthetisierten

Ligandensystems, die von HÖRNER<sup>[149]</sup> und DRESEL<sup>[150]</sup> etabliert wurde. Dazu deprotoniert man den bis(bidentaten) Brückenliganden **43b** in Tetrahydrofuran, bei -78 °C, zweifach mit Methyllithium und setzt das gebildete Dianion L<sup>2</sup> mit Magnesiumchlorid um. Aufarbeitung mit Ammoniumchloridlösung und Kristallisation aus Chloroform/Hexan liefert farblose Mikrokristalle. Nach der Elementaranalyse und den FAB-massenspektroskopischen Daten<sup>[119]</sup> handelt es sich bei dem erhaltenen Produkt der Zusammensetzung [(Mg<sub>4</sub>L<sub>6</sub><sup>2-</sup>)⊂(4NH<sub>4</sub>)] um den tetranuklearen adamantanoiden Magnesium-Chelatkomplex **70**.



Die Kenntnis der Struktur von [(Mg<sub>4</sub>L<sub>6</sub><sup>1-</sup>)⊂(4NH<sub>4</sub>)] **66** sowie der spektroskopischen Daten<sup>[148]</sup> erleichterte die Interpretation und das Verständnis der Kernresonanzspektren des Tetrahemispheraplexes [(Mg<sub>4</sub>L<sub>6</sub><sup>2-</sup>)⊂(4NH<sub>4</sub>)] **70**. Die erhaltenen Spektren sind wegen der hohen Symmetrie adamantanoider Systeme stets verhältnismäßig einfach. Der Komplex **70** weist trotz seiner 192 Atome und einem Molekulargewicht von 1531 ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von bestechender Signalarmut auf. So sind im <sup>1</sup>H-entkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Abb. 32) der Verbindung **70** lediglich fünf relevante Signale erkennbar. Die Signale bei δ = 14.40 und 59.43 ppm entsprechen dabei den 12 Methyl- bzw. -OCH<sub>2</sub>-Gruppen. Die 12 zentralen Doppelbindungskohlenstoffe der Chelatringe erscheinen bei δ = 84.17 ppm. Das Signal bei δ = 172.96 ppm ist der Carbonyl-Gruppe der 12 Estergruppen, das bei δ = 180.71 ppm den 12 Keto-Enolaten zuzuordnen.



**Abb. 32:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des tetranuklearen adamantanoiden Magnesium-Chelates  $[(\text{Mg}_4\text{L}_6^2)\cap(4\text{NH}_4)]$  **70**.

Der Beweis der molekularen Struktur des Magnesium-Komplexes **70** mittels einer Kristallstrukturanalyse war aufgrund der sehr schlechten Kristallisationseigenschaften dieses Systems nicht möglich. Weiterführende Arbeiten sowie der Austausch der endohedral gebundenen Ammoniumionen durch Alkyl- bzw. Aryl-ammoniumverbindungen sind zur Zeit im Gange.<sup>[150]</sup>

### 3.3. Octanukleare Metall(II)-Chelatkomplexe

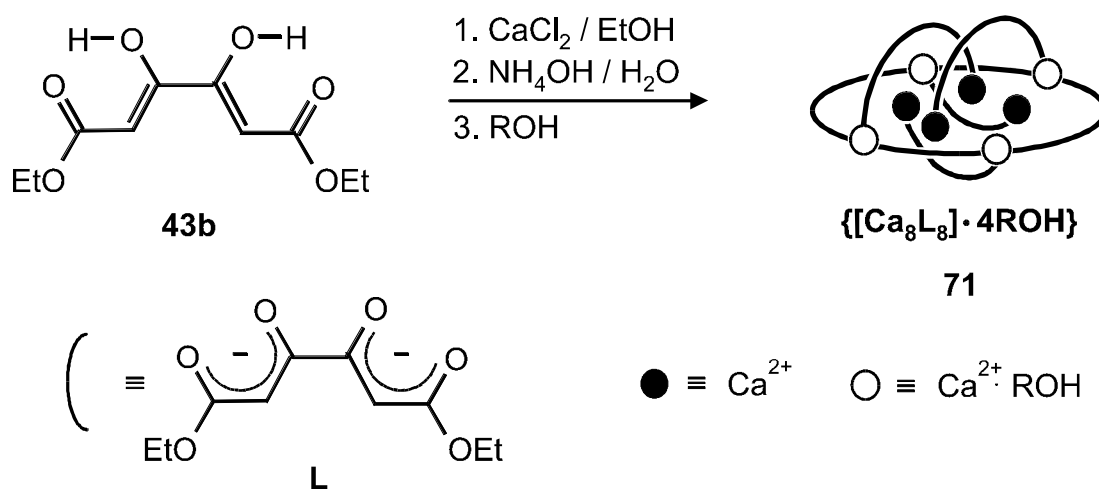
Die *Bioanorganische Chemie* hat sich in den zurückliegenden drei Dekaden zu einem eigenständigen Forschungsgebiet entwickelt. Dabei ist, neben der strukturellen und funktionellen Charakterisierung der verschiedensten Metalloproteine, die Synthese von Modellverbindungen ein Hauptschwerpunkt dieses Forschungsbereiches. Da die Metalloproteine meist mehrere Metallzentren enthalten, wird der Darstellung polynuklearer Metallkomplexe besondere Aufmerksamkeit zuteil.

Von allen Übergangsmetallen kommt Eisen am häufigsten im Meer und in der Erdkruste vor. Eisen-Schwefel-Proteine stellen eisenhaltige Biomoleküle dar, die als Elektronentransfer-Katalysatoren fungieren und an der Stickstoff-Fixierung beteiligt sind.<sup>[151]</sup> Auch das essentielle „Ultrapurenelement“ Mangan ist an einem der fundamentalen Prozesse der Biologie beteiligt: Der durch sichtbares Licht getriebenen Wasseroxidation, die in der Thylakoidmembran der Chloroplasten und in einigen Cyanobakterien, in dem Photosystem II (PS II) genannten molekularen Apparat, abläuft.<sup>[152]</sup> Dieser Apparat enthält ein manganhaltiges aktives Zentrum, an dem koordinierte Wassermoleküle zu Sauerstoff oxidiert werden.<sup>[153]</sup> Neben Mangan sind weiterhin Calcium- und Chlorid-Ionen für die Aktivität des PS II essentiell. Da es als nahezu gesichert gilt,<sup>[154]</sup> daß vier Manganatome am Aufbau des PS II-Zentrums beteiligt sind, wurde eine große Zahl tetranuklearer Mangankomplexe in der Literatur beschrieben. Führend auf diesem Gebiet sind die Arbeitsgruppen um HENDRICKSON und CHRISTOU.<sup>[155-158]</sup>

Obwohl in der Literatur sehr viele Beispiele vierkerniger Mangan- und Eisen-Komplexe bekannt sind, wurden unseres Wissens bisher nur zwei Beispiele hydroxo- und oxoverbrückter Oligomere mit acht Eisen- bzw. Mangan-Zentren beschrieben.<sup>[159,160]</sup> Darüberhinaus sind viele Mangankomplexe noch höherer Nuklearität bekannt.<sup>[161,162]</sup>

### 3.3.1. Synthese und Struktur von achtkernigen Calcium-Komplexen

Erste Hinweise auf die Existenz eines octanuklearen Calcium-Chelatkomplexes, mit dem Dianion des Ketipinsäurediethylester **43b** als verbrückenden bis-bidentaten Liganden, fanden sich in den Arbeiten von BURAK.<sup>[5]</sup> Dort wird erwähnt, daß beim Versetzen des für tetranukleare Synthesen potentiell geeigneten Ligandensystems **43b** mit Calciumchlorid und Ammoniakwasser als Base ein weißer Niederschlag ausfällt, dessen FAB-Massenspektrum ein starkes  $M^+$ -Signal bei  $m/z = 2144.8$  Masseneinheiten zeigt, welches einer 8:8-Verbindung  $[Ca_8L_8 \cdot H^+]$  genau entspricht.



71	a	b	c	d	e	f	g
R	Et	nPr	iPr	nBu	tBu	nPent	iAmyl

Um röntgenfähige Kristalle zu erhalten, wurde das feingepulverte Rohprodukt in verschiedenen Alkoholen (ROH = Ethanol, Propanol, i-Propanol, Butanol, t-Butanol, Pentanol und i-Amylalkohol) heiß gelöst, filtriert und zur langsamen Kristallisation auf Raumtemperatur gebracht. Die erhaltenen farblosen bis gelben Kristalle **71** sind, mit Ausnahme derjenigen aus i-Propanol und i-Amylalkohol, außerordentlich instabil und zerfallen sofort zu farblosen bzw. gelben Pulvern. Die aus i-Propanol

erhaltenen Kristalle der Zusammensetzung  $\{[\text{Ca}_8\text{L}_8]\cdot 4\text{i-PrOH}\cdot \text{H}_2\text{O}\}$  **71c** erwiesen sich für die Anfertigung einer Kristallstrukturanalyse als geeignet. Der Gehalt an kokristallisierendem Wasser und Alkohol der Komplexe **71**, welcher als O-Donorligand fungiert, wurde aus den NMR-Integrationen errechnet. Demnach lässt sich den octameren Calcium-Chelatkomplexen **71** die allgemeine Formel  $\{[\text{Ca}_8\text{L}_8]\cdot 4\text{ROH}\cdot n\text{H}_2\text{O}\}$  zuordnen (Tab. 2).

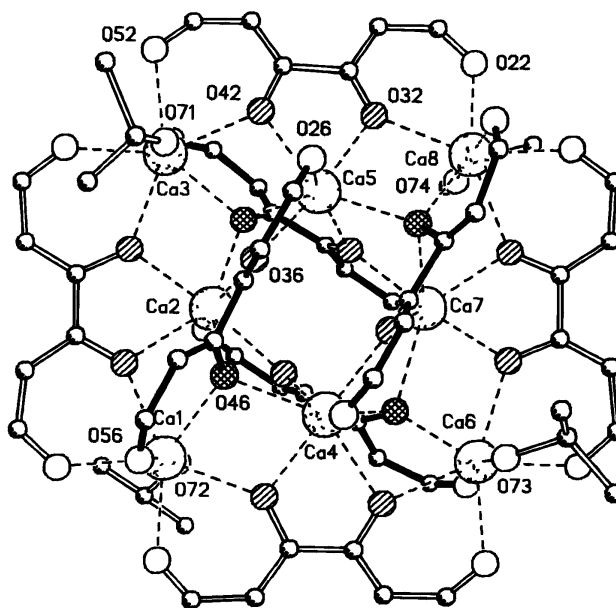
<b>71</b>	ROH	n H <sub>2</sub> O	Zusammensetzung
<b>a</b>	EtOH	1	$\{[\text{Ca}_8\text{L}_8]\cdot 4\text{EtOH}\cdot 1\text{H}_2\text{O}\}$
<b>b</b>	n-PrOH	4	$\{[\text{Ca}_8\text{L}_8]\cdot 4\text{n-PrOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$
<b>c</b>	i-PrOH	1	$\{[\text{Ca}_8\text{L}_8]\cdot 4\text{i-PrOH}\cdot 1\text{H}_2\text{O}\}$
<b>d</b>	n-BuOH	5	$\{[\text{Ca}_8\text{L}_8]\cdot 4\text{n-BuOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$
<b>e</b>	t-BuOH	2	$\{[\text{Ca}_8\text{L}_8]\cdot 4\text{t-BuOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$
<b>f</b>	PentOH	4	$\{[\text{Ca}_8\text{L}_8]\cdot 4\text{PentOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$
<b>g</b>	i-AmylOH	2	$\{[\text{Ca}_8\text{L}_8]\cdot 4\text{i-AmylOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$

**Tab. 2:** Zusammensetzung der octameren Calcium-Chelatkomplexe **71**.

Die aus i-Propanol erhaltenen farblosen Kristalle der Zusammensetzung  $\{[\text{Ca}_8\text{L}_8]\cdot 4\text{i-PrOH}\cdot \text{H}_2\text{O}\}$  **71c** sind wenig beständig und werden schnell spröde. Nach der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse<sup>[124]</sup> liegt **71c** als achtkerniger Calcium-Chelatkomplex vor.

Vier Calciumatome Ca(1,3,6,8) bilden eine nahezu planare Einheit mit einer Seitenlänge von 7.1 Å und sind von vier *äquatorial* angeordneten Diethyl-2,3-dioxobutan-1,4-dicarboxylato(2-)-Liganden L umgeben (vgl. Abb. 33). Dabei fungieren die Ester-O-Atome als  $\mu_1$ -O-Donoren, während

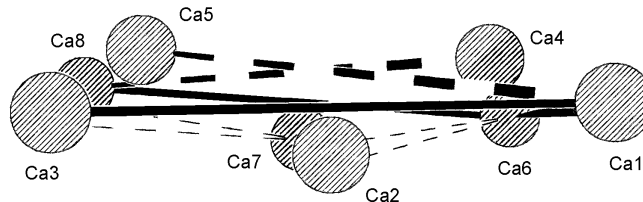
die Keto-O-Atome als  $\mu_2$ -O-Donoren die äußeren Calciumzentren mit den vier inneren Calciumatomen Ca(2,4,5,7) verbrücken. Beispielsweise koordiniert O(22) bzw. O(52) lediglich an Ca(8) bzw. Ca(3), während O(32) und O(42) jeweils Ca(8) und Ca(5) bzw. Ca(3) und Ca(5) über eine  $\mu_2$ -O-Brücke miteinander verbinden.



**Abb. 33:** Struktur des octameren Calcium-Chelatkomplexes **71c** im Kristall, wobei zur Vereinfachung die -OEt-Gruppen des Liganden **43b** weggelassen wurden [124].

Die inneren Calciumatome Ca(2,4,5,7) sind paarweise, senkrecht aufeinander stehend, ober- und unterhalb der  $Ca_4$ -Ebene angeordnet. Jeweils drei innere Calciumzentren sind über einen *meridionalen* Liganden (in Abb. 33 fett gezeichnet) mit einem äußeren Calciumatom verbunden. Beispielsweise ist Ca(1) über die  $\mu_3$ -Brücke O(46) mit Ca(2) und Ca(4) verbrückt und zusätzlich durch O(36) als  $\mu_2$ -Brücke und O(26) mit Ca(5). Auffallend ist die paarweise quasi-parallele, aber leicht versetzte Stellung der vier *meridionalen* Liganden, die im Mittel 3.25 Å voneinander entfernt sind. Legt man durch Ca(1,3,6,8) eine gemittelte Ebene, so liegen Ca(1) und Ca(8) 0.16 Å oberhalb und Ca(3) und Ca(6) 0.16 Å unterhalb einer gedachten Ebene (Abb. 34). Außerdem ist die paarweise orthogonale Anordnung der inneren Calciumatome Ca(2,4,5,7)

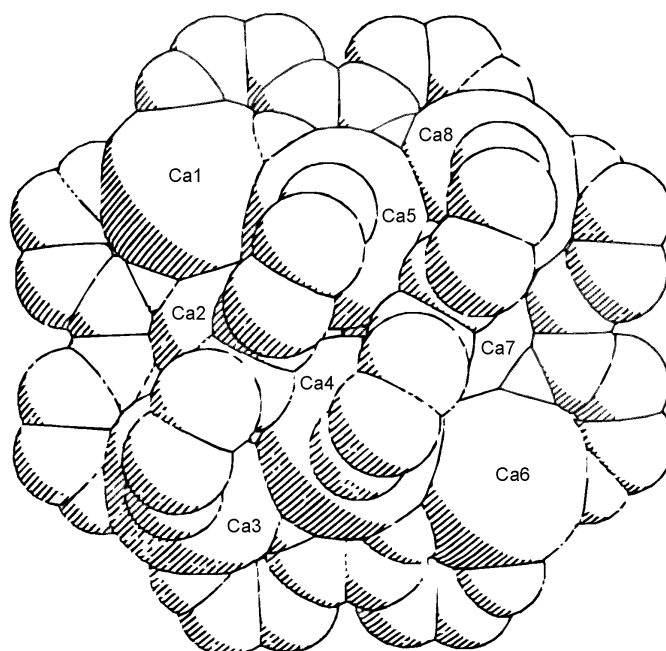
gut erkennbar, wobei Ca(5) 0.72 Å und Ca(4) 0.75 Å oberhalb und Ca(2) 0.64 Å und Ca(7) 0.59 Å unterhalb der gemittelten Ca<sub>4</sub>-Ebene angeordnet sind.



**Abb. 34:** Räumliche Anordnung der acht Ca-Zentren in **71c**.

Alle Calciumatome sind siebenfach koordiniert, wobei die vier äußeren jeweils durch drei  $\mu_1$ - (in Abb. 33 leer), zwei  $\mu_2$ -O-Atome (einfach schraffiert) und einer  $\mu_3$ -O-Brücke (doppelt schraffiert) mit je zwei *äquatorialen* und einem *meridionalen* Liganden verbunden sind. Zur koordinativen Absättigung der äußeren Ca-Zentren dienen vier i-Propanol-Liganden, die abwechselnd ober- und unterhalb der Ca<sub>4</sub>-Ebene liegen. Die inneren Calciumatome koordinieren jeweils über zwei  $\mu_2$ -O-Atome mit einem *äquatorialen* Liganden und sind durch einem  $\mu_1$ -, zwei  $\mu_2$ - und zwei  $\mu_3$ -O-Atomen mit allen vier *meridionalen* Liganden verbunden.

Abb. 35 zeigt ein Kalottenmodell von **71c**, wobei zur besseren Übersichtlichkeit die i-Propanol-Liganden und die OEt-Gruppen des Liganden **43b** nicht eingezeichnet sind. Diese Ansicht, bei der man von oben auf die Ca<sub>4</sub>-Ebene blickt, verdeutlicht nochmals die nahezu parallele, etwas versetzte paarweise Anordnung der *meridionalen* Liganden. Die nicht abgebildeten Ester-Funktionen stehen alle nach außen und bilden dadurch eine hydrophobe „Oberfläche“, was die gute Löslichkeit des Komplexes in apolaren Lösungsmitteln erklären dürfte.



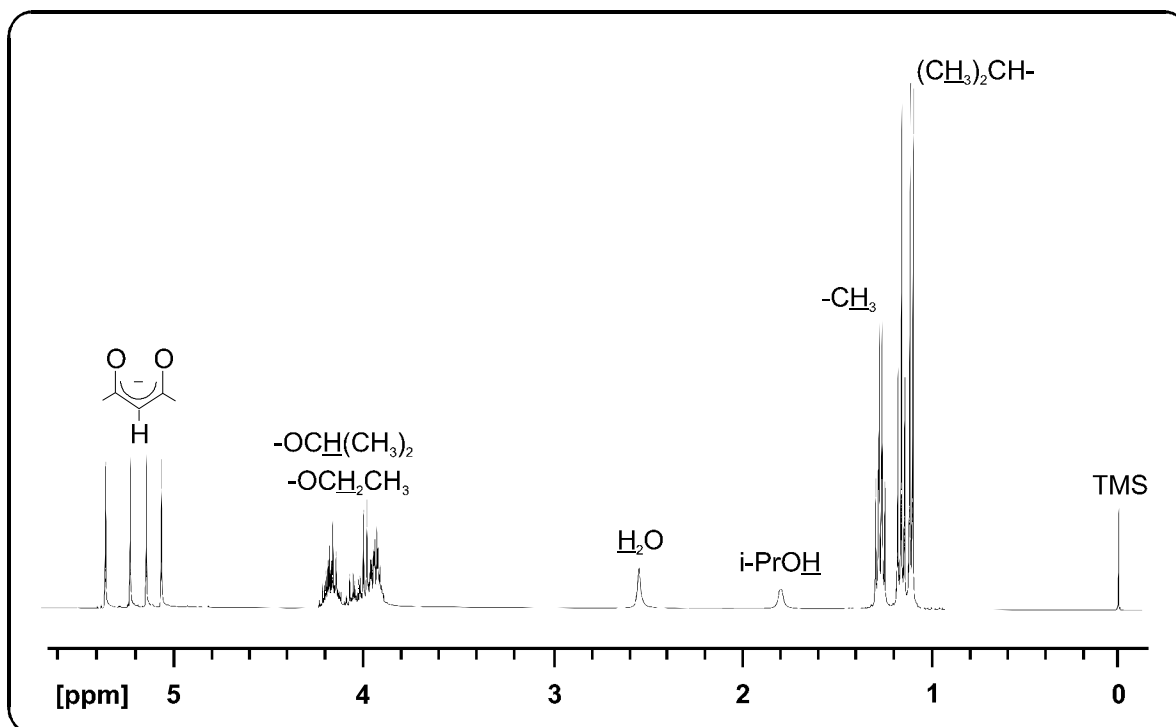
**Abb. 35:** Kalottenmodell von **71c**; die *i*-Propanol-Liganden und die OEt-Gruppen des Liganden **43b** sind nicht dargestellt.

Die Kenntnis der Struktur von  $\{[Ca_8L_8] \cdot 4i\text{-PrOH} \cdot H_2O\}$  **71c** mit der Summenformel  $C_{92}H_{130}O_{53}Ca_8$  erleichtert die Interpretation und das Verständnis der Kernresonanzspektren, insbesondere der  $^1H$ -NMR-Spektren der octameren Calcium-Chelatkomplexe **71**. Anhand von Verbindung **71c** sollen exemplarisch für diese Verbindungsklasse die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren diskutiert werden.

In Abb. 36 ist das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **71c**, bei einer Aufnahme­frequenz von 400 MHz im Solvens  $CDCl_3$ , dargestellt. Die olefinischen Protonen der Chelatringe des Ligandensystems erscheinen als vier Singulets bei  $\delta = 5.05, 5.11, 5.21$  und  $5.35$  ppm. Da nur vier Signale die insgesamt 16 vorhandenen Chelat-H-Atome repräsentieren, muß das Molekül in Lösung eine vierzählige Drehspiegelachse ( $S_4$ -Achse) beinhalten. Das bedeutet, eine Drehung des Moleküls um  $90^\circ$  und anschließende Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Drehachse liefert das identische Molekül.<sup>[163]</sup> Demzufolge sind die olefinischen Protonen (je zwei pro Ligand), der vier jeweils *äquatorialen* und *meridionalen* Liganden, identisch und es resultieren lediglich vier Singulets für die 16 vorhandenen Chelat-Protonen.

Für die Methylengruppen der Verbindung erhält man acht zentrierte Quartetts bei  $\delta = 3.86, 3.91, 3.94, 3.98, 4.02, 4.05, 4.13$  und  $4.15$  ppm, die Methylgruppen sind als vier Triplets bei  $\delta = 1.14, 1.15, 1.25$  und  $1.26$  ppm zu finden. Beachtenswert ist, daß die beiden Methylenprotonen jeder Ligandenhälfte durch zwei Quartetts repräsentiert werden. Dieser Effekt wird offensichtlich durch eine Diastereotopie der Methylenprotonen verursacht, wie sie ähnlich auch bei tetranuklearen Komplexen zu beobachten ist.<sup>[148]</sup> Methylenprotonen sind immer dann diastereotop, wenn sie sich nicht durch Symmetrieoperationen ineinander überführen lassen.<sup>[164,165]</sup> In diesem Fall würde jedes Proton durch Kopplung mit seinem geminalen Nachbarn zuerst in ein Duplett aufspalten, welches dann mit der benachbarten Methylgruppe jeweils unter Bildung eines Doppelquartetts koppelt.

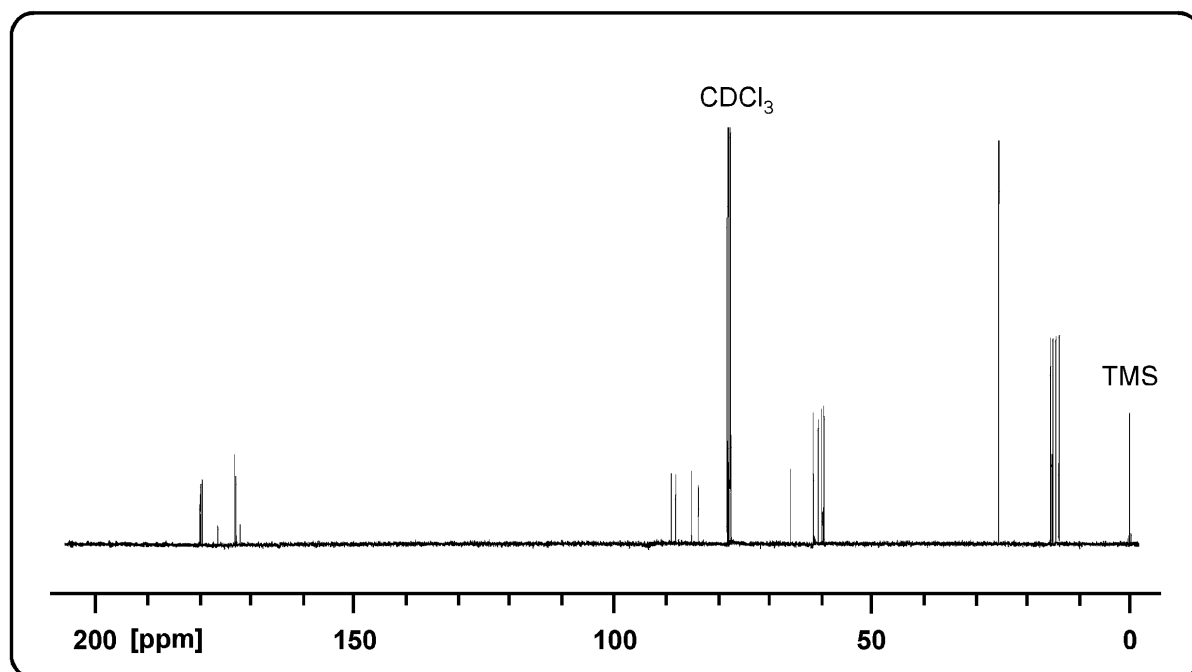
Desweiteren sind im Spektrum stets gleichbleibende Mengen an Wasser und Ethanol vertreten, welche sich auch durch Hochvakuumtrocknung nicht entfernen lassen. Wie die Kristallstrukturanalyse gezeigt hat, handelt es sich nicht um eingelagertes i-Propanol, sondern der Alkohol dient zur koordinativen Absättigung der vier äußeren Calciumatome. Die Signale der i-Propanol-Liganden liegen bei  $\delta = 1.02$  (Duplett, 2 CH<sub>3</sub>),  $2.09$  (Duplett, OH) und im Bereich zwischen  $3.86$  und  $4.15$  ppm (Multipllett, CH), welches von den Signalen der Methylenprotonen der Liganden überdeckt wird. Das Auftreten nur eines Signalsatzes für die vier Alkohol-Moleküle belegt wieder die S<sub>4</sub>-Symmetrie des Octamers in Lösung. Das scharfe Singulett bei  $\delta = 2.71$  ppm entspricht dem eingelagerten Solvens Wasser.



**Abb. 36:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des achtkernigen Calcium-Chelatkomplexes  $\{[\text{Ca}_8\text{L}_8]\cdot 4\text{iPrOH}\cdot \text{H}_2\text{O}\}$  **71c**.

Ebenso wie im Protonenresonanz- sind auch im  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 37) klar vier unterschiedliche Ligandenhälften zu erkennen. Die Signale der Methylgruppen der verbrückenden Chelatliganden liegen bei  $\delta = 14.31, 14.71, 15.02$  und  $15.43$  ppm, die der Methylgruppen des i-Propanols bei  $\delta = 24.43$  ppm. Die Signale der Methylenkohlenstoffe sind bei  $\delta = 58.37, 58.79, 59.09$  und  $59.62$  ppm zu erkennen. Die mit Protonen versehenen Chelat-Kohlenstoffe treten ebenfalls als vierfacher Satz bei  $\delta = 82.69, 84.08, 87.57$  und  $87.95$  ppm auf. Das Signal bei  $\delta = 65.70$  ppm kann den Methin-Kohlenstoffen der i-Propanol-Liganden zugeordnet werden. Für die verbleibenden Carbonylkohlenstoffe der chelatisierten Keto- und Esterfunktionen werden, in der Reihenfolge von hohem nach tiefem Feld, die Signale bei  $\delta = 171.50, 172.10, 172.30, 172.48, 176.07, 178.72, 179.10$  und  $179.34$  ppm registriert.

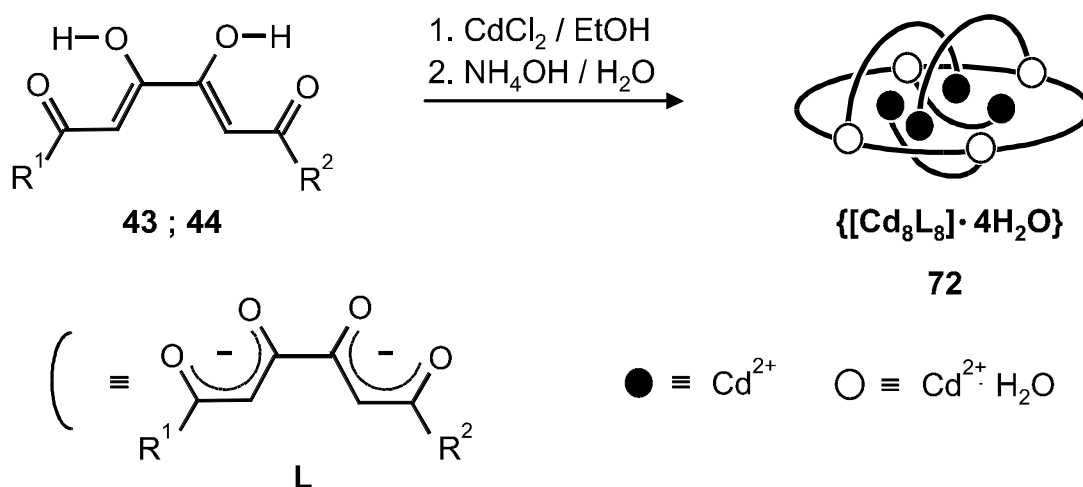
Der vierfache Satz der Chelat-Kohlenstoffe sowie der einfache Satz der Alkohol-C-Atome belegen wieder die in Lösung vorliegende  $S_4$ -Symmetrie des octameren Moleküls.


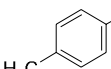

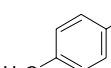


**Abb. 37:**  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des achtkernigen Calcium-Chelatkomplexes **71c**.

### 3.3.2. Synthese und Strukturen von octanuklearen Cadmium- und Mangan(II)-Komplexen

Ermotigt von den positiven Ergebnissen mit Calcium als Metall(II)-Zentrum war es naheliegend, das Komplexbindingpotential der Ketipinsäuredialkylester **43** und der isostrukturellen Tetraketone **44** auch an anderen Metall(II)-Systemen zu testen. Als geeignete Metalle boten sich, aufgrund der Stellung im Periodensystem, Magnesium und Barium und wegen des zu Calcium fast identischen Ionenradius, Cadmium und Mangan an. Orientierende Vorversuche, mit Magnesiumchlorid und Bariumchlorid als Metall(II)salze, verliefen jedoch negativ. Bei der Umsetzung von Cadmiumchlorid mit den Liganden **43** bzw. **44** in Ethanol fallen jedoch, bei langsamer Zugabe von Ammoniakwasser, farblose bis gelbe Niederschläge aus, die abfiltriert, getrocknet und aus Ethanol kristallisiert werden.



<b>72</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>	<b>g</b>	<b>h</b>
R <sup>1</sup>	OMe	OEt	OtBu	OMe	Me	iPr		
R <sup>1</sup>	OMe	OEt	OtBu	OEt	Me	iPr		

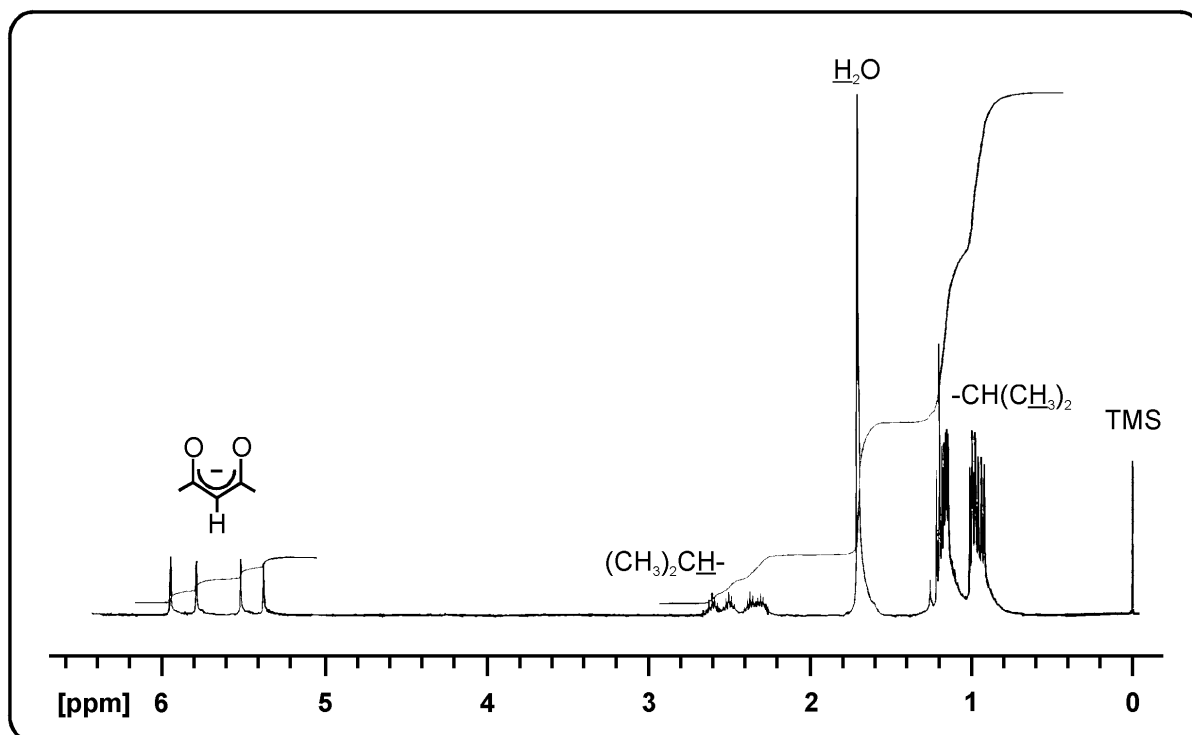
Die erhaltenen mikrokristallinen Produkte **72** sind an der Luft stabil und liefern FAB-Massenspektren,<sup>[119]</sup> die auf das Vorliegen achtkerniger

Spezies hindeuten. Die den Massenbereich  $m/z = 400$  bis  $4000$  Masseneinheiten abdeckende Spektren zeigen jeweils starke  $M^+$ -Signale, welche 8:8-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $\{[Cd_8L_8] \cdot 4H_2O\}$  **72** (Tab 3) entsprechen.

<b>72</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>	<b>g</b>	<b>h</b>
$[Cd_8L_8]^+$	2500	2724	3173	2612	2244	2693	3237	3462

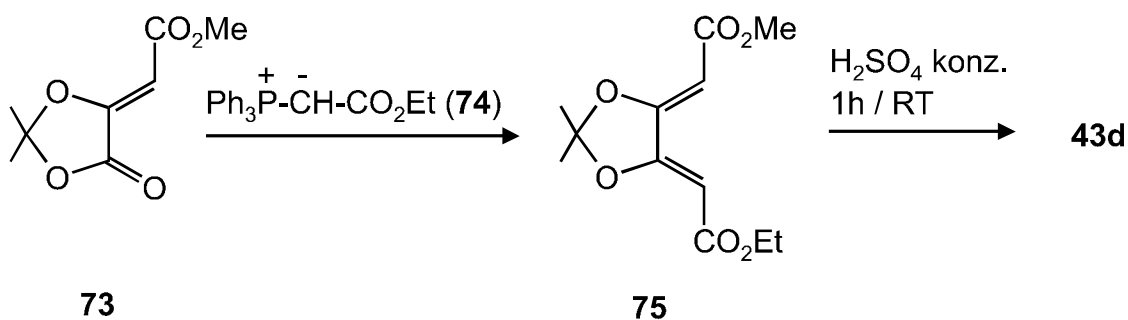
**Tab. 3:** Aus den FAB-MS-Daten erhaltene Werte der Molekülpeaks der octanuklearen Cadmium-Chelate **72** [119].

Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren der diamagnetischen Cadmium-Komplexe **72** bestätigen die Analogie zu den octanuklearen Calcium-Komplexen **71**. Die erhaltenen Spektren zeigen, daß in diesen Chelaten jeweils vier Liganden identisch sind, wobei sich die Ligandenhälften in verschiedenen magnetischen Umgebungen befinden. Stellvertretend für die Verbindungsklasse **72** wird das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **72f** (Abb. 38) diskutiert. Bei einer Aufnahme­frequenz von 400 MHz, im Solvens  $CDCl_3$ , erscheinen die olefinischen Protonen der Chelatringe des Ligandensystems als vier Singulettts bei  $\delta = 5.38, 5.52, 5.79$  und  $5.95$  ppm. Nur vier Signale repräsentieren also die insgesamt 16 vorhandenen Chelatsysteme (jeweils zwei pro Ligand). Für die Methin-Protonen der *i*-Propylgruppen erhält man vier zentrierte Septetts bei  $\delta = 2.31, 2.34, 2.51$  und  $2.61$  ppm, die Methylgruppen sind als acht Dupletts bei  $\delta = 0.93, 0.97, 0.98, 1.00, 1.15, 1.17, 1.19$  und  $1.21$  ppm zu finden. Beachtenswert ist dabei, daß die beiden Methylgruppen jeder Ligandenhälfte durch zwei Dupletts repräsentiert werden, demnach müssen die beiden Methylgruppen jeder Ligandenhälfte diastereotop sein. Des weiteren ist im Spektrum eine stets gleichbleibende Menge Wasser vertreten, welche sich auch durch Hochvakuumtrocknung nicht entfernen läßt. Das scharfe Singulett bei  $\delta = 1.71$  ppm entspricht dabei den Wasser-Protonen.

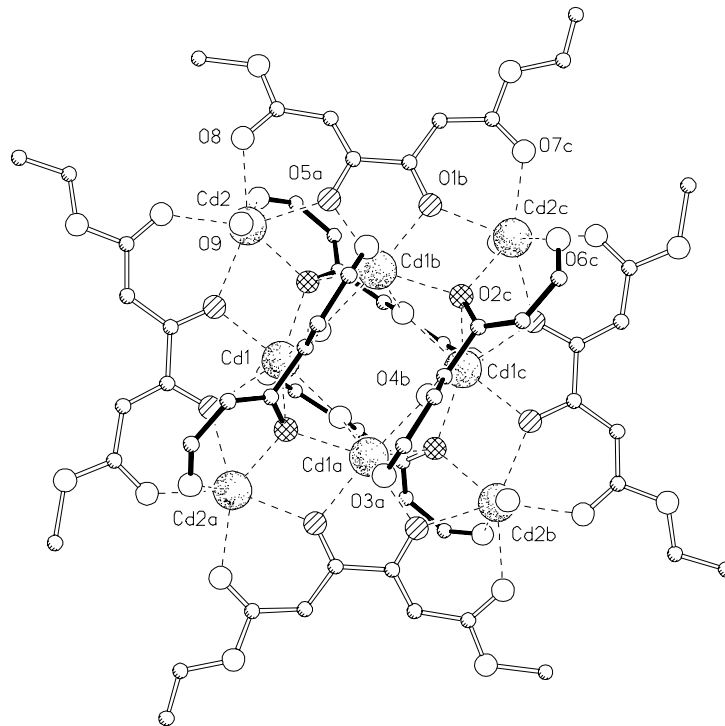


**Abb. 38:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) des achtkernigen Cadmium-Chelatkomplexes {[Cd<sub>8</sub>L<sub>8</sub>]-4 H<sub>2</sub>O} **72f**.

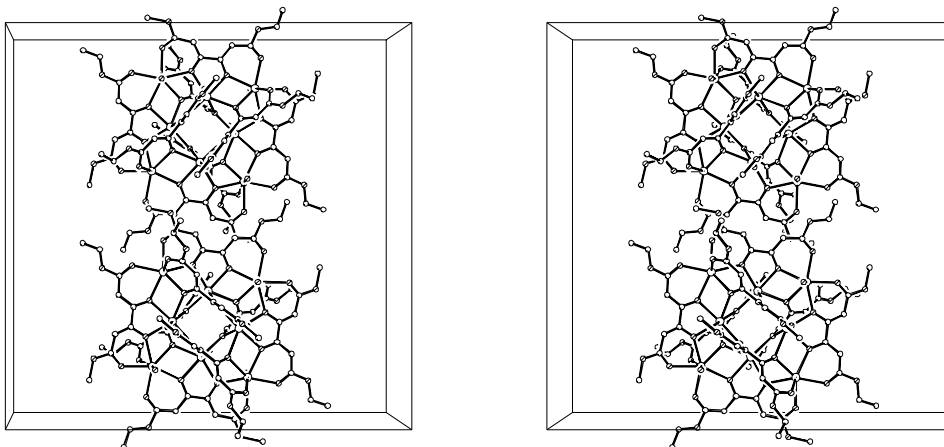
Zur widerspruchsfreien Charakterisierung der octameren Komplexe {[Cd<sub>8</sub>L<sub>8</sub>]-4 H<sub>2</sub>O} **72** haben wir versucht röntgenfähige Kristalle zu züchten. Dies mißlang jedoch bei den Produkten **72a-c,e-h**. Um gegebenenfalls, aufgrund günstigerer Packungseffekte, dennoch eine Kristallstruktur zu erhalten, haben wir aus dem 1,3-Dioxolan **73** und Ethoxycarbonylmethyltriphenylphosphoran **74** über das Ketipinsäurederivat **75**, den gemischten Ketipinsäureethylmethylester **43d** synthetisiert<sup>[166]</sup> und daraus den entsprechenden Achtkernkomplex **72d** dargestellt. Der Ligand **43d** wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. STACHEL, Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, hergestellt.<sup>[167]</sup>



Bemerkenswert ist, daß aus dem entstandenen Isomerengemisch (Einzelheiten siehe Experimentelles) ein Isomer, rein und in Form von für eine röntgenographische Kristallstrukturanalyse<sup>[168]</sup> geeigneter Einkristalle, erhalten wurde. Demnach liegt Isomer **72d** im Kristall als Tetrahydrat  $\{[\text{Cd}_8\text{L}_8]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$  vor (Abb. 39 u. 40). Von den acht Cadmiumionen sind jeweils vier identisch und bilden die Ecken von zwei verschieden großen Quadraten mit gemeinsamen Zentrum, von denen das kleinere um  $45^\circ$  gegen das größere versetzt ist. Die vier äußeren Cadmiumionen sind durch einen Satz von vier Ketipinsäuremethylethylesterdianionen, die nahezu in einer Ebene ( $E^1$ ) liegen, über die beiden Estercarbonylsauerstoffatome  $\mu_1$  verknüpft. Die beiden Ketocarbonylsauerstoffatome dieser vier Liganden sind  $\mu_2$  gebunden und verbrücken, innen und außen liegende, Cadmiumionen. Weiterhin ist an die vier äußeren Cadmiumionen alternierend oberhalb und unterhalb von  $E^1$  je ein Wassermolekül über Sauerstoff koordiniert. Senkrecht zu  $E^1$  und oberhalb und unterhalb dieser Ebene liegen je zwei Liganden in zwei zueinander nahezu parallelen und gegeneinander versetzten Ebenen mit  $[(E^2 \parallel E^3) \perp (E^4 \parallel E^5)]$ . Jedes dieser vier Ketipinsäurediesterdianionen ist über die Estercarbonylsauerstoffatome  $\mu_1$  an ein außen und ein innen liegendes Cadmiumion und über ein Ketocarbonylsauerstoffatom  $\mu_2$  sowie über das andere  $\mu_3$  an zwei innen liegende Cadmiumionen gebunden. Somit sind alle acht Cadmiumionen siebenfach koordiniert.

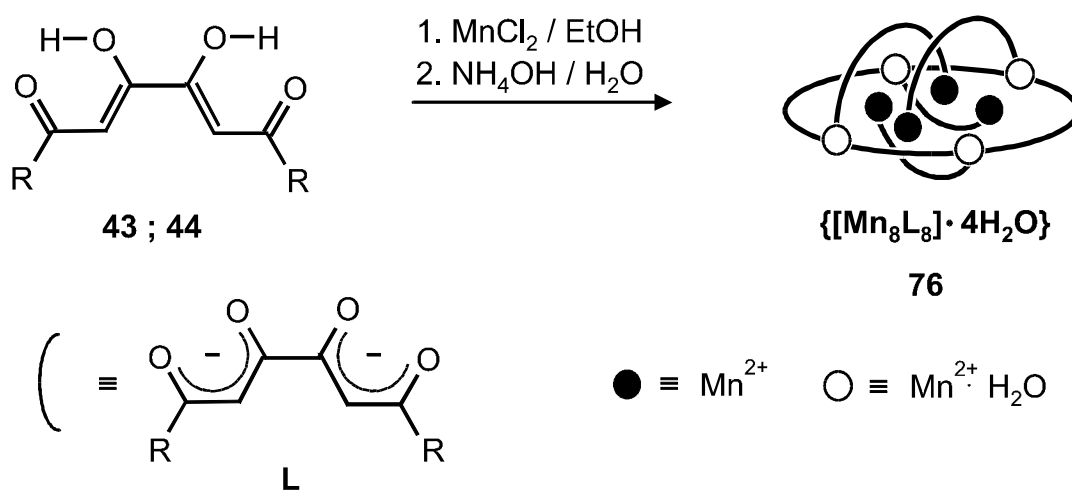


**Abb. 39:** Struktur von **72d** im Kristall. Ansicht entlang der kristallographischen  $S_4$ -Achse: Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen und Methoxy- und Ethoxygruppen nur bei den in der Zeichenebene liegenden Liganden dargestellt.



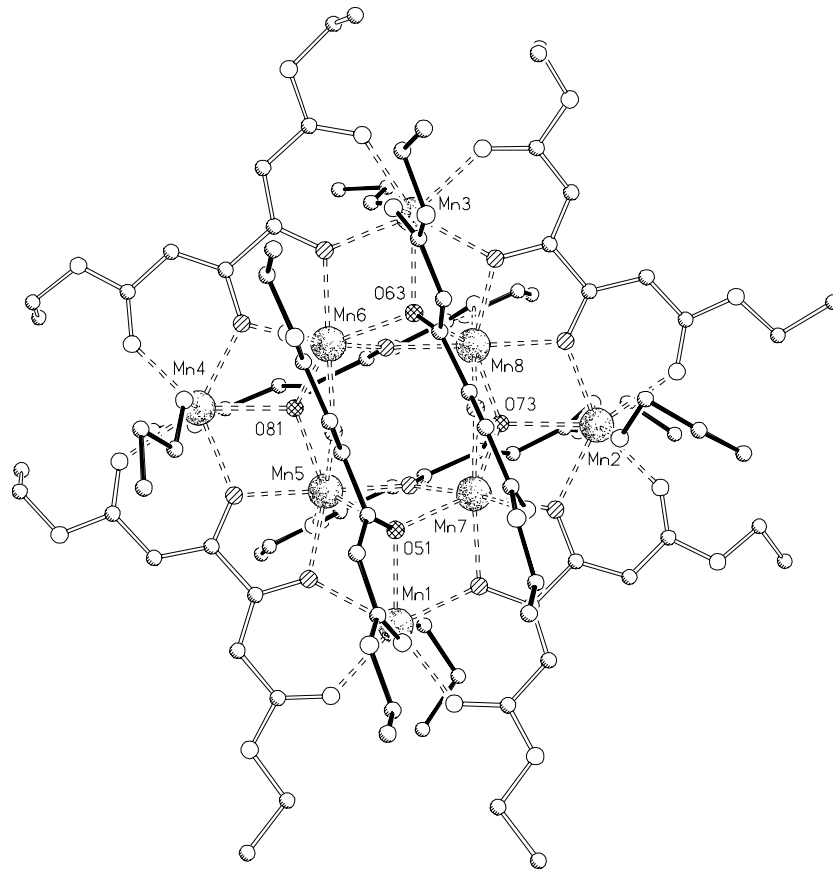
**Abb. 40:** Stereoansicht der Struktur von **72d** im Kristall. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen.

Die Existenz anderer in der Literatur beschriebener Mehrkernkomplexe, bestehend aus verbrückenden Carboxylat-Liganden und Fe-, Mo- und vor allem Mn-Zentren, <sup>[155-158,161,162]</sup> lassen den Aufbau supramolekularer Systeme mit den tetradentaten Liganden **43** bzw. **44** erwarten. Entsprechend liefert die Umsetzung der Ketipinester **43a-c** bzw. der Tetraketone **44a,c,e,f** mit Mangan(II)chlorid, in Ethanol und Ammoniakwasser als Base, die polynuklearen Metallchelate **76**.



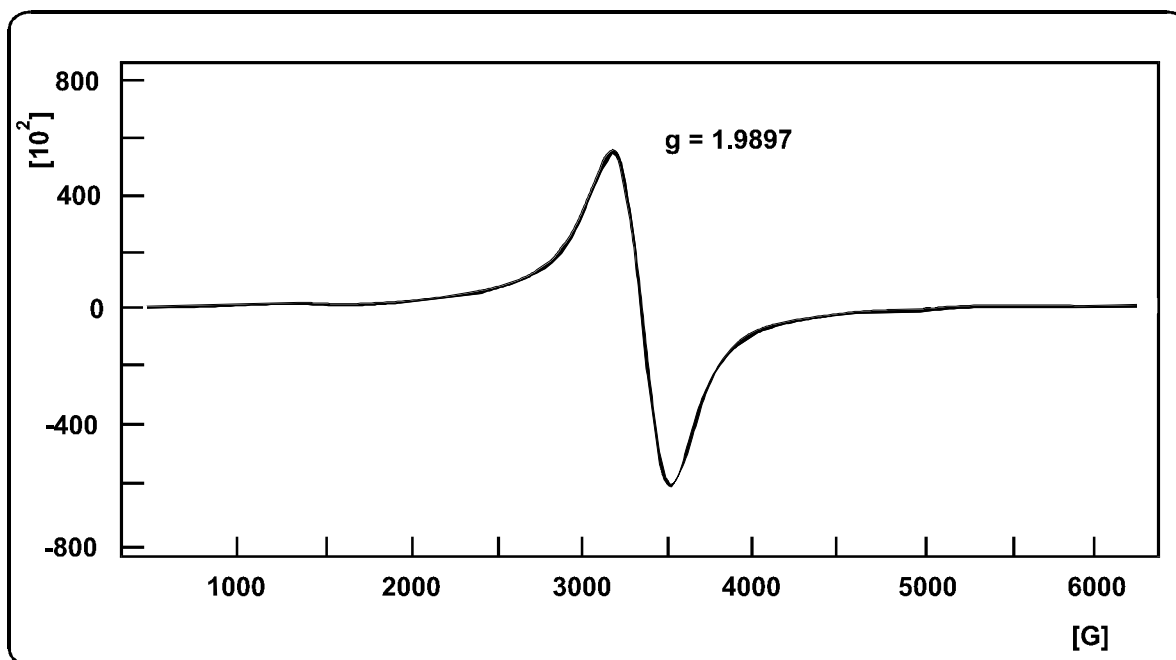
<b>76</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>	<b>g</b>
R	OMe	OEt	OtBu	Me	tBu		

Die Analyse der FAB-Massenspektren<sup>[119]</sup> zeigt, daß es sich bei den entstandenen Produkten **76** ebenfalls um octanukleare Metallkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $\{[\text{Mn}_8\text{L}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$  handelt. Um einen eindeutigen Beweis der molekularen Struktur dieser octameren Mangan(II)-Verbindungen zu bekommen, wurde von dem Komplex **76b** durch Kristallisation aus n-Propanol röntgentaugliche Kristalle gezüchtet und eine Kristallstrukturanalyse<sup>[126,169]</sup> durchgeführt. Danach ist der Komplex **76b** isostrukturell zu dem entsprechenden Calcium- **71c** bzw. Cadmium-Komplex **72d**, jedoch koordinieren an die vier äußeren Mangan(II)-Zentren nicht Wasser oder i-Propanol, sondern vier n-Propanolmoleküle (Abb. 41).



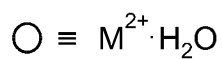
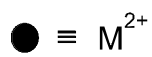
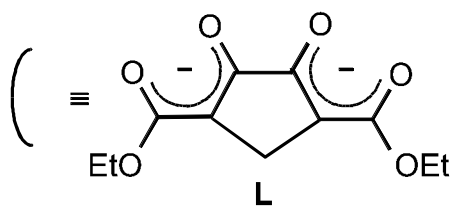
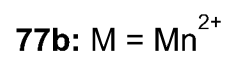
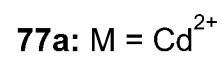
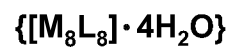
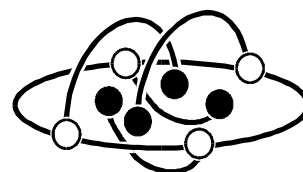
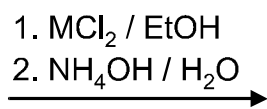
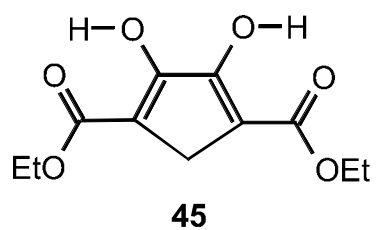
**Abb. 41:** Struktur des octanuklearen Mangan-Komplexes  $\{[Mn_8L_8] \cdot 4n\text{-PrOH}\}$  **73b** im Kristall.

Aufgrund der ungepaarten Elektronen ist **76f** ( $Mn^{2+}$ :  $I = 5/2$ ,  $n = 100\%$ ) für ESR-Untersuchungen geeignet. Die Analyse von ESR-Spektren liefert Rückschlüsse auf das jeweilige Metall und dessen Valenzzustand. Der sogenannte g-Faktor (Landé-Faktor) ist dabei eine für paramagnetische Verbindungen charakteristische Größe.<sup>[134]</sup> Er beträgt für zweiwertige Mangankomplexe etwa  $g \approx 2.0$ . Dieser Wert wird auch für den achtkernigen Mn(II)-Komplex **76f** gefunden. Abb. 42 zeigt das ESR-Spektrum<sup>[135]</sup> einer, glasartig in  $CH_2Cl_2$  erstarrten, Probe von **76f** bei 5K; man erkennt ein starkes Signal bei  $g = 1.9897$ .



**Abb. 42:** ESR-Spektrum einer eingefrorenen Lösung des octanuklearen Mangan-Komplexes **73f** im Kristall [135].

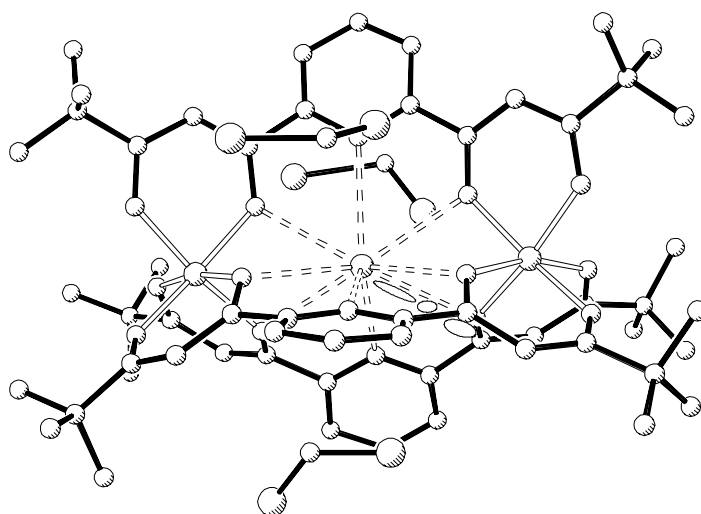
Wie in Kap. 3.1.1. beschrieben, kommt neben den Ketipinestern **43** bzw. den Tetraketonen **44** auch das Ligandensystem **45**, der 4,5-Dihydroxy-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonsäurediethylester, als Brückenligand beim Aufbau *supramolekularer* Strukturen in Frage. So wurde der Diethylester **45** mit Cadmiumchlorid bzw. Mangan(II)chlorid in Ethanol, mit Ammoniakwasser als Base, umgesetzt. Bei den erhaltenen Produkten **77** handelt es sich, den FAB-Massenspektren<sup>[119]</sup> entsprechend, ebenfalls um octanukleare Metall(II)-Chelatkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $\{[M_8L_8] \cdot 4H_2O\}$  **77** (**a**:  $M = Cd^{2+}$ ; **b**:  $M = Mn^{2+}$ ).



### 3.4. Achtkernige bis(tripelhelicale) Metall(II)-Komplexe

#### 3.4.1. Synthese von Tetraketon-Liganden mit 2,6-Pyridin-Spacern

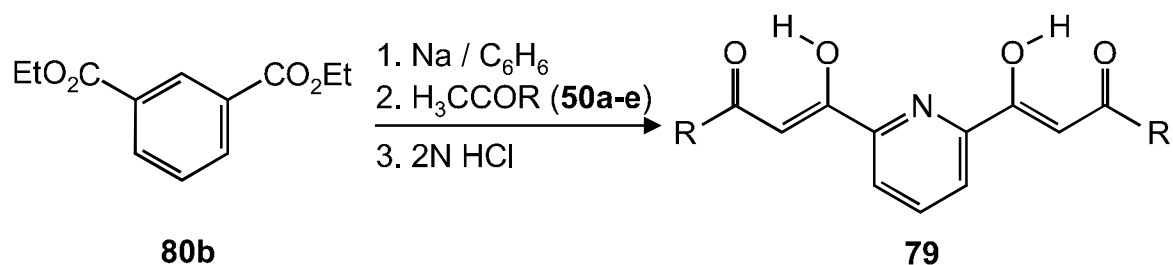
Welche Auswirkungen eine Erhöhung der Dentizität der vierzähligen Ligandensysteme **43** und **44** auf Struktur und Zusammensetzung von polynuklearen Metall(II)-Komplexen hat, soll am Beispiel der potentiell pentadentaten Pyridin-verbrückten Bis- $\beta$ -diketone **79** gezeigt werden. Die Chelatoren **79** fanden bereits mehrmals Verwendung als Liganden, so z. B. bei FENTON, der sie in Form ihrer Schiffschen Basen zur Synthese zweikerniger Übergangsmetallkomplexe einsetzte.<sup>[114,116]</sup> SEITZ<sup>[170]</sup> und DRESEL<sup>[6]</sup> verwendeten die Liganden **79** für die Darstellung dinuklearer *{2}*-metalla-Cryptate der Zusammensetzung  $[M_c(Fe_2L_3)X]$  ( $M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ ;  $X = \text{Anion}$ ). Der entsprechende Kalium-Einschlußkomplex **78** ist in Abb. 43 dargestellt.<sup>[96]</sup>



**Abb. 43:** Struktur des *{2}*-metalla-Cryptates  $[K_c(Fe_2L_3)PF_6]$  **78**.

Die Darstellung der Liganden **79** erfolgt durch eine doppelte CLAISEN-Kondensation, ausgehend von 2,6-Pyridindicarbonsäurediethylester **80b** und den entsprechenden Methylketonen **50a-e**, unter Verwendung von elementarem Natrium als Base. Die entstehenden Natriumsalze werden

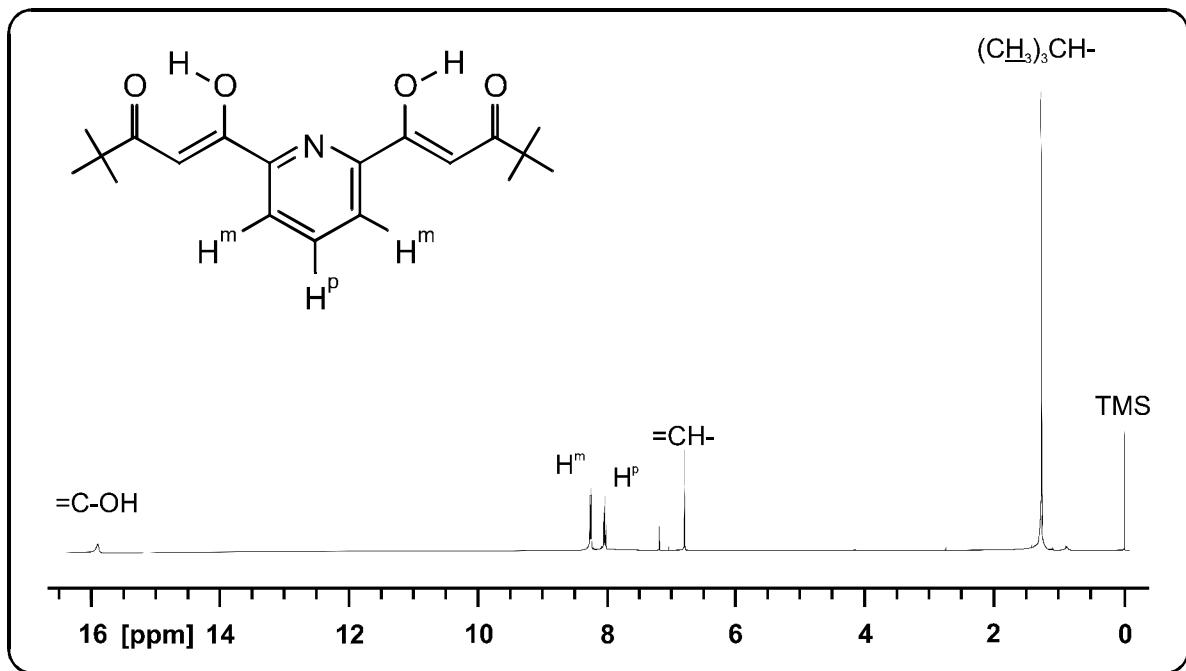
abfiltriert, getrocknet und nach saurer Hydrolyse werden die Produkte **74**, zur Reinigung aus Methanol, umkristallisiert.<sup>[171]</sup>



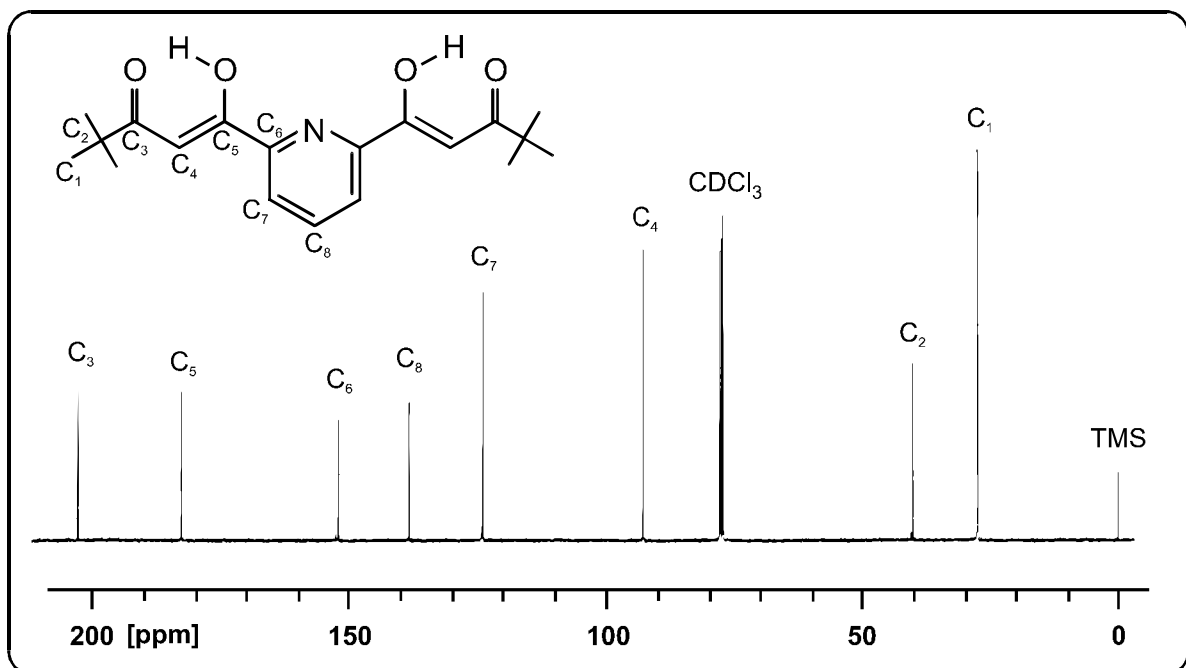
79	a	b	c	d	e
R	Me	iPr	tBu		

Stellvertretend wird das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **79c** (Abb. 44) diskutiert. Das Singulett bei  $\delta = 1.30$  ppm wird den sechs Methylgruppen der beiden *tert*-Butyl-Substituenten zugeordnet. Die olefinischen Protonen der beiden Chelat-Systeme erscheinen als Singulett bei  $\delta = 7.13$  ppm und die aromatischen Protonen werden durch das Triplett bei  $\delta = 7.99$  ppm bzw. durch das Dublett bei  $\delta = 8.19$  ppm repräsentiert. Das breite, nicht aufgelöste Singulett bei  $\delta = 15.90$  ppm entspricht den beiden sauren Protonen der Verbindung **79c**.

Die acht Signale des  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums (Abb. 45) von **79c** lassen sich folgendermaßen zuordnen. Die beiden Peaks im aliphatischen Bereich bei  $\delta = 27.24$  und  $39.87$  ppm werden den *tert*-Butylgruppen zugeschrieben. Die zwei Doppelbindungskohlenstoffe der Chelatringe erscheinen bei  $\delta = 92.59$  ppm, während den drei aromatischen Kohlenstoffkernen die Signale bei  $\delta = 123.98$ ,  $138.21$  und  $151.86$  ppm entsprechen. Die Peaks bei  $\delta = 182.39$  und  $202.78$  ppm lassen sich auf die Enolat- bzw. Ketogruppen zurückführen.



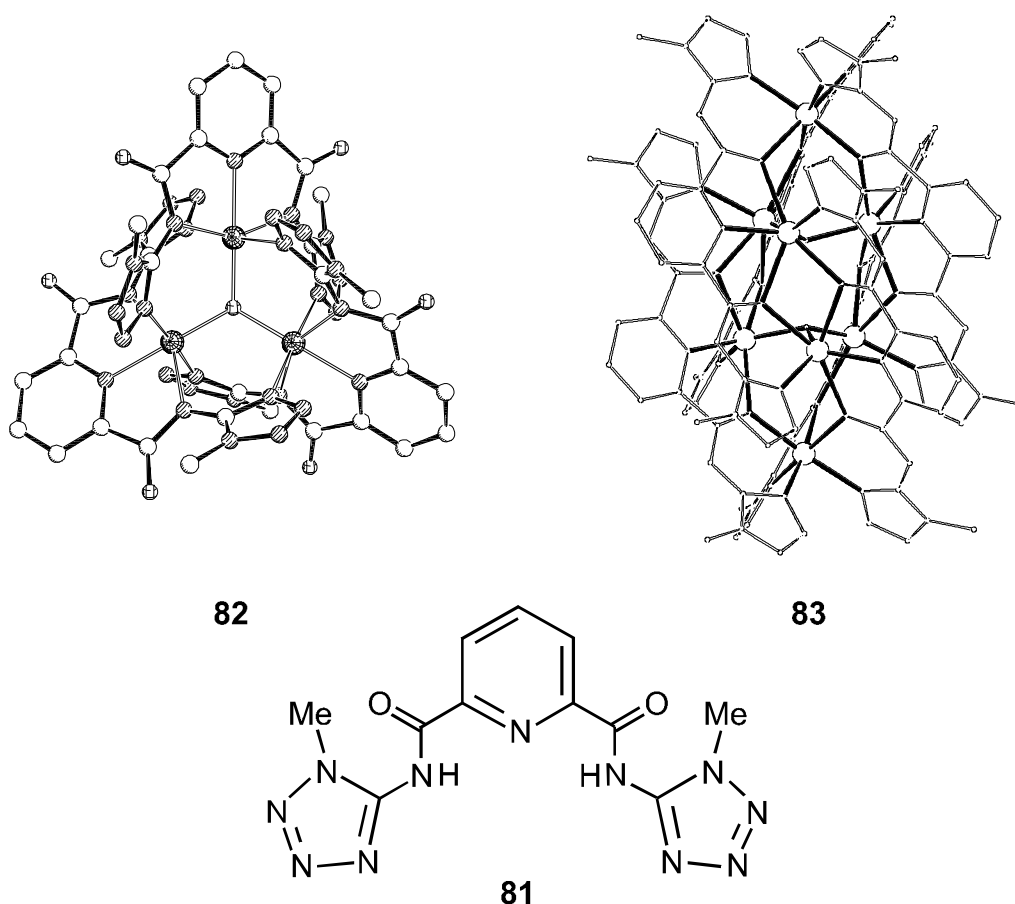
**Abb. 44:**  $^1H$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $CDCl_3$ ) von **79c**.



**Abb. 45:**  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (100.5 MHz,  $CDCl_3$ ) von **79c**.

### 3.4.2. Synthese und Struktur octanuklearer bis(tripelhelicaler) Cadmium- und Mangan(II)-Komplexe

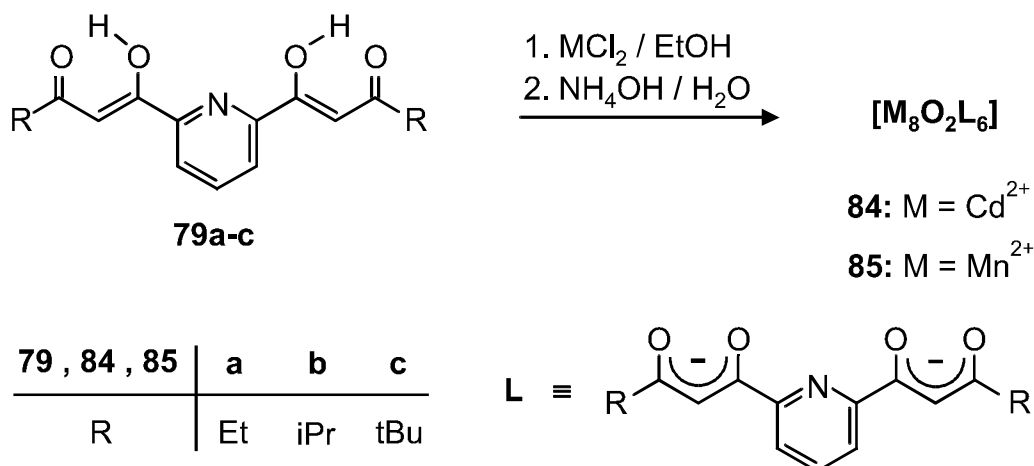
TRUMMER gelang es, durch Komplexierung des fünfzähligen tritopen Liganden **81** an verschiedene Übergangsmetalle, den tripelhelicalen  $\mu_3$ -Oxotri Eisen-Komplex<sup>[171]</sup> **82** bzw. das achtkernige Zink(II)-Bis(tripelhelicat)<sup>[172]</sup> **83** herzustellen (Abb. 46).



**Abb. 46:** Strukturen des tripelhelicalen  $\mu_3$ -Oxotri Eisen-Komplex **82** und des octanuklearen Zink(II)-Bis(tripelhelicates) **83** [173,174].

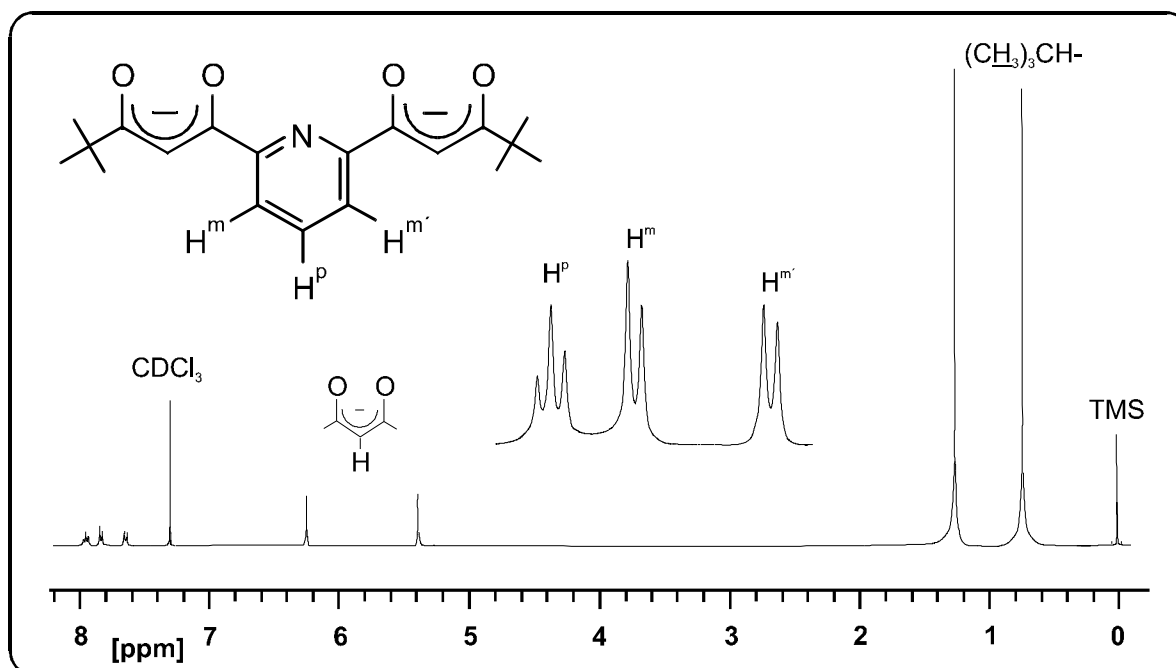
Die Pyridin-verbrückten Bis- $\beta$ -diketone **79** sollten durch Reaktion mit geeigneten Metallsalzen analoge Koordinationsverbindungen ergeben. Dementsprechend liefert die Umsetzung der Liganden **79a-c** mit Cadmium- bzw. Mangan(II)chlorid in Ethanol, unter Verwendung von

12%iger Ammoniumhydroxidlösung als Base, die gelb- bis orangefarbenen Produkte **84** und **85**. Ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln deutet bereits darauf hin, daß es sich nicht um unspezifische Koordinationspolymere, sondern um definierte, durch *Selbstorganisation* entstandene Verbindungen handelt.



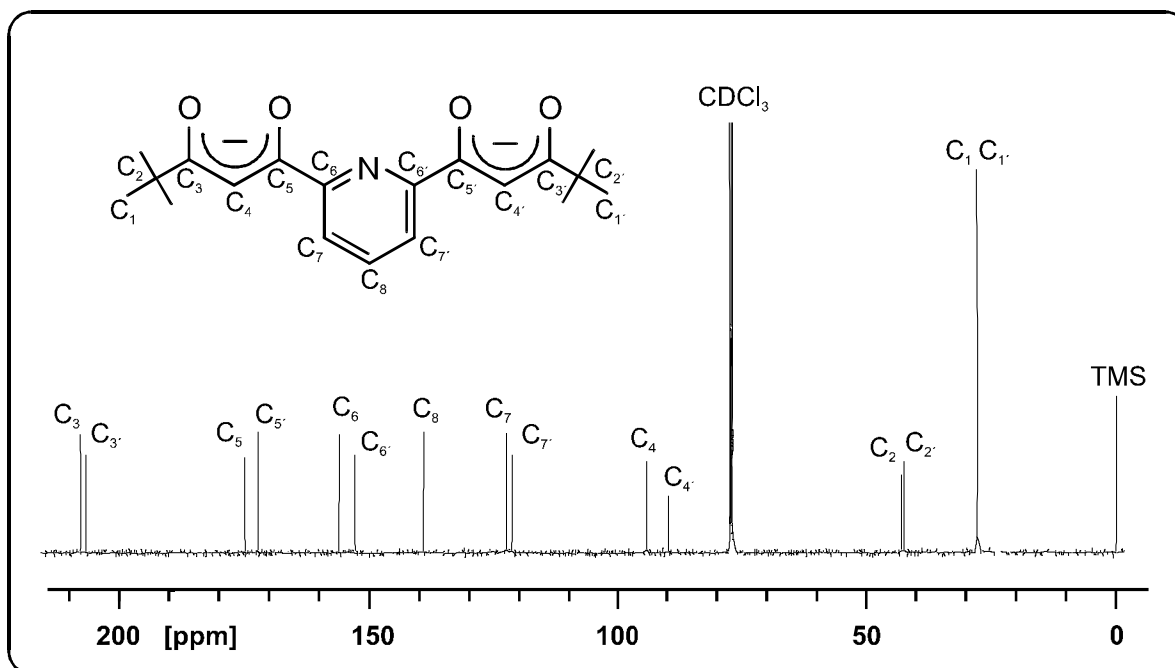
Nach den Elementaranalysen handelt es sich bei den erhaltenen Produkten um Koordinationsverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{M}_4\text{L}_3\text{O}]_n$  ( $\text{M} = \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ). Um diesen Befund genauer zu analysieren wurden FAB-massenspektroskopische Untersuchungen<sup>[119]</sup> durchgeführt. Dabei lieferten die signalarmen FAB-Spektren eindeutige Hinweise auf das Vorliegen achtkerniger Metall(II)-Cluster. Die intensivitätsstärkste und zugleich höchste zu detektierende Signalgruppe im makromolekularen Bereich steht jeweils im Einklang mit einem octanuklearen Metall(II)-Chelatkomplex der Zusammensetzung  $[\text{M}_8\text{O}_2\text{L}_6]$  (**84:**  $\text{M} = \text{Cd}^{2+}$ ; **85:**  $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$ ). Genauere Aussagen über Struktur und Symmetrie der erhaltenen Komplexe **84** und **85** lassen sich durch NMR-spektroskopische Untersuchungen der diamagnetischen Cadmium-Verbindungen **84** treffen. Aus dem  $^1\text{H}$ -Spektrum von **84c** (Abb. 47) geht eindeutig hervor, daß alle sechs Liganden des Komplexes chemisch identisch sein müssen, wohingegen sich die beiden Hälften jedes Liganden in verschiedenen magnetischen Umgebungen befinden. So beobachtet man zwei Singulettts bei  $\delta = 0.71$  und  $1.24$  ppm, für die jetzt chemisch unterschiedlichen *tert*-Butylgruppen, der im Komplex

gebundenen Liganden. Entsprechend erscheinen die olefinische Chelat-Protonen als zwei Singulets bei  $\delta = 5.35$  und  $6.22$  ppm und die meta-Protonen der aromatischen Systeme als zwei zentrierte Dubletts bei  $\delta = 7.57$  und  $7.79$  ppm. Lediglich das Triplett für die para-Wasserstoffkerne der Pyridinringe bleibt durch die Komplexierung der Liganden nahezu unberührt.



**Abb. 47:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des achtkernigen Cadmium-Komplexes  $[\text{Cd}_8\text{O}_2\text{L}_6]$  **84c**.

Im Einklang damit liefert das  $^1\text{H}$ -entkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **84c** (Abb. 48). Man kann daraus deutlich den durch die Komplexierung des freien Liganden **79c** (acht  $^{13}\text{C}$ -Signale, vgl. Abb. 45) verursachten Verlust der Spiegelebene als Symmetrieelement erkennen. Im Komplex **84c** liefert deshalb jeder Kohlenstoffkern des Liganden ein Signal, wodaus 15 getrennte Peaks resultieren.

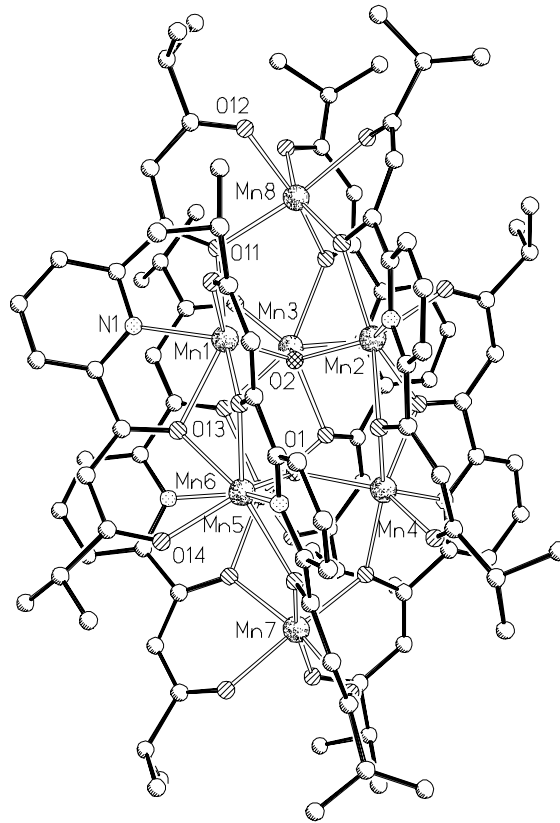


**Abb. 48:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des achtkernigen Cadmium-Komplexes  $[\text{Cd}_8\text{O}_2\text{L}_6]$  **84c**.

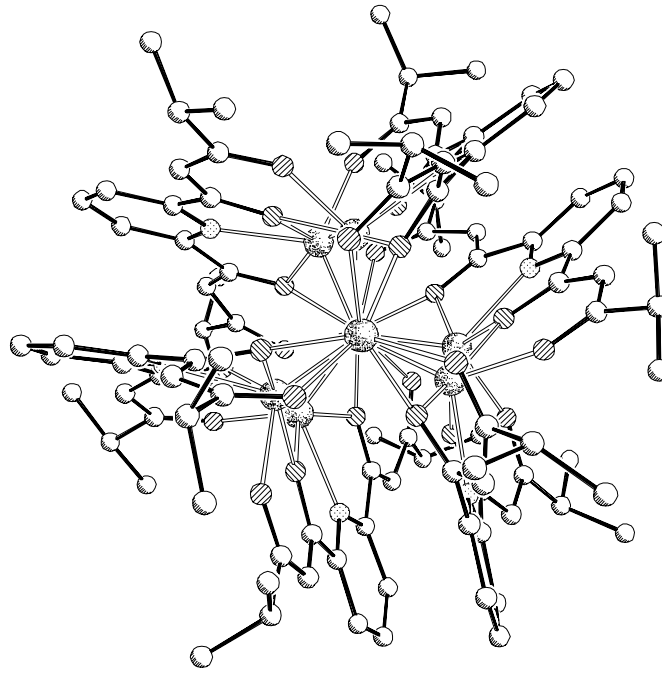
Zur vollständigen und widerspruchsfreien Aufklärung der molekularen Struktur der octameren Metall(II)-Cluster **84** bzw. **85** konnte von der Mangan-Verbindung **85b** eine Kristallstrukturanalyse<sup>[126]</sup> angefertigt werden. Nach dem Ergebnis dieser Untersuchung liegt der Mangan(II)-Komplex **85b** im Kristall als neutrales achtkerniges Bis(tripelhelicat) vor.<sup>[173]</sup> Das Gerüst des Komplexes wird aus einem zweifach überdachten, leicht verzerrten trigonalen Prisma aus acht Mangan(II)-Ionen gebildet, auf dessen Dreiecksflächen je ein  $\mu_3\text{-O}^{2-}$ -Ion sitzt. Diese beiden  $\mu_3$ -gebundenen Sauerstoffe O(1) bzw. O(2) (Abb. 49) sind dabei 259 pm voneinander entfernt. Jeder der sechs zweifach-negativ geladenen fünfzähligen Liganden L verknüpft drei Metallzentren. Die Koordination eines Liganden erfolgt dabei über die beiden  $\mu_1$ -bindenden Keto-Sauerstoffe O(12,14), einen Pyridin-Stickstoff N(1) sowie die beiden  $\mu_2$ -verbrückenden Enolat-Sauerstoffen O(11,13).

Die atipodischen Manganatome Mn(7,8) werden von je drei Liganden, je einem  $\mu_2$ -Enolat-O-Donor und einer  $\mu_1$ -Ketocarbonylfunktion oktaedrisch umgeben. Die sechs *zentralen* Metallatome (trigonales

Prisma) werden hingegen von einem  $\mu_3\text{-O}_2^-$ -Liganden, zwei  $\mu_2$ -Enolat-Sauerstoffen und einem  $\mu_1$ -Pyridin-Stickstoff eines Liganden **79b** sowie einem Enolat-O-Donor und der Ketocarbonylfunktion eines zweiten Liganden **79b** verzerrt oktaedrisch koordiniert.

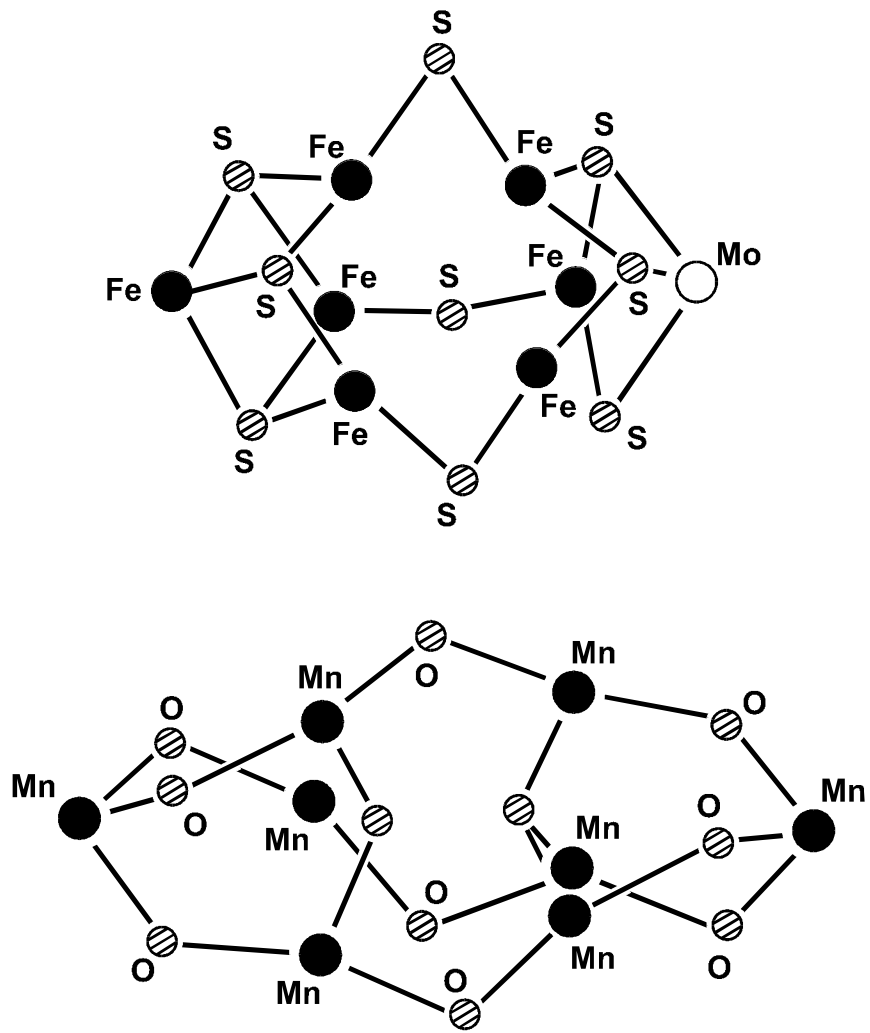


**Abb. 49:** Seitenansicht der Struktur des achtkernigen Mangan-Komplexes  $[\text{Mn}_8\text{O}_2\text{L}_6]$  **85b** im Kristall.



**Abb. 50:** Struktur des achtkernigen Mangan-Komplexes  $[\text{Mn}_8\text{O}_2\text{L}_6]$  **85b** im Kristall (Aufsicht).

Betrachtet man lediglich den Kern des octanuklearen Chelatkomplexes **85b**, ohne die Ligandensphäre, so fällt deutlich die strukturelle Ähnlichkeit zu dem Eisen-Molybdän-Cofaktor des Enzyms Nitrogenase auf, welche erst kürzlich kristallographisch bestimmt werden konnte.<sup>[174,175]</sup> Der Cofaktor besteht aus zwei Würfelfragmenten, von denen eines vier Eisenatome, das andere drei Eisenatome und ein Molybdänatom enthält.



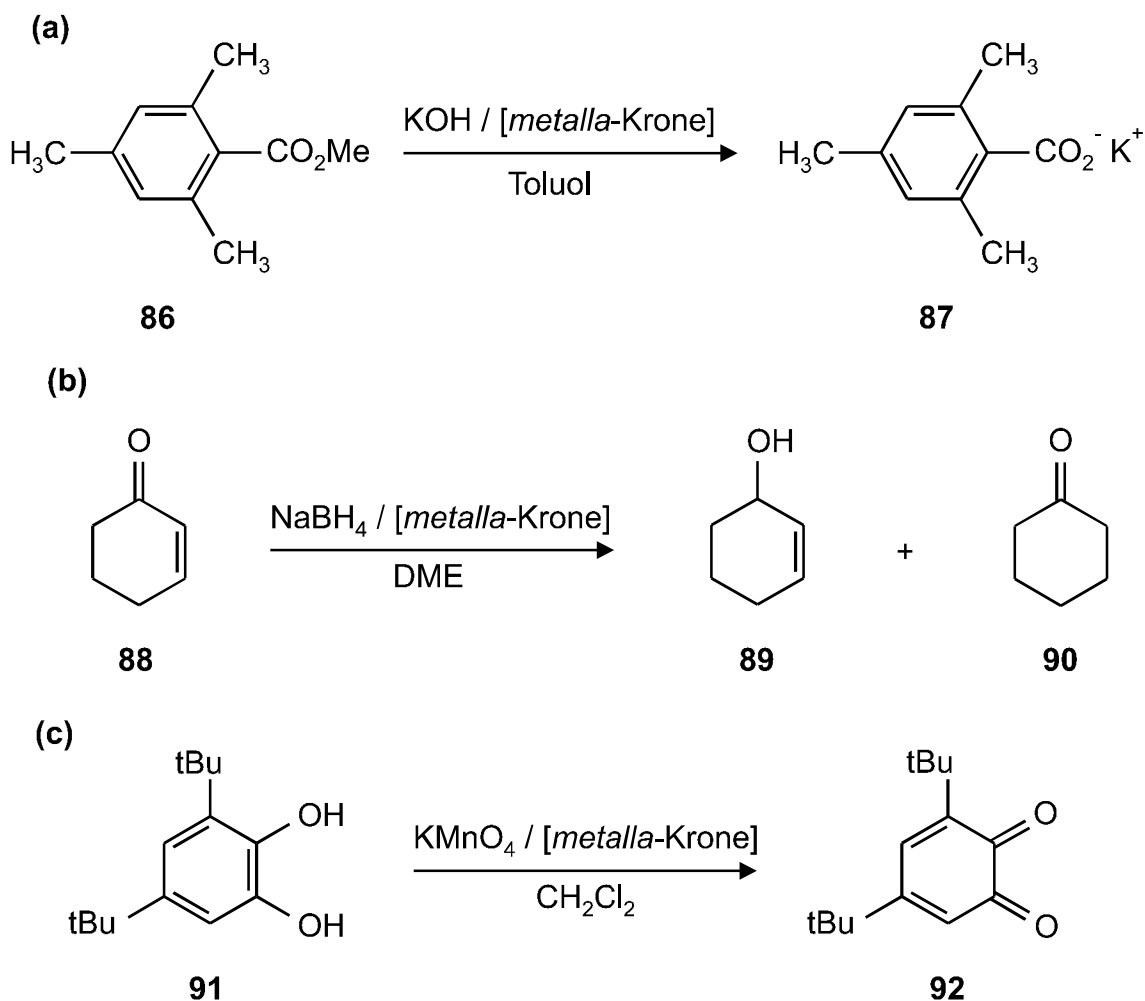
**Abb. 51:** Oben: Erhaltene Struktur des Eisen-Molybdän-Cofaktors des Molybdän-Eisen-Proteins von Nitrogenase [174,175].

Unten: Reduzierte Darstellung des oktanuklearen Chelatkomplexes **85b** (abgebildet ist nur der Kern des Komplexes mit den verbrückenden Sauerstoffatomen).

## 4. AUSBLICK

Das *metalla*-Kronenether-System **54** zeigt nicht nur eine strukturelle Ähnlichkeit zu vergleichbaren *organo*-Kronenethern, es ist auch in funktioneller Hinsicht seinen organischen Pendants analog. Dies äußert sich in den Strukturen der unterschiedlichsten Einschluß-Komplexe **55-63**.

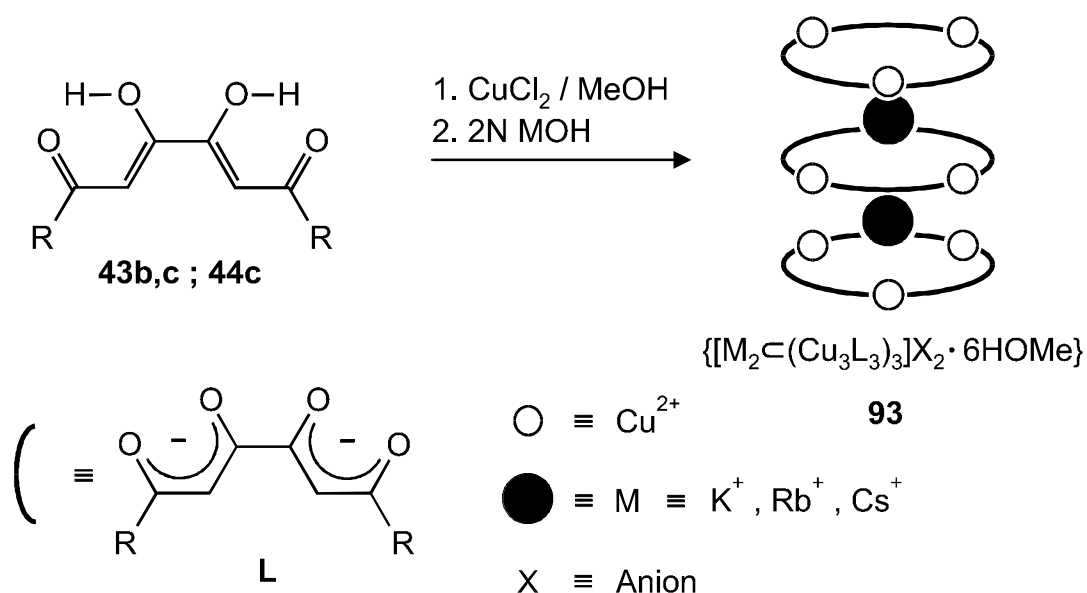
Neben der Realisierung ästhetischer *supramolekularer* Strukturen darf, gerade heutzutage, der anwendungsorientierte Einsatz der vorgestellten Systeme nicht außer acht gelassen werden. Deshalb wird zur Zeit, im Rahmen einer Diplomarbeit,<sup>[106]</sup> die Verwendung der *metalla*-Kronenether  $[Cu_3L_3]$  **54** als Katalysatoren in der organischen Synthese näher untersucht.



Die Reihe der, möglicherweise durch *metalla*-Kronenether katalysierten, Reaktionen reicht dabei von der Hydrolyse sterisch gehinderter Ester<sup>[176,177]</sup> (a) über Reduktionen mittels Metallhydriden<sup>[178]</sup> (b) bis hin zu phasentransferkatalysierten Oxidationen (c).<sup>[60]</sup> Weiterhin sind eine Vielzahl anderer Reaktionen in der Literatur beschrieben.<sup>[168]</sup>

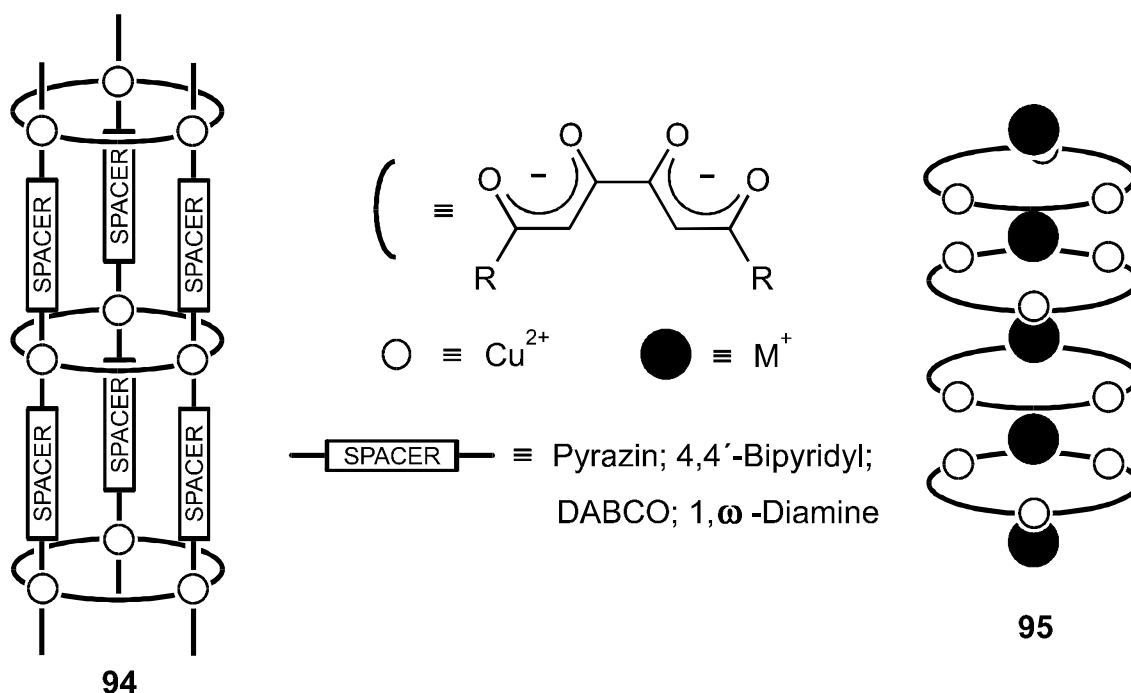
Die *metalla*-Coronanden **54** haben gegenüber den entsprechenden *organo*-Kronenethern den Vorteil, daß sie synthetisch sehr leicht zugänglich sind. Außerdem dürften sie sich, wegen ihrer geringeren Löslichkeit, bei der Aufarbeitung der Produktgemische besser abtrennen lassen als vergleichbare *organo*-Kronenetherverbindungen.

Aus struktureller Sicht darf man bei den *metalla*-Kronenether-Systemen noch einiges erwarten. So ist beispielsweise ein Tripeldecker-Komplex **93** der allgemeinen Zusammensetzung  $\{[M_2C(Cu_3L_3)_3]X_2\}$  (M = eingeschlossenes Kation ; X = Gegenion) durchaus denkbar, zumal in den FAB-Massenspektren der *metalla*-Kronenether-Sandwichkomplexe  $\{[M_2C(Cu_3L_3)_2](OH) \cdot 6HOMe\}$  **61c-e** (M = K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>), bei sehr großer Verstärkung, Anzeichen für die Existenz derartiger Tripeldecker-Komplexe vorliegen.



Die sehr schwachen Peaks können jedoch auch durch Aggregation der Komplexfragmente entstanden sein; ein derartiges Phänomen trat allerdings bei den übrigen untersuchten Komplexen nicht auf.

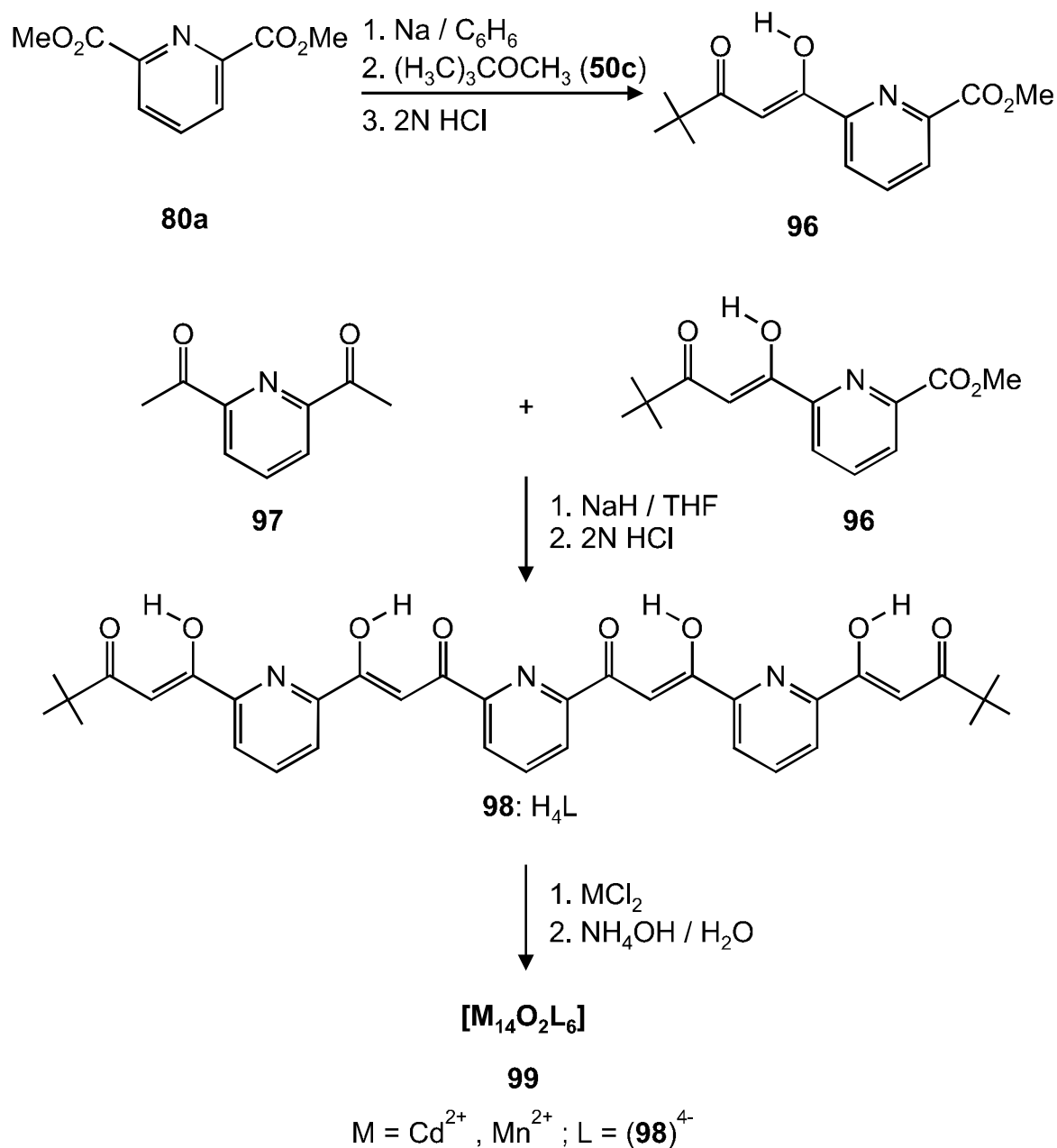
Die potentielle Möglichkeit der Synthese von Tripeldecker-Systemen wie **93** läßt den gezielten Aufbau von Ionenkanälen über geeignete Spacer-Liganden (z. B. Pyrazin, DABCO, 1, $\omega$ -Diamine, 4,4'-Bipyridyl) für durchaus realistisch erscheinen. Dabei sind zwei grundsätzlich voneinander verschiedene Kanäle **94** bzw. **95** denkbar. Ausgehend von einfachen *metalla*-Kronenethern erwartet man „leere“ Röhren, während ausgehend von *metalla*-Coronaten Kanäle mit eingeschlossenen Kationen vorstellbar sind.



Auch in den octanuklearen bis(tripelhelicalen) Metall(II)-Komplexen **84** bzw. **85** der Zusammensetzung  $[\text{M}_8\text{O}_2\text{L}_6]$  ( $\text{M} = \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ) steckt, für den auf dem Gebiet der *Supramolekularen Chemie* arbeitenden Chemiker, noch einiges an Potential.

In Anlehnung an LEHNS' Arbeiten über den sukzessiven Aufbau von tripelhelicalen Metallkomplexen, bei denen zwei bis fünf Cu(I)-Ionen von

unterschiedlich dimensionierten poly-2,2'-Bispyridin-Ligandensystemen komplexiert werden,<sup>[182,183]</sup> ist die Darstellung vierzehnkerniger Metall(II)-Komplexe denkbar.



Das Pyridin-verbrückte Octaketon **98** (H<sub>4</sub>L) sollte, ausgehend von 2,6-Pyridindicarbonsäuredimethylester **80a**, über das mono-CLAISEN-Produkt **96** durch Kupplung mit 2,6-Diacetylbenzol **97** zugänglich sein.<sup>[181,182]</sup>

Komplexierung des polydentaten Ligandensystems **98** mit zweiwertigen Metallen, wie Cd<sup>2+</sup> oder Mn<sup>2+</sup>, läßt die vierzehnkernigen Komplexe **99** der

Zusammensetzung  $[M_{14}O_2L_6]$  ( $M = Cd^{2+}, Mn^{2+}$ ) erwarten. Dabei sollte der Kern der Molekülstruktur aus vier übereinandergelagerten  $Mn_3$ -Einheiten bestehen, wobei die beiden endständigen Schichten jeweils von einem zusätzlichen Metallatom überbrückt werden (vgl. dazu die Kristallstruktur des achtkernigen Komplexes  $[Mn_8O_2L_6]$  **85b** ; Abb. 49, S. 94).

## 5. EXPERIMENTELLER TEIL

### 5.1. Vorbemerkungen

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders erwähnt, unter Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Die Glasapparaturen wurden hierzu vor Gebrauch im Vakuum ausgeheizt. Als Schutzgas diente getrockneter und gereinigter Stickstoff.

Die verwendeten Lösungsmittel wurde nach den üblichen Verfahren<sup>[181]</sup> absolutiert. Alle Schmelzpunkte wurden in einem Kupferblock der Fa. WAGNER & MUNZ ermittelt und sind nicht korrigiert.

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen (in Klammern sind die allgemeingültigen Aufnahmebedingungen angegeben).

IR-Spektren:	BECKMAN Acculab 1,3 und 8
<sup>1</sup> H-NMR-Spektren:	JEOL, JNM-PNM-PMX-60 (60 MHz) JEOL, JNM-PNM-GX-400 (400 MHz)
<sup>13</sup> C-NMR-Spektren:	JEOL, JNM-PNM-GX-4000 (100 MHz)
Massenspektren:	VARIAN; MAT CH-48 (70 eV) VARIAN; MAT 311 A (70 eV)
Elementaranalysen:	HERAEUS CHN-Mikroautomat

Alle chemischen Verschiebungen sind als  $\delta$ -Werte in ppm zu verstehen; positives Vorzeichen bedeutet stets Tieffeldverschiebung. Als interner Standard wird TMS verwendet.

Die Unterscheidung der Signale primärer (CH<sub>3</sub>), sekundärer (CH<sub>2</sub>), tertiärer (CH) und quartärer Kohlenstoffatome wird durch <sup>13</sup>C-DEPT-NMR-Spektren gestützt. Die aus den Spektren ermittelten Beträge der Kopplungskonstanten J sind in Hz angegeben.

## 5.2. Synthese der Ausgangsverbindungen

### 5.2.1. Synthese von 2,6-Pyridincarbonsäuredialkylestern

*Allgemeine Arbeitsweise:*<sup>[181]</sup>

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 59 mmol 2,6-Pyridindicarbonsäuredichlorid vorgelegt. Unter Eiskühlung tropft man langsam 2 mol des entsprechenden absoluten Alkohols zu, läßt 30 min bei Raumtemperatur rühren und erhitzt für eine h unter Rückfluß. Zur Kristallisation des Diesters engt man zur Hälfte am Rotationsverdampfer ein und stellt die klare Lösung in die Kühltruhe.

#### 2,6-PYRIDINCARBONSÄUREDIMETHYLESTER (**80a**)

Ausb. 10.4 g (90 %), farblose Nadeln aus Methanol, Schmp. 123 °C.

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3080 (=CH), 2940 (CH), 1710 (C=O), 1580 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.04 (s, 6H, 2 OCH<sub>3</sub>); 8.05 (t, J = 7.8 Hz, 1H, 4-Pyridin-CH); 8.33 (d, J = 7.8 Hz, 2H, 3,5-Pyridin-CH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 53.09 (2 CH<sub>3</sub>); 127.94 (3,5-Pyridin-CH); 138.30 (4-Pyridin-CH); 148.11 (2,6-Pyridin-C); 164.93 (2 C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 195 (8) [M<sup>+</sup>].

C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub> (195.17)	C 55.39	H 4.65	N 7.18
	C 55.46	H 4.65	N 7.13

## 2,6-PYRIDINCARBONSÄUREDIETHYLESTER(80b)

Ausb. 11.8 g (90 %), farblose Nadeln aus Ethanol, Schmp. 37 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3050 (=CH), 2980 (CH), 1715 (C=O), 1570  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

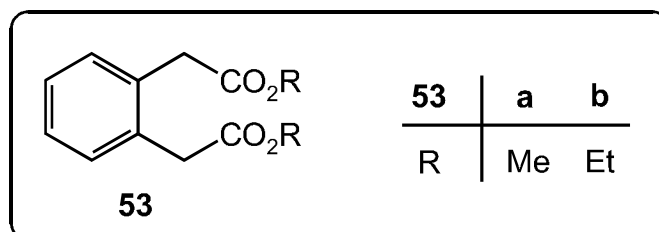
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.47 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ); 4.50 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 4H, 2  $\text{OCH}_2$ ); 8.04 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 1H, 4-Pyridin-CH); 8.30 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2H, 3,5-Pyridin-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.99 (2  $\text{CH}_3$ ); 63.08 (2  $\text{OCH}_2$ ); 128.59 (3,5-Pyridin-CH); 139.06 (4-Pyridin-CH); 149.40 (2,6-Pyridin-C); 165.39 (2 C=O).

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 223 (18) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ (223.23)	C 59.19	H 5.87	N 6.27
	C 58.22	H 5.90	N 6.18

### 5.2.2. Synthese von 1,1'-(1,2-Phenyl)-bis-alkylacetaten



*Allgemeine Arbeitsweise:*<sup>[182]</sup>

Zu einer Lösung von 5.0 g (32 mmol) o-Xylylendicyanid **52** in 0.28 mol des entsprechenden Alkohols läßt man 12.5 g konz. Schwefelsäure zutropfen und erhitzt für 4-7 h auf Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf 100 ml Eiswasser gegossen und dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die gesammelten Etherphasen werden mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogen-carbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem man das Lösungsmittel abgezogen hat wird im Hochvakuum getrocknet.

### 1,1'-(1,2-PHENYL)-BIS-METHYLACETAT (**53a**)

Ausb. 5.0 g (70 %), farbloses Öl.

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3050 (=CH), 2970 (CH), 1725 (C=O), 1490 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.66 (s, 6H, 2 OCH<sub>3</sub>); 3.70 (s, 4H, 2 CH<sub>2</sub>); 7.24 (m, 4H, 4 arom.=CH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 38.60 (2 CH<sub>2</sub>); 51.88 (2 OCH<sub>3</sub>); 127.53, 130.75 (4 arom. =CH); 133.00 (2 arom. =C-); 171.49 (2 C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 222 (30) [M<sup>+</sup>].

C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> (222.24)	C 64.85	H 6.35
	C 63.67	H 6.31

### 1,1'-(1,2-PHENYL)-BIS-ETHYLACETAT (**53b**)

Ausb. 5.0 g (62 %), oranges Öl.

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3060 (=CH), 2980 (CH), 1740 (C=O), 1490 cm<sup>-1</sup> (C=C).

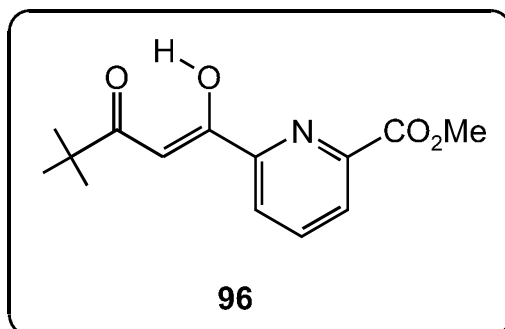
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.23 (t, J = 7.2 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>); 3.70 (s, 4H, 2 CH<sub>2</sub>); 4.12 (q, J = 7.2 Hz, 4H, 2 OCH<sub>2</sub>); 7.23 (m, 4H, 4 arom. =CH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.99 (2 CH<sub>3</sub>); 38.80 (2 CH<sub>2</sub>); 60.70 (2 OCH<sub>2</sub>); 127.41, 130.62 (4 arom. =CH), 133.14 (2 arom. =C-); 171.11 (2 C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 250 (30) [M<sup>+</sup>].

C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (250.29)	C 67.18	H 7.25
	C 66.60	H 7.42

## 1-(4,4-DIMETHYL-1,3-PENTADION)-6-PYRIDINCARBONSÄUREMETHYLESTER (**96**)



### Allgemeine Arbeitsweise:

In einem 1000 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler legt man 2.3 g (0.1 mol) fein zerteiltes Natrium und 19.5 g (0.1 mol) 2,6-Pyridindicarbonyldimethylester **80a** in 500 ml trockenem Benzol vor. Unter stetem Rühren werden langsam 12.5 ml (0.1 mol) 4,4-Dimethyl-2-butanon in 100 ml Benzol zugetropft. Man läßt 30 min bei Raumtemperatur rühren und anschließend für 30 min schwach sieden. Nach 24 h wird zur vollständigen Ausfällung des Natriumsalzes 300 ml Petrolether zugegeben und für 30 min auf Eis gestellt. Das Natriumsalz wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Den erhaltenen Feststoff suspendiert man in 200 ml Eiswasser und säuert mit verd. Salzsäure auf einen pH-Wert von 4 an. Das ausgefallene Rohprodukt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausb. 19.5 g (74 %), gelbes Pulver, Schmp. 72 °C.

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3370 (OH), 2970 (CH), 1740, 1720 (C=O), 1620, 1580 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.29 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 4.03 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 7.06 (s, 1H, =CH); 8.00 (t, J = 7.8 Hz, 1H, 4-Pyridin-CH); 8.21 (d, J = 7.8 Hz, 1H, 3-Pyridin CH); 8.25 (d, J = 7.8 Hz, 1H, 5-Pyridin CH); 16.15 (br. s, 1H, 1 =C-OH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 27.26 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 40.30 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 52.95 (OCH<sub>3</sub>); 93.14 (=CH); 124.89, 127.07 (3,5-Pyridin-CH);

138.16 (4-Pyridin-CH); 147.69, 152.83 (2,6-Pyridin-C); 165.29 (=C-OH); 180.93 (C=O, Ester); 204 (C=O, Keto).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 263 (18) [M<sup>+</sup>].

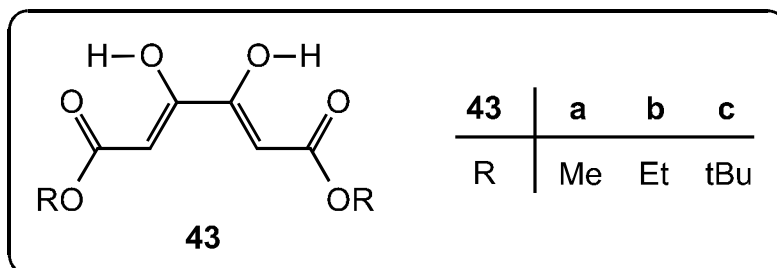
C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub> (263.29)

C 63.87 H 6.59 N 5.32

C 63.44 H 6.53 N 5.29

## 5.3. Ligandensynthesen

### 5.3.1. Synthese von 2,3-Dioxobutan-1,4-dicarbonsäuredialkylestern



#### *Allgemeine Arbeitsweise:*

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler legt man 12 mmol Oxalsäuredialkylester **48** in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran und 24 mmol des entsprechenden Essigsäurealkylesters **47** vor. Unter stetem Rühren werden langsam 24 mmol des entsprechenden Natrium- bzw. Kaliumalkoholats **49** eingetragen. Man rührt 30 min bei Raumtemperatur und erhitzt anschließend für 3-6 h unter Rückfluß. Nach 24 h wird zur vollständigen Ausfällung des Alkalisalzes 100 ml Petrolether zugegeben und für 30 min auf Eis gestellt. Das Alkalisalz wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Den erhaltenen Feststoff suspendiert man in 100 ml Eiswasser und säuert mit verd. Salzsäure auf einen pH-Wert von 4 an. Das ausgefallene Rohprodukt wird nach 30 min abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wird aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

#### DIMETHYL-2,3-DIHYDROXY-1,3-BUTADIEN-1,4-DICARBOXYLAT (**43a**)

Ausb. 0.7 g (29 %), farblose Kristalle aus Methanol, Schmp. 124 °C.

Der Ligand liegt als Keto-Enol-Gemisch mit drei tautomeren Formen vor. Beschrieben ist die mit 46% Anteil häufigste, die Bisenol-Form.

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3450 (OH), 2985 (CH), 1655 (C=O), 1600 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.81 (s, 6H, 2 OCH<sub>3</sub>); 5.88 (s, 2H, 2 =CH); 11.65 (s, 2H, 2 =C-OH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 51.87 (2 OCH<sub>3</sub>); 91.95 (2 =CH); 163.26 (2 =C-OH); 172.74 (2 C=O, Ester).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 202 (40) [M<sup>+</sup>].

C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> (202.23)	C 47.52	H 4.98
	C 46.60	H 4.43

### DIETHYL-2,3-DIHYDROXY-1,3-BUTADIEN-1,4-DICARBOXYLAT (**43b**)

Ausb. 0.50 g (20 %), gelbe Nadeln aus Ethanol, Schmp. 76 °C.

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3480 (OH), 2970 (CH), 1660 (C=O), 1630 cm<sup>-1</sup> (C=O).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.32 (t, J = 7.0 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>); 4.26 (q, J = 7.0 Hz, 4H, 2 OCH<sub>2</sub>); 5.86 (s, 2H, =CH); 11.73 (s, 2H, 2 =C-OH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.16 (2 CH<sub>3</sub>); 60.91 (2 OCH<sub>2</sub>); 92.21 (2 =CH); 163.32 (2 =C-OH); 172.45 (2 C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 230 (20) [M<sup>+</sup>].

C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> (230.22)	C 52.17	H 6.13
	C 50.50	H 6.45

### DI-TERT.-BUTYL-ETHYL-2,3-DIHYDROXY-1,3-BUTADIEN-1,4-DICARBOXYLAT (**43c**)

Ausb. 0.30 g (9 %), farblose Kristalle aus Ethanol, Schmp. 120 °C.

Der Ligand liegt als Keto-Enol-Gemisch mit drei tautomeren Formen vor. Beschrieben ist die mit 50% Anteil häufigste, die Bisenol-Form.

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3390 (OH), 2995 (CH), 1650 (C=O), 1590 cm<sup>-1</sup> (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.52$  (s, 18H, 6  $\text{CH}_3$ ); 5.75 (s, 2H, 2 =CH); 11.84 (s, 2H, 2 =C-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.17$  (6  $\text{CH}_3$ ); 45.93 (2  $-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ); 93.36 (2 =CH); 163.11 (2 =C-OH); 172.26 (2 C=O).

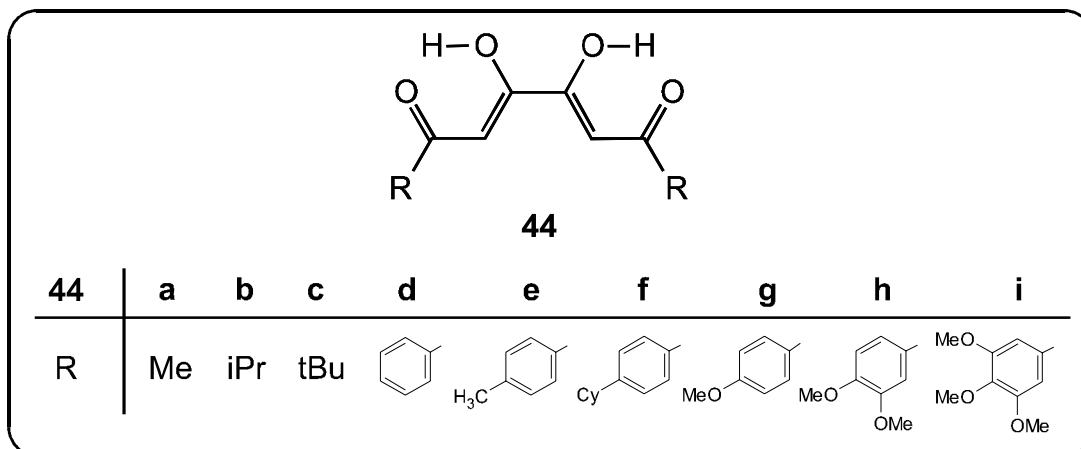
MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 286 (4) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6$  (286.33)

C 58.73 H 7.75

C 58.79 H 7.99

### 5.3.2. Synthese von 1,3,4,6-Hexantetraonen



#### *Allgemeine Arbeitsweise:*<sup>[114-116]</sup>

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler legt man 1.0 g (44 mmol) fein zerteiltes Natrium und 3.0 ml (22 mmol) Oxalsäurediethylester **48b** in 50 ml absolutem Diethylether bzw. in 50 ml trockenem Benzol vor. Unter stetem Rühren werden langsam 44 mmol des entsprechenden Methylketons **50** in 25 ml Diethylether bzw. 25 ml Benzol zugetropft. Man läßt 30 min bei Raumtemperatur rühren und anschließend für 3-6 h schwach sieden. Nach 24 h wird zur vollständigen Ausfällung des Natriumsalzes 100 ml Petrolether zugegeben und für 30 min auf Eis gestellt. Das Natriumsalz wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Den erhaltenen Feststoff suspendiert man in 100 ml Eiswasser und säuert mit verd. Salzsäure auf einen pH-Wert von 4 an. Das ausgefallene Rohprodukt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wird aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

### 2,4,5,7-OCTANTETRAON (**44a**)

Ausb. 380 mg (10 %), farblose Nadeln aus Methanol, Schmp. 116 °C.

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3430 (OH), 2920 (CH), 1595 (C=O), 1570 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.26 (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>); 6.35 (s, 2H, 2 =CH); 14.57 (br. s, 2H, 2 =C-OH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 28.01 (2 CH<sub>3</sub>); 99.66 (2 =CH); 170.59 (2 =C-OH); 200.71 (2 C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 170 (8) [M<sup>+</sup>].

C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> (170.14)	C 56.47	H 5.92
	C 55.98	H 6.13

### 2,9-DIMETHYL-3,5,6,8-DECANTETRAON (**44b**)

Ausb. 600 mg (12 %), dunkelrote Kristalle.

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3300 (OH), 2970 (CH), 1595 (C=O), 1570 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.19 (d, J = 7.0 Hz 12H, 4 CH<sub>3</sub>); 2.67 (sept., J = 7.0 Hz, 2H, 2 CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 6.38 (s, 2H, 2 =CH); 14.77 (br. s, 2H, 2 =C-OH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 18.67 (4 CH<sub>3</sub>); 39.20 (2 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 97.31 (2 =CH); 171.07 (2 =C-OH); 207.60 (2 C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 226 (2) [M<sup>+</sup>].

C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (226.27)	C 63.70	H 8.02
	C 64.32	H 8.16

2,2,9,9-TETRAMETHYL-3,5,6,8-DECANTETRAON (**44c**)

Ausb. 410 mg (7 %), gelbes Pulver, Schmp. 83 °C.

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3440 (OH), 2980 (CH), 1610 (C=O), 1550 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.22 (s, 18H, 6 CH<sub>3</sub>); 6.52 (s, 2H, 2 =CH); 15.03 (br. s, 2H, 2 =C-OH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 26.84 (6 CH<sub>3</sub>); 41.71 (2 OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 95.08 (2 =CH), 171.88 (2 =C-OH), 203.52 (2 C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 254 (5) [M<sup>+</sup>].

C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> (254.33)	C 66.12	H 8.72
	C 66.15	H 9.10

1,6-BISPHENYL-1,3,4,6-HEXANTETRAON (**44d**)

Ausb. 3.5 g (54 %), gelbe Mikrokristalle aus CHCl<sub>3</sub>, Schmp. 180 °C.

IR (KBr): = 3420 (OH), 3120 (=CH), 1590 (C=O), 1550 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.15 (s, 2H, 2 =CH); 7.52 (t, J = 7.3 Hz, 4H, 3,5-Phenyl-CH); 7.61 (t, J = 7.3 Hz, 2H, 4-Phenyl-CH); 8.04 (d, J = 7.3 Hz, 4H, 2,6-Phenyl-CH); 15.61 (s, 2H, 2 =C-OH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 95.52 (2 =CH); 127.93 (2,6-Phenyl-CH); 128.86 (3,5-Phenyl-CH); 133.57 (4-Phenyl-CH); 135.54 (Phenyl-C=); 173.86 (2 =C-OH), 191.36 (2 C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 294 (8) [M<sup>+</sup>].

C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> (294.31)	C 73.46	H 4.79
	C 73.43	H 4.84

1,6-BIS-(4-METHYLPHENYL)-1,3,4,6-HEXANTETRAON (**44e**)

Ausb. 4.4 g (62 %), gelbe Mikrokristalle aus o-Xylol, Schmp. 200 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3440 (OH), 2920 (CH), 1660 (C=O), 1590  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.44 (s, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ); 7.11 (s, 2H, 2 =CH); 7.30 (d, J = 8.0 Hz, 4H, 2,6-Phenyl-CH); 7.94 (d, J = 8.0 Hz, 4H, 3,5-Phenyl-CH); 15.69 (s, 2H, 2 =C-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.78 (2  $\text{CH}_3$ ); 95.35 (2 =CH); 128.04 (2,6-Phenyl-CH); 129.57 (3,5-Phenyl-CH); 132.99 (4-Phenyl-C=); 144.64 (Phenyl-C=); 173.45 (2 =C-OH), 191.32 (2 C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 322 (20) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (322.28)	C 74.51	H 5.63
	C 74.17	H 5.89

1,6-BIS-(4-CYCLOHEXYLYLPHENYL)-1,3,4,6-HEXANTETRAON (**44f**)

Ausb. 2.5 g (25 %), gelbe Mikrokristalle aus  $\text{CHCl}_3$ , Schmp. 210 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3430 (OH), 2915 (CH), 1600 (C=O), 1565  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 50 °C):  $\delta$  = 1.26-1.88 (m, 20H, 2  $(\text{CH}_2)_5$ ); 2.56-2.58 (m, 2H, 2 CH); 7.10 (s, 2H, 2 =CH); 7.33 (d, J = 7.5 Hz, 4H, 4H, 2,6-Phenyl-CH); 7.96 (d, J = 7.5 Hz, 4H, 3,5-Phenyl-CH); 15.66 (br. s, 2H, 2 =C-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 50 °C):  $\delta$  = 26.07, 24.74, 34.12 (2  $(\text{CH}_2)_5$ ); 44.82 (2 CH); 95.37 (2 =CH); 127.36, 128.14 (Phenyl-CH); 133.39, (4-Phenyl-C=); 154.43 (Phenyl-C=); 173.90 (2 =C-OH), 191.12 (2 C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 458 (2) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (458.60)	C 78.57	H 7.47
	C 77.14	H 7.46

1,6-BIS-(4-METHOXYPHENYL-1,3,4,6-HEXANTETRAON (**44g**))

Ausb. 2.2 g (28 %), gelbe Mikrokristalle aus Toluol, Schmp. 183 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3400 (OH), 2955 (CH), 1590 (C=O), 1560  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.90 (s, 6H, 2  $\text{OCH}_3$ ); 7.00 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 4H, 3,5-Phenyl-CH); 7.08 (s, 2H, 2 =CH); 8.03 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 4H, 2,6-Phenyl-CH); 15.76 (br. s, 2H, 2 =C-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 55.56 (2  $\text{OCH}_3$ ); 95.11 (2 =CH); 114.13 (2,6-Phenyl-CH); 128.42 (Phenyl-C=); 130.26 (3,5-Phenyl-CH); 164.10 (2 =C $\text{OCH}_3$ ); 172.54 (2 =C-OH), 190.83 (2 C=O).

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 354 (25) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (354.36)	C 67.79	H 5.12
	C 67.49	H 5.23

1,6-BIS-(3,4-DIMETHOXYPHENYL-1,3,4,6-HEXANTETRAON (**44h**))

Ausb. 2.0 g (22 %), orange Mikrokristalle aus Toluol, Schmp. 183 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3405 (OH), 2930 (CH), 1585 (C=O), 1560  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.87 (s, 12H, 4  $\text{OCH}_3$ , zwei Signale fallen zusammen); 6.94 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H, 6-Phenyl-CH); 7.08 (s, 2H, =CH); 7.58 (s, 2H, 2-Phenyl-CH); 7.69 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H, 5-Phenyl-CH); 15.71 (br. s, 2H, 2 =C-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 56.05, 56.14 (2  $\text{OCH}_3$ ); 95.28 (2 =CH); 109.93, 110.41, 122.79 (Phenyl-CH), 128.71 (Phenyl-C=); 149.25, 153.91 (=C $\text{OCH}_3$ ); 171.83 (2 =C-OH), 191.12 (2 C=O).

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 414 (15) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_8$ (414.41)	C 63.76	H 5.35
---	---------	--------

C 63.28 H 5.37

1,6-BIS-(3,4,5-TRIMETHOXYPHENYL)-1,3,4,6-HEXANTETRAON (**44i**)

Ausb. 1.4 g (13 %), orange Mikrokristalle aus Toluol, Schmp. 190 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3430 (OH), 2930 (CH), 1570 (C=O), 1530  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.95 (s, 6H, 2  $\text{OCH}_3$ ); 3.96 (s, 12H, 4  $\text{OCH}_3$ ); 7.08 (s, 2H, 2 =CH); 7.29 (s, 4H, 2,6-Phenyl-CH); 15.74 (s, 2H, 2 =C-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 56.40 (4  $\text{OCH}_3$ ); 61.06 (2  $\text{OCH}_3$ ); 95.39 (2 =CH); 105.36 (2,6-Phenyl-CH); 130.74 (Phenyl-C=); 143.18 (4-Phenyl-C $\text{OCH}_3$ ); 153.30 (3,5-Phenyl-C $\text{OCH}_3$ ); 172.96 (2 =C-OH), 190.94 (2 C=O).

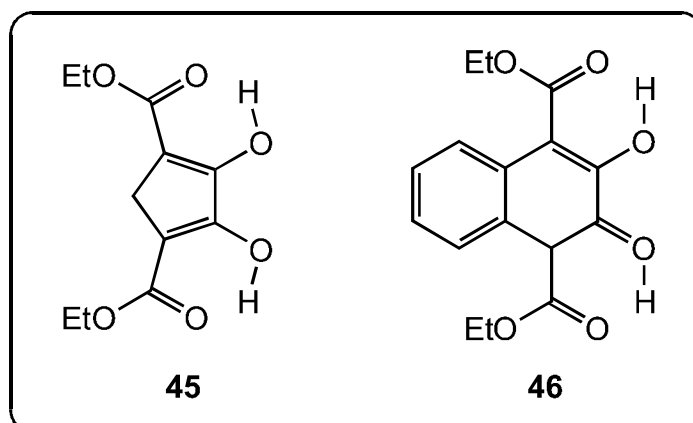
MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 474 (10) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$  (474.46)

C 60.76 H 5.52

C 60.20 H 5.66

### 5.3.3. Synthese von cyclischen Bis- $\beta$ -ketoestern



#### *Allgemeine Arbeitsweise.*<sup>[117]</sup>

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler legt man 50 mmol Oxalsäurediethylester **48b** und 50 mmol des entsprechenden Diethylesters **51** bzw. **53** vor. Unter stetem Rühren werden langsam 6.9 g (0.1 mol) Natriummethanolat eingetragen. Man läßt 30 min bei Raumtemperatur rühren und erhitzt anschließend für 3 h auf 120 °C. Nach beendeter Reaktion wird die feste Masse im Hochvakuum getrocknet, fein zermörsert und in einer Mischung aus 50 ml 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 100 ml Eiswasser eingetragen. Die ausgefallenen Rohprodukte werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wird aus Ethanol umkristallisiert.

#### 4,5-DIHYDROXY-3,5-CYCLOPENTADIEN-1,3-DICARBONSÄURE-DIETHYLESTER (45)

10.0 g (83 %), farblose Kristalle aus Ethanol, Schmp. 108 °C.

Der Ligand liegt als Keto-Enol-Gemisch mit drei tautomeren Formen vor. Beschrieben ist die mit 60% Anteil häufigste, die Bisenol-Form.

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3330 (OH), 2960 (CH), 1730 (C=O), 1480 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.35 (t, J = 7.1 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>); 3.22 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 4.30 (q, J = 7.1 Hz, 4H, 2 OCH<sub>2</sub>); 9.72 (br. s, 2H, 2 =C-OH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.52 (2 CH<sub>3</sub>); 28.79 (CH<sub>2</sub>); 60.80 (2 OCH<sub>2</sub>); 106.62 (2 C=); 163.05 (2 =C-OH); 168.11 (2 C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 242 (100) [M<sup>+</sup>].

C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> (242.23)	C 54.54	H 5.78
	C 54.57	H 5.78

### 2,3-DIHYDROXY-4-CARBOETHOXY-1-NAPHTHOESÄUREETHYLESTER (**46**)

Ausb. 8.4 g (55 %), gelbes Pulver, Schmp. 53 °C.

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3330 (OH), 2960 (CH), 1720 (C=O), 1660 cm<sup>-1</sup> (C=C).

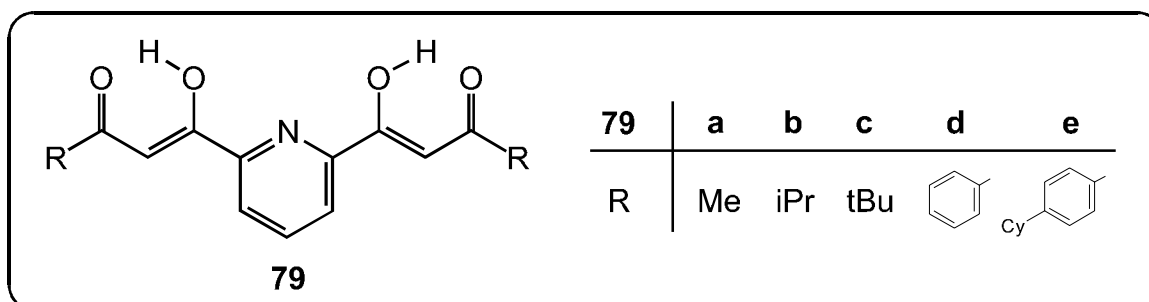
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.26, 1.48 (je t, 6H, 2 CH<sub>3</sub>); 4.18-4.55 (m, 5H, 2 OCH<sub>2</sub> und 1 CH); 7.22-8.13 (m, 4H, arom.-CH); 11.50 (br. s, 1H, =C-OH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.97, 14.01 (2 CH<sub>3</sub>); 57.05 (CH); 62.17, 62.80 (2 OCH<sub>2</sub>); 115.51 (C=); 120.15, 122.89, 123.88, 124.52, 128.16, 133.78 (4 arom. =CH und 2 arom. =C-); 150.68 (=C-OH); 162.52, 167.02 (3 C=O, zwei Signale fallen zusammen).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 304 (25) [M<sup>+</sup>].

C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> (304.30)	C 63.15	H 5.30
	C 60.02	H 5.70

### 5.3.4. Synthese von Pyridin-Spacerliganden



#### Allgemeine Arbeitsweise:<sup>[171]</sup>

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler legt man 1.0 g (44 mmol) fein zerteiltes Natrium und 3.0 ml (22 mmol) 2,6-Pyridincarbonsäurediethylester **80b** in 50 ml trockenem Benzol vor. Unter stetem Rühren werden langsam 44 mmol des entsprechenden Methylketons **50a-e** in 25 ml Benzol zugetropft. Man läßt 30 min bei Raumtemperatur rühren und anschließend für 2-4 h schwach sieden. Nach 24 h wird zur vollständigen Ausfällung des Natriumsalzes 100 ml Petrolether zugegeben und für 30 min auf Eis gestellt. Das Natriumsalz wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Den erhaltenen Feststoff suspendiert man in 100 ml Eiswasser und säuert mit verd. Salzsäure auf einen pH-Wert von 4 an. Das ausgefallene Rohprodukt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wird aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

#### 1,1'-(2,6-PYRIDIN)-BIS-1,3-BUTADION (**79a**)

Ausb. 2.3 g (42 %), gelbe Mikrokristalle aus Methanol, Schmp. 60 °C.

Der Ligand liegt als Keto-Enol-Gemisch mit drei tautomeren Formen vor. Beschrieben ist die mit 90 % Anteil häufigste, die Bisenol-Form.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3450 (OH), 2920 (CH), 1720, 1690 (C=O), 1620  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.30 (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>); 6.87 (s, 2H, 2 =CH); 7.98 (t, J = 7.7 Hz, 1H, 4-Pyridin-CH); 8.19 (d, J = 7.7 Hz, 2H, 3,5-Pyridin CH); 15.75 (br. s, 2H, 2 =C-OH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.13 (2 CH<sub>3</sub>); 97.27 (2 =CH); 124.29 (3,5-Pyridin-CH); 138.16 (4-Pyridin-CH); 151.71 (2,6-Pyridin-C=); 180.43 (2 =C-OH); 194.92 (2 C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 247 (100) [M<sup>+</sup>].

C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub> (247.25)	C 63.15	H 5.31	N 5.67
	C 63.23	H 5.49	N 5.63

### 1,1'-(2,6-PYRIDIN)-BIS-4-METHYL-1,3-PENTADION (**79b**)

Ausb. 2.4 g (36 %), gelbe Mikrokristalle aus Methanol, Schmp. 44 °C.

Der Ligand liegt als Keto-Enol-Gemisch mit drei tautomeren Formen vor. Beschrieben ist die mit 75 % Anteil häufigste, die Bisenol-Form.

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3280 (OH), 2950 (CH), 1600 (C=O), 1550 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.27 (d, J = 7.0 Hz, 12H, 4 CH<sub>3</sub>); 2.37 (sept., 2H, 2 CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 6.92 (s, 2H, 2 =CH); 7.98 (t, J = 7.7 Hz, 1H, 4-Pyridin-CH); 8.19 (d, J = 7.7 Hz, 2H, 3,5-Pyridin CH); 15.81 (br. s, 2H, 2 =C-OH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.23 (4 CH<sub>3</sub>); 37.55 (2 CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 94.67 (2 =CH); 124.63 (3,5-Pyridin-CH); 138.40 (4-Pyridin-CH); 151.80 (2,6-Pyridin-C=); 181.61 (2 =C-OH); 201.79 (2 C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 303 (25) [M<sup>+</sup>].

C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub> (303.36)	C 67.31	H 6.98	N 4.62
	C 67.02	H 6.88	N 4.69

1,1'-(2,6-PYRIDIN)-BIS-4,4'-DIMETHYL-1,3-PENTADION (**79c**)

Ausb. 930 mg (13 %), farblose Nadeln aus Methanol, Schmp. 124 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3440 (OH), 2970 (CH), 1610 (C=O), 1570  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.30 (s, 18H, 6  $\text{CH}_3$ ); 7.13 (s, 2H, 2 =CH); 7.99 (t, J = 7.8 Hz, 1H, 4-Pyridin-CH); 8.19 (d, J = 7.8 Hz, 2H, 3,5-Pyridin CH); 15.90 (br. s, 2H, 2 =C-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 27.24 (6  $\text{CH}_3$ ); 39.87 (2  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 92.59 (2 =CH); 123.98 (3,5-Pyridin-CH); 138.21 (4-Pyridin-CH); 151.86 (2,6-Pyridin-C=); 182.39 (2 =C-OH); 202.78 (2 C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 331 (17) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ (331.41)	C 68.86	H 7.58	N 4.23
	C 68.34	H 7.56	N 4.24

1,1'-(2,6-PYRIDIN)-BIS-3,3'-DIPHENYL-1,3-PROPADION (**79d**)

Ausb. 4.0 g (49 %), gelbes Pulver, Schmp. 182 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3440 (OH), 3060 (=CH), 1610 (C=O), 1565  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Liganden in allen gängigen Lösungsmitteln konnten keine NMR-Messungen durchgeführt werden.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 371 (15) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (371.39)	C 74.38	H 4.61	N 3.77
	C 71.93	H 4.58	N 3.76

1,1'-(2,6-PYRIDIN)-BIS-3,3'-BIS-4,4'-CYCLOHEXYLPHENYL-1,3-PROPADION  
(79e)

Ausb. 2.3 g (20 %), gelbe Mikrokristalle, Schmp. 247 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3420 (OH), 2985 (CH), 1605 (C=O), 1550  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 50 °C):  $\delta$  = 1.28 - 1.96 (m, 20H, 2  $(\text{CH}_2)_5$ ); 2.59-2.62 (m, 2H, 2 CH); 7.37 (d, J = 8.5 Hz, 4H, 3,5-Phenyl-CH); 7.69 (s, 2H, 2 =CH); 8.02 (d, J = 8.5 Hz, 4H, 2,6-Phenyl-CH); 8.02 (t, J = 7.7 Hz, 1H, 4-Pyridin-CH); 8.25 (d, J = 7.7 Hz, 2H, 3,5-Pyridin-CH); 16.25 (br. s, 2H, 2 =C-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 50 °C):  $\delta$  = 26.14, 26.82, 34.27 (2  $(\text{CH}_2)_5$ ); 44.76 (2 CH); 93.68 (2 =CH); 124.10 (3,5-Pyridin-CH); 127.27 (2,6-Phenyl-CH); 127.61 (3,5-Phenyl-CH); 133.12 (4-Phenyl-C=); 138.23 (4-Pyridin-CH); 152.26 (1-Phenyl-C=); 153.49 (2,6-Pyridin-C=); 183.06 (2 =C-OH); 185.73 (2 C=O).

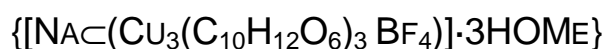
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 535 (60) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{NO}_4$ (535.68)	C 78.48	H 6.96	N 2.62
	C 77.23	H 6.90	N 2.63

*Allgemeine Arbeitsweise:*

Zu einer Lösung von 171 mg (1 mmol) Kupfer(II)chlorid-Dihydrat und 230 mg

(1 mmol) Ketipinsäurediethylester **43b** in 100 ml methanolischer 0.1 M NaBF<sub>4</sub>-Lösung wird solange tropfenweise 2 N Natronlauge zugegeben, bis keine Trübung mehr auftritt. Zur vollständigen Ausfällung setzt man 200 ml Wasser zu und stellt für 2 h auf Eis. Der Niederschlag wird abfiltriert, im Ölpumpenvakuum getrocknet und aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.



Ausb. 265 mg (74%), grünes Pulver, Schmp. 230 °C (Zers.).

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3596 (OH), 2985 (CH), 1605 (C=O), 1546 cm<sup>-1</sup> (C=C).

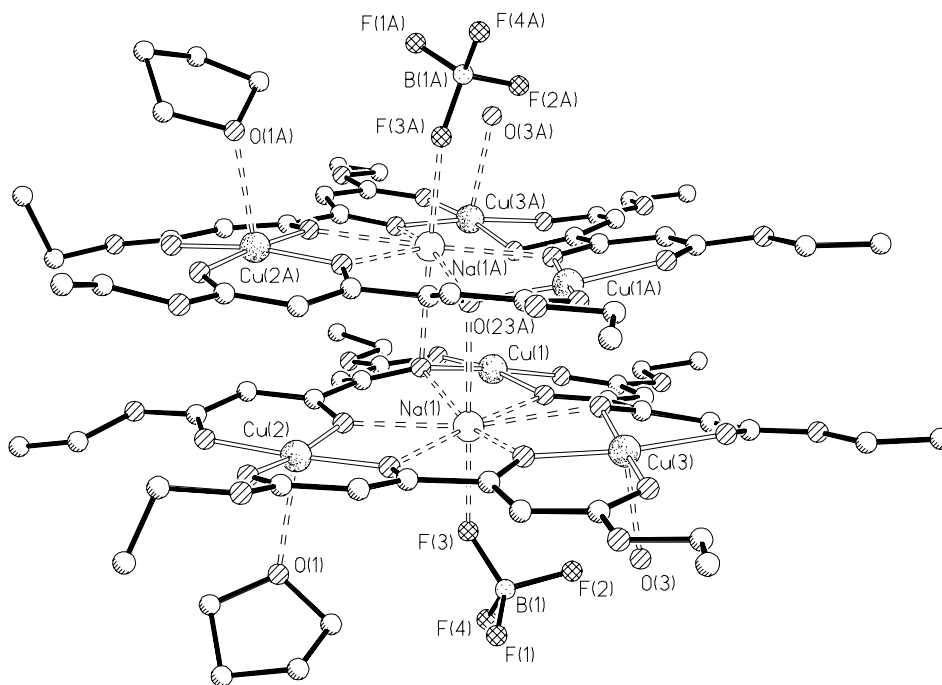
MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 898 (100) [Na(Cu<sub>3</sub>L<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>.

C <sub>33</sub> H <sub>46</sub> O <sub>21</sub> BF <sub>4</sub> NaCu <sub>3</sub> (1079.14)	C 36.73	H 4.30
	C 36.23	H 4.12

Kristallisation aus wasserhaltigem THF/Diethylether liefert dunkelgrüne Kristalle der Zusammensetzung {[Na ← (Cu<sub>3</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3</sub>BF<sub>4</sub>)]·THF·H<sub>2</sub>O}<sub>2</sub>  
**58.**

## KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON **58**

Summenformel	$C_{68}H_{92}B_2Cu_6F_8Na_2O_{40}$	V	$8847(2) \text{ nm}^3$	
Molmasse	2150.31	Z	4	
Temperatur	133(2) K	Kristallsystem	monoklin	
Berechnete Dichte	$1.670 \text{ g cm}^{-3}$	Raumgruppe	C2/c	
Gitter	a	$1789.2(3) \text{ pm}$	$\alpha$	$90^\circ$
	b	$1894.7(3) \text{ pm}$	$\beta$	$96.03(2)^\circ$
	c	$2624.3(1) \text{ pm}$	$\gamma$	$90^\circ$
Diffraktometer	Stoe-Siemens-Huber	Ausschnitt des reziproken Gitters	$h = -21 - 21$ $k = - 0 - 23$ $l = - 0 - 32$	
Strahlung	Mo $K_\alpha$			
Monochromator	Graphit			
Kristallgröße	$0.4 \times 0.3 \times 0.25 \text{ mm}$	Gemessene Reflexe	27244	
Meßmethode	$2\theta/\omega$ -scan	Unabhängige Reflexe	8044	
Meßbereich [ $\theta$ ]	$2.13^\circ - 26.16^\circ$	$R_{\text{int}}$	0.0307	
Absorptionskorrektur	$\psi$ -scan	F(000)	4560	
Lösung mit	Direkte Methoden	Lin. Absorptionskoeff.	$1.535 \text{ mm}^{-1}$	
Verfeinerung	Full-Matrix LSQ	$R_1, R_w$	0.0330, 0.0768	
Benutztes Programm	SHELXL96	größtes Max./Min.	293/-575 e $\text{nm}^{-3}$	



**Abb. 54** Struktur von **58** im Kristall.

**Tab. 8** Ausgewählte Bindungsabstände [pm] von **58**.

Cu(1)-O(11)	190.1(17)	Cu(1)-O(23)	190.5(17)
Cu(1)-O(24)	195.2(17)	Cu(2)-O(33)	191.3(17)
Cu(2)-O(21)	191.8(17)	Cu(2)-O(22)	194.2(18)
Cu(3)-O(13)	193.3(17)	Cu(3)-O(14)	194.9(18)
Cu(3)-O(31)	190.2(18)	Na(1)-F(3)	230.5(17)
Na(1)-O(11)	250.2(2)	Na(1)-O(21)	249.4(18)

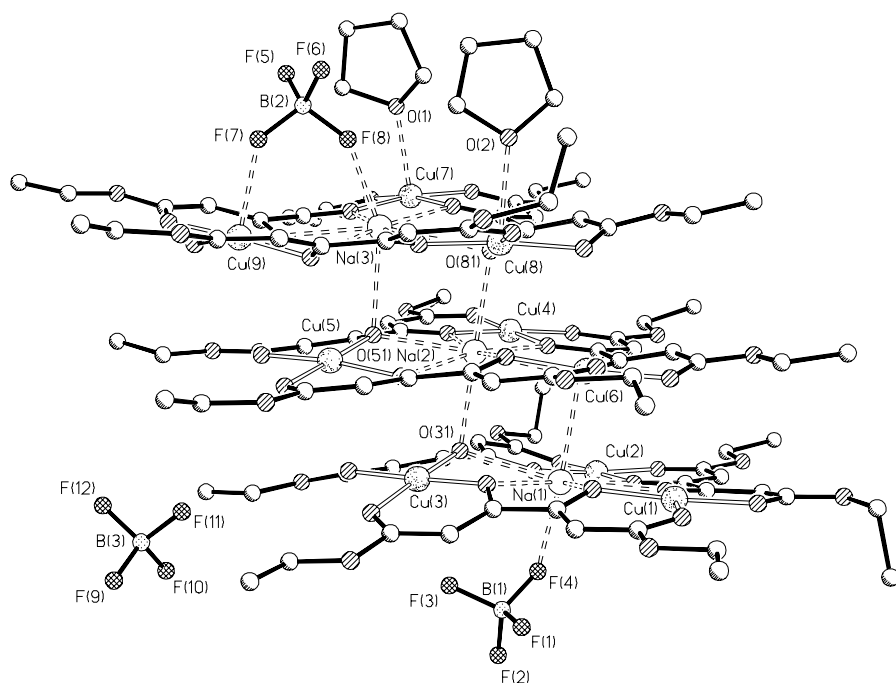
**Tab. 9** Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **58**.

O(11)-Cu(1)-O(23)	84.9(7)	O(11)-Cu(1)-O(24)	171.7(8)
O(33)-Cu(2)-O(21)	84.5(7)	O(33)-Cu(2)-O(22)	176.3(8)
O(31)-Cu(3)-O(14)	173.7(8)	O(13)-Cu(3)-O(14)	93.0(7)
O(21)-Na(1)-O(23)	61.2(6)	F(3)-Na(1)-O(21)	88.0(3)
F(3)-Na(1)-O(33)	92.7(4)	O(11)-Na(1)-O(23)	60.3(6)
Cu(2)-O(21)-Na(1)	107.8(8)	O(13)-C(13)-C(14)	125.2(2)

Kristallisation aus wasserfreiem THF/Diethylether liefert dunkelgrüne Kristalle der Zusammensetzung  $\{[\text{Na} \llcorner (\text{Cu}_3(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6)_3\text{BF}_4)]_3 \cdot 2\text{THF}\}$  **59**.

### KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON **59**

Summenformel	$C_{98}H_{124}B_3Cu_9F_{12}Na_3O_{56}$	V	29072(6) nm <sup>3</sup>
Molmasse	3099.32	Z	8
Temperatur	133(2) K	Kristallsystem	monoklin
Berechnete Dichte	1.551 g cm <sup>-3</sup>	Raumgruppe	C2/c
Gitter	a	$\alpha$	90°
	b	$\beta$	109.08(3)°
	c	$\gamma$	90°
Diffraktometer	Stoe-Siemens-Huber	Ausschnitt des	h = -68 - 64
Strahlung	Mo K $\alpha$	reziproken Gitters	k = - 0 - 17
Monochromator	Graphit		l = - 0 - 35
Kristallgröße	0.7 x 0.3 x 0.1 mm	Gemessene Reflexe	77485
Meßmethode	2 $\theta$ / $\omega$ -scan	Unabhängige Reflexe	20723
Meßbereich [ $\theta$ ]	1.93° - 23.26°	R <sub>int</sub>	0.0631
Absorptionskorrektur	$\psi$ -scan	F(000)	13940
Lösung mit	Direkte Methoden	Lin. Absorptionskoeff.	1.403 mm <sup>-1</sup>
Verfeinerung	Full-Matrix LSQ	R <sub>1</sub> , R <sub>w</sub>	0.0827, 0.1934
Benutztes Programm	SHELXL96	größtes Max./Min.	787/-787 e nm <sup>-3</sup>



**Abb. 55** Struktur von **59** im Kristall.

**Tab. 10** Ausgewählte Bindungsabstände [pm] von **59**.

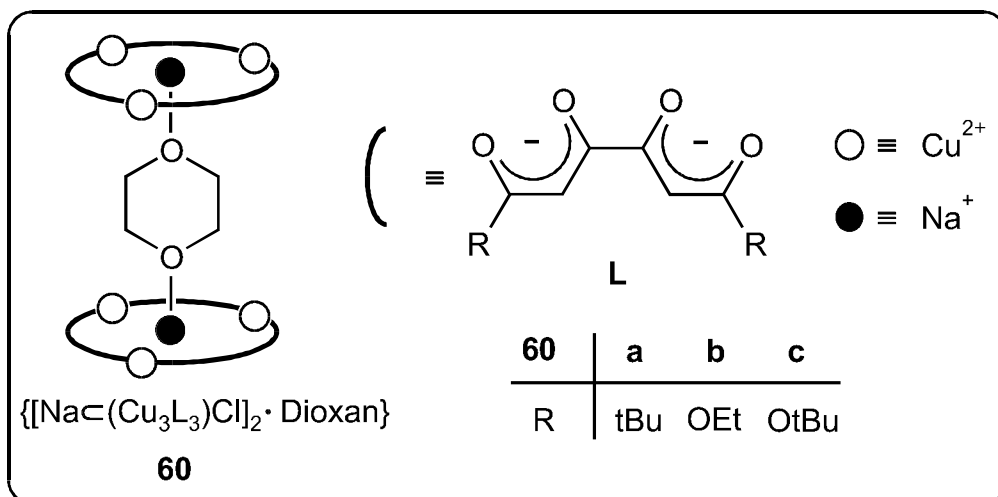
---

Cu(1)-O(24)	187.0(3)	Cu(1)-O(11)	188.8(5)
Cu(1)-O(21)	188.2(5)	Cu(2)-O(33)	188.9(5)
Cu(3)-O(14)	190.5(5)	Cu(3)-O(31)	192.5(5)
Na(1)-O(13)	250.4(5)	Na(1)-O(33)	252.9(6)
Na(1)-O(21)	256.7(6)	Na(1)-O(23)	258.1(6)
Na(1)-O(11)	258.7(6)	Na(1)-O(43)	261.5(7)

**Tab. 11** Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **59**.

---

O(24)-Cu(1)-O(11)	175.10(10)	O(24)-Cu(1)-O(23)	93.50(9)
O(21)-Cu(2)-O(34)	179.0(2)	O(33)-Cu(2)-O(34)	93.2(2)
O(13)-Cu(3)-O(31)	87.6(2)	O(14)-Cu(3)-O(31)	175.5(2)
O(13)-Na(1)-O(33)	121.3(2)	F(4)-Na(1)-O(21)	92.9(2)
F(4)-Na(1)-O(23)	101.5(2)	O(13)-Na(1)-O(21)	119.7(2)
Cu(1)-O(11)-Na(1)	106.7(2)	O(11)-C(10)-C(11)	123.6(7)



$\{[\text{Na}(\text{Cu}_3(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4)_3)\text{Cl}]_2 \cdot \text{DIOXAN}\}$  (**60a**)

Ausb. 2.5 g (71 %), dunkelgrüne Mikrokristalle, Schmp. 219 °C (Zers.).

IR (l,  $\text{CHBr}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2970$  (CH), 1650 (C=O), 1550  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

MS (FAB, m-NBA):  $m/z$  (%) = 2028 (10)  $\{[\text{Na}(\text{Cu}_3\text{L}_3)]_2^+ \cdot \text{Dioxan} \cdot \text{H}\}$ .

$\text{C}_{88}\text{H}_{128}\text{O}_{26}\text{Cl}_2\text{Na}_2\text{Cu}_6$ (2100.13)	C 50.33	H 6.19	
	C 58.26	H 8.56	

$\{[\text{Na}(\text{Cu}_3(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6)_3)\text{Cl}]_2 \cdot \text{DIOXAN}\}$  (**60b**)

Ausb. 2.9 g (95%), dunkelgrüne Mikrokristalle, Schmp. 170 °C (Zers.).

IR (l,  $\text{CHBr}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2977$  (CH), 1664 (C=O), 1564  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

MS (FAB, m-NBA):  $m/z$  (%) = 898 (100)  $[\text{Na}(\text{Cu}_3\text{L}_3)]^+$ , 1995 (5)  $\{[\text{NaCl}(\text{Cu}_3\text{L}_3)]_2^+ \cdot \text{Dioxan} \cdot 5\text{Na}\}$ .

$\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{O}_{38}\text{Cl}_2\text{Na}_2\text{Cu}_6$ (1840.84)	C 41.72	H 4.92	
	C 36.86	H 4.62	



{[NH<sub>4</sub>C(Cu<sub>3</sub>(C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)]·6HOMe} (**61a**)

Ausb. 238 mg (67%), hellgrünes Pulver, Schmp. 170 °C (Zers.).

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3420 (OH), 3310 (NH), 2950 (CH), 1560 (C=O), 1480 cm<sup>-1</sup> (C=C).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 1940 (100) {[NH<sub>4</sub>(Cu<sub>3</sub>L<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>·Na<sup>+</sup>·2H}.

C <sub>90</sub> H <sub>149</sub> O <sub>31</sub> NCu <sub>6</sub> (2122.43)	C 50.93	H 7.08	N 0.66
	C 53.10	H 6.94	N 0.95

{[NH<sub>4</sub>C(Cu<sub>3</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)]·6HOMe} (**61b**)

Ausb. 210 mg (64%), grünes Pulver, Schmp. 175 °C (Zers.).

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3420 (OH), 3190 (NH), 2970 (CH), 1600 (C=O), 1500 cm<sup>-1</sup> (C=C).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 1768 (48) [NH<sub>4</sub>(Cu<sub>3</sub>L<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

C <sub>66</sub> H <sub>101</sub> O <sub>43</sub> NCu <sub>6</sub> (1977.77)	C 40.08	H 5.12	N 0.71
	C 40.81	H 4.91	N 1.07

{[NH<sub>4</sub>C(Cu<sub>3</sub>(C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)]·6HOMe} (**61c**)

Ausb. 265 mg (69%), dunkelgrüne Kristalle aus Methanol, Schmp. 155 °C (Zers.).

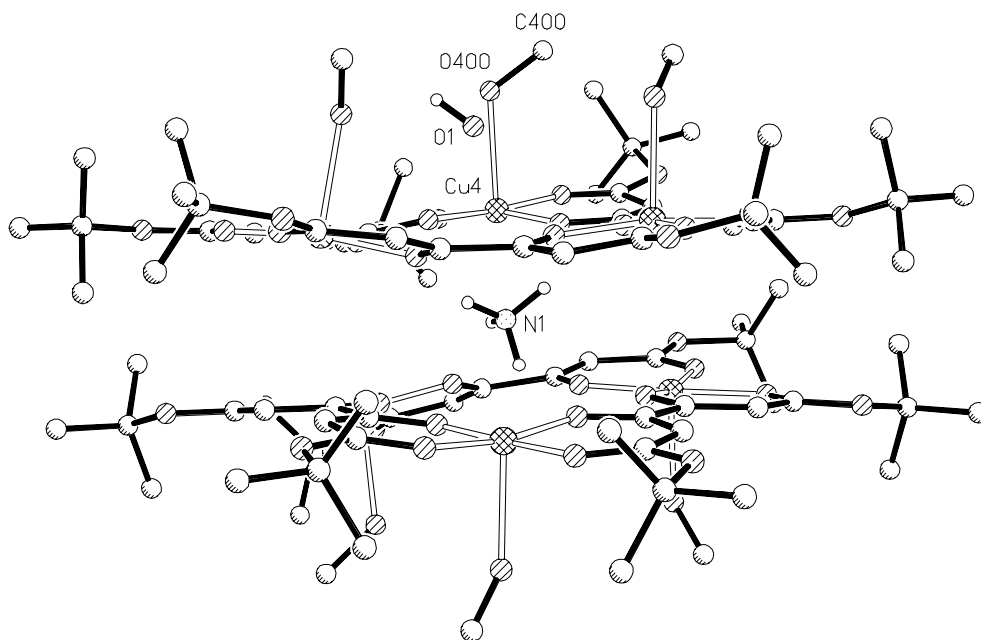
IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3300 (OH), 3200 (NH), 2995 (CH), 1602 (C=O), 1499 cm<sup>-1</sup> (C=C).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 2103 (100) {[NH<sub>4</sub>(Cu<sub>3</sub>L<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-2H}.

C <sub>90</sub> H <sub>149</sub> O <sub>43</sub> NCu <sub>6</sub> (2314.42)	C 46.71	H 6.49	N 0.61
	C 47.28	H 5.89	N 0.81

### KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON **61c**

Summenformel	$C_{90}H_{149}NO_{43}Cu_6$	V	$6333(2) \text{ nm}^3$
Molmasse	2314.43	Z	2
Temperatur	193(2) K	Kristallsystem	triklin
Berechnete Dichte	$1.298 \text{ g cm}^{-3}$	Raumgruppe	P1
Gitter a	1561.2(3) pm	$\alpha$	$104.96(3)^\circ$
b	1874.8(4) pm	$\beta$	$91.60(3)^\circ$
c	2448.6(5) pm	$\gamma$	$112.49(3)^\circ$
Diffraktometer	Enraf-Nonius	Ausschnitt des reziproken Gitters	$h = -16 - 16$ $k = -19 - 20$ $l = -26 - 0$
Strahlung	Mo $K_\alpha$	Gemessene Reflexe	16964
Monochromator	Graphit	Unabhängige Reflexe	16496
Kristallgröße	$0.3 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}$	$R_{\text{int}}$	0.1317
Meßmethode	$2\theta/\omega$ -scan	F(000)	2602
Meßbereich [ $\theta$ ]	$2.36\text{-}22.48^\circ$	Lin. Absorptionskoeff.	$1.070 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	$\psi$ -scan	$R_1, wR_2$	0.0773, 0.2993
Lösung mit	Direkte Methoden	größtes Max./Min.	1156/-805 e $\text{nm}^{-3}$
Verfeinerung	Full-Matrix LSQ		
Benutztes Programm	SHELXTL PLUS		



**Abb. 56** Struktur von **61c** im Kristall.



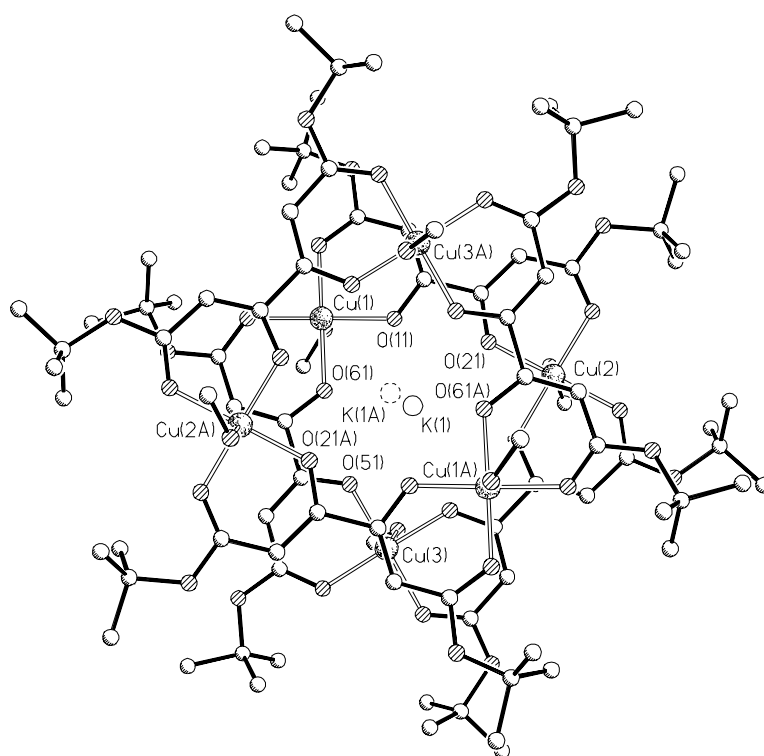


**Tab. 14** Ausgewählte Bindungsabstände [pm] von **61e**.

Cu(1)-O(10)	236.2(4)	O(1)-C(1)	138.2(8)
Cu(1)-O(11)	191.3(3)	O(2)-C(2)	137.0(8)
Cu(1)-O(61)	191.6(3)	O(3)-C(3)	133.3(11)
Cu(2)-O(2)	231.0(4)	O(11)-K(1)	276.0(4)
Cu(2)-O(21)	190.0(3)	O(21)-K(1)	289.6(4)
Cu(2)-O(31)	191.9(3)	O(31)-K(1)	311.3(4)

**Tab. 15** Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **61e**.

C(1)-O(1)-Cu(1)	125.60(5)	O(21)-Cu(2)-O(31)	86.49(13)
O(1)-Cu(1)-O(11)	96.01(17)	O(21)-K(1)-O(31)	51.47(9)
O(1)-Cu(1)-O(61)	94.06(16)	C(3)-O(9)-Cu(3)	135.10(8)
O(61)-Cu(1)-O(11)	85.85(12)	O(3)-Cu(3)-O(41)	88.45(17)
O(61)-K(1)-O(11)	56.87(10)	O(3)-Cu(3)-O(51)	90.40(16)
C(2)-O(2)-Cu(2)	121.30(5)	O(41)-Cu(3)-O(51)	175.56(14)

**Abb. 57** Struktur des Kations von **61e** im Kristall.

$\{[\text{Rb}(\text{Cu}_3(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6)_3)_2(\text{OH})] \cdot 6\text{HOMe}\}$  (**61f**)

Ausb. 150 mg (38%), grünes Pulver, Schmp. 180 °C (Zers.).

IR (l,  $\text{CHBr}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 3380$  (OH), 2970 (CH), 1600 (C=O), 1490  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

MS (FAB, m-NBA):  $m/z$  (%) = 1128 (100)  $\{[\text{Rb}(\text{Cu}_3\text{L}_3)]^+ - \text{H}\}$ , 2172 (25)  $\{[\text{Rb}(\text{Cu}_3\text{L}_3)_2]^+ - \text{H}\}$ .

$\text{C}_{90}\text{H}_{145}\text{O}_{43}\text{RbCu}_6$ (2381.85)	C 45.39	H 6.14
	C 41.43	H 5.55

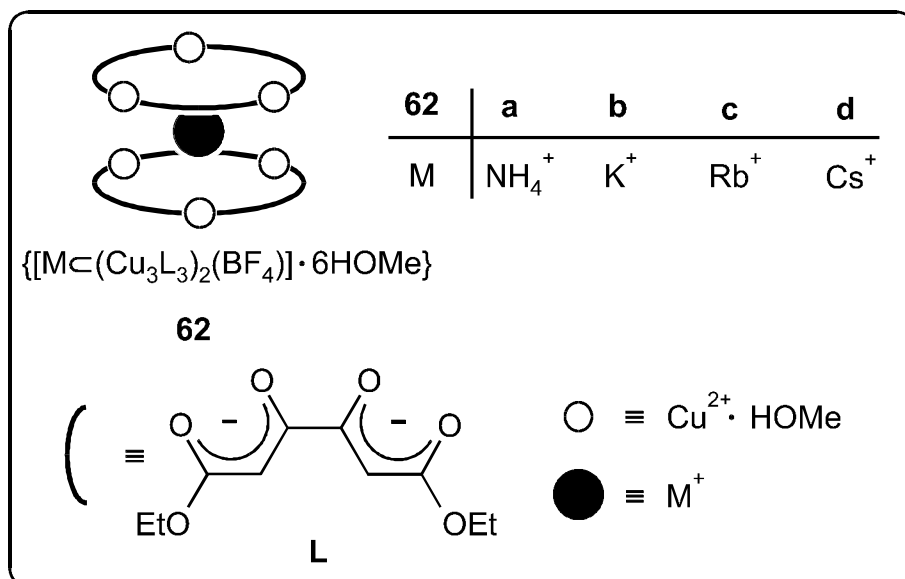
$\{[\text{Cs}(\text{Cu}_3(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6)_3)_2(\text{OH})] \cdot 6\text{HOMe}\}$  (**61g**)

Ausb. 240 mg (59%), grünes Pulver, Schmp. 155 °C (Zers.).

IR (l,  $\text{CHBr}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 3340$  (OH), 2990 (CH), 1600 (C=O), 1495  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

MS (FAB, m-NBA):  $m/z$  (%) = 2220 (10)  $\{[\text{Cs}(\text{Cu}_3\text{L}_3)_2]^+\}$ .

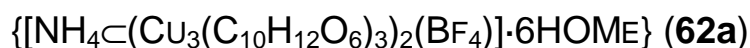
$\text{C}_{90}\text{H}_{145}\text{O}_{43}\text{CsCu}_6$ (2429.29)	C 44.50	H 6.02
	C 43.87	H 5.95



### Allgemeine Arbeitsweise:

Zu einer Lösung von 171 mg (1 mmol) Kupfer(II)chlorid-Dihydrat und 230 mg

(1 mmol) Ketipinsäurediethylester **43c** in 100 ml methanolischer 0.1 M (nBu)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub><sup>-</sup> bzw. 0.1 M KBF<sub>4</sub>-Lösung wird solange tropfenweise 12 %iges Ammoniakwasser bzw. 2 N Alkalilauge zugegeben, bis keine Trübung mehr auftritt. Zur vollständigen Ausfällung setzt man 200 ml Wasser zu und stellt für 2 h auf Eis. Der Niederschlag wird abfiltriert, im Ölpumpenvakuum getrocknet und aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.



Ausb. 265 mg (78%), hellgrünes Pulver, Schmp. 210 °C (Zers.).

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3400 (OH), 3200 (NH), 2990 (CH), 1587 (C=O), 1505 cm<sup>-1</sup> (C=C).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 1768 (40) [NH<sub>4</sub>(Cu<sub>3</sub>L<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

C <sub>66</sub> H <sub>100</sub> O <sub>42</sub> BF <sub>4</sub> NCu <sub>6</sub> (2047.57)	C 38.72	H 4.92	N 0.68
	C 38.93	H 4.15	N 0.73

$\{[K\text{C}(\text{Cu}_3(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6)_3)_2(\text{BF}_4)]\cdot 6\text{HOME}\}$  (**62b**)

Ausb. 175 mg (51%), hellgrünes Pulver, Schmp. 235 °C (Zers.).

IR (l,  $\text{CHBr}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3400 (OH), 2942 (CH), 1603 (C=O), 1494  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 914 (100)  $[\text{K}(\text{Cu}_3\text{L}_3)]^+$ , 1788 (15)  $[\text{K}(\text{Cu}_3\text{L}_3)_2]^+$ , 2703 (2)  $[\text{K}_2(\text{Cu}_3\text{L}_3)_3]^{2+}$ .

$\text{C}_{66}\text{H}_{96}\text{O}_{42}\text{BF}_4\text{KCu}_6$ (2068.63)	C 38.32	H 4.68
	C 37.04	H 3.90

$\{[\text{RbC}(\text{Cu}_3(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6)_3)_2(\text{BF}_4)]\cdot 6\text{HOME}\}$  (**62c**)

Ausb. 280 mg (79%), hellgrünes Pulver, Schmp. 225 °C (Zers.).

IR (l,  $\text{CHBr}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3555 (OH), 2940 (CH), 1603 (C=O), 1500  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 961 (100)  $[\text{Rb}(\text{Cu}_3\text{L}_3)]^+$ , 1836 (28)  $[\text{Rb}(\text{Cu}_3\text{L}_3)_2]^+$ .

$\text{C}_{66}\text{H}_{96}\text{O}_{42}\text{BF}_4\text{RbCu}_6$ (2115.00)	C 37.48	H 4.58
	C 36.12	H 3.94

$\{[\text{CsC}(\text{Cu}_3(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6)_3)_2(\text{BF}_4)]\cdot 6\text{HOME}\}$  (**62d**)

Ausb. 300 mg (83%), grünes Pulver, Schmp. 220 °C (Zers.).

IR (l,  $\text{CHBr}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3595 (OH), 2937 (CH), 1606 (C=O), 1513  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 1884 (1)  $[\text{Cs}(\text{Cu}_3\text{L}_3)_2]^+$ .

$\text{C}_{66}\text{H}_{96}\text{O}_{42}\text{BF}_4\text{CsCu}_6$ (2162.44)	C 36.66	H 4.48
	C 36.35	H 3.71

### 5.4.5. Substitution von Ammonium gegen Kalium

*Allgemeine Arbeitsweise:*

Man löst 180 mg (0.08 mmol) des Ammonium-Sandwich-Komplexes **61c** in 50 ml Methanol und gibt 74 mg (8 mmol) Kaliumchlorid zu. Nach 24 h filtriert man vom nicht umgesetzten Kaliumchlorid über einen Faltenfilter ab, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und trocknet das mikrokristalline Produkt im Ölpumpenvakuum.

$\{[K\text{-}(Cu_3(C_{14}H_{20}O_6)_3)_2(OH)]\cdot 6HOMe\}$  (**63**)

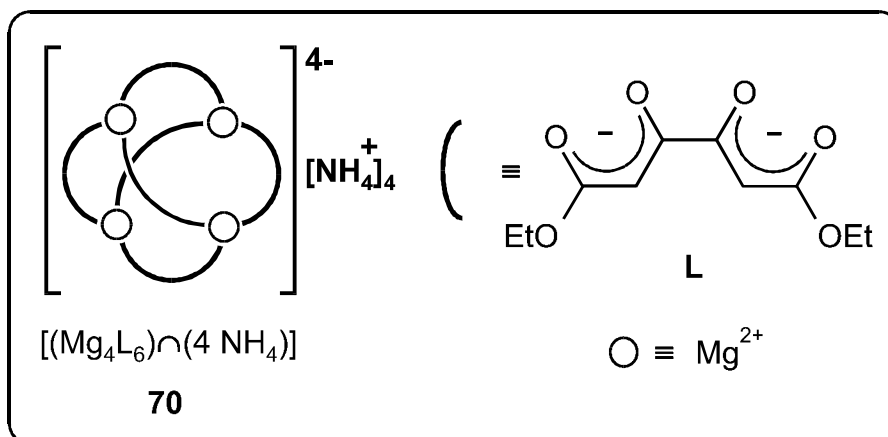
Ausb. 160 mg (86%), grünes Pulver, Schmp. 184 °C (Zers.).

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3330 (OH), 2970 (CH), 1590 (C=O), 1490 cm<sup>-1</sup> (C=C).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 2169 (5)  $\{[K(Cu_3L_3)_2]^+ \cdot 2H\}$ .

C <sub>90</sub> H <sub>145</sub> O <sub>43</sub> KCu <sub>6</sub> (2335.48)	C 46.29	H 6.26
	C 43.28	H 5.27

**5.5. Synthese von Tetraammonium[hexakis(diethyl-2,3-dioxo-butan-1,4-dicarboxylato(2-)-O<sup>1</sup>,O<sup>2</sup>:O<sup>3</sup>,O<sup>4</sup>)tetramagnesat(4-)]**



*Allgemeine Arbeitsweise:*<sup>[148]</sup>

In einem 250 ml Dreihalskolben, versehen mit Stickstoffaufsatz und einem Tropftrichter, werden 230 mg (1 mmol) Ketipinsäurediethylester **43b** in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre auf -78° C (Trockeneis/ Methanol) abgekühlt. Zu dieser Lösung tropft man innerhalb von 20 min 2 mmol Methyllithium (1.8 ml, 1.6 M in Diethylether) in 25 ml Tetrahydrofuran. Nach 1 h Rühren werden 64 mg (0.67 mmol) Magnesiumchlorid zugegeben und die Reaktionslösung innerhalb von 18 h auf Raumtemperatur kommen lassen. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zugabe von 50 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung. Nach 15 min trennt man die beiden Phasen und extrahiert die wässrige Phase noch dreimal mit je 50 ml Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen werden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit. Das anfallende gelbe Öl wird mit wenig Chloroform verdünnt und durch Überschichten mit Hexan zur Kristallisation gebracht.

TETRAAMMONIUM[HEXAKIS(DIETHYL-2,3-DIOXOBUTAN-1,4-DICARBOXYLATO(2-)-O<sup>1</sup>,O<sup>2</sup>:O<sup>3</sup>,O<sup>4</sup>)TETRAMAGNESAT(4-)] (70)

Ausb. 300 mg (78 %), gelbe Mikrokristalle aus Chloroform/Hexan,  
Schmp. 1  
20 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3350 (NH), 1640 (C=O), 1590 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.23 (t, J = 7.1 Hz, 36H, 12 CH<sub>3</sub>); 4.09 (br. s, 24H, 12 OCH<sub>2</sub>); 5.30 (s, 12H, 12 =CH); 7.56 (br. s, 16H, 4 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

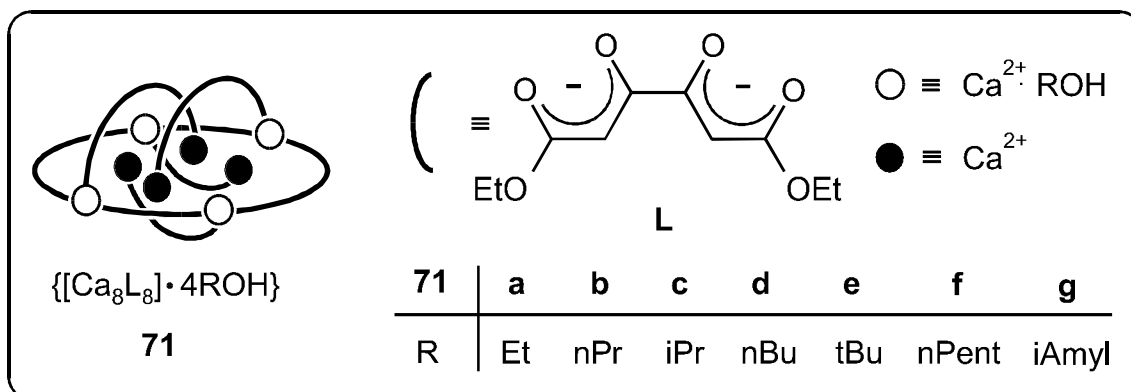
<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.40 (12 CH<sub>3</sub>); 59.43 (12 OCH<sub>2</sub>); 84.17 (12 =CH); 172.96, 180.71 (24 C=O).

MS (FAB, m-NBA): m/z = 1537 [M<sup>+</sup>-2H].

C <sub>60</sub> H <sub>88</sub> N <sub>4</sub> O <sub>36</sub> Mg <sub>4</sub> (1538.58)	C 46.84	H 5.77	N 3.64
	C 47.95	H 5.93	N 1.54

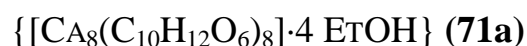
## 5.6. Synthese von achtkernigen Metall(II)-Komplexen der Zusammensetzung $[M_8L_8]$

### 5.6.1. Synthese achtkerniger Calcium(II)-Komplexe



#### Allgemeine Arbeitsweise:

Zu einer Lösung von 110 mg (1 mmol) Calciumchlorid und 1.0 mmol Ketipinsäurediethylesters **43b** in 150 ml Ethanol wird solange tropfenweise 12 % Ammoniakwasser zugegeben bis keine Trübung mehr auftritt. Zur vollständigen Ausfällung setzt man 150 ml Wasser zu und stellt für 2 h auf Eis. Die Niederschläge werden abfiltriert, im Ölpumpenvakuum getrocknet und aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.



Ausb. 560 mg (96 %), farblose Kristalle aus Ethanol, Schmp. > 300 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3400$  (OH), 2980 (CH), 1675, 1650 (C=O), 1550, 1530  $cm^{-1}$  (C=C).

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.06$  (t, J = 6.9 Hz, 12H, 4  $CH_3$ /EtOH); 1.14, 1.15, 1.25, 1.27 (je t, 12H, 4  $CH_3$ ); 2.10 (br. s, 4H, 4 OH/EtOH); 3.48 (quintett, 8H, 4  $OCH_2$ /EtOH); 3.92, 3.98, 4.02,

4.05, 4.13, 4.15, 4.17, 4.19 (je q, 4H, 12 OCH<sub>2</sub>); 5.06, 5.13, 5.22, 5.34 (je s, 16H, 16 =CH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.27, 14.31, 14.67, 14.73 (16 CH<sub>3</sub>); 17.48 (4 CH<sub>3</sub>/EtOH); 58.63, 58.89, 59.14, 59.29, 59.63 (16 OCH<sub>2</sub> und 4 OCH<sub>2</sub>/EtOH); 82.84, 84.15, 87.24, 88.06 (16 =CH); 171.52, 172.25, 172.34, 172.54, 175.94, 178.84, 179.19, 179.37 (32 C=O).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 2145 (25) {[Ca<sub>8</sub>L<sub>8</sub>]<sup>+</sup>·H-4EtOH}.

C <sub>88</sub> H <sub>120</sub> O <sub>52</sub> Ca <sub>8</sub> (2326.47)	C 45.43	H 5.09
	C 43.52	H 5.14

[Ca<sub>8</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)<sub>8</sub>]·4 N-PROH} (**71b**)

Ausb. 100 mg (34 %), gelbe Kristalle aus n-Propanol, Schmp. > 350 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3400 (OH), 2980 (CH), 1675, 1650 (C=O), 1550, 1530 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.81 (t, J = 7.3 Hz, 12H, 4 CH<sub>3</sub>/n-PrOH); 1.15, 1.17, 1.26, 1.27 (je t, 12H, 4 CH<sub>3</sub>); 1.45 (quintett, J = 7.3 Hz, 8H, 4 CH<sub>2</sub>/n-PrOH); 1.97 (br. s, 4H, 4 OH/n-PrOH); 2.50 (s, 8H, 4 H<sub>2</sub>O); 3.42 (q, J = 7.3 Hz, 8H, 4 OCH<sub>2</sub>/n-PrOH); 3.92, 3.98, 3.99, 4.02, 4.03, 4.09, 4.14, 4.15 (je q, 4H, 2 OCH<sub>2</sub>); 5.05, 5.15, 5.22, 5.35 (je s, 4H, 4 =CH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.92 (4 CH<sub>3</sub>/n-PrOH); 14.29, 14.63, 14.67 (16 CH<sub>3</sub>, zwei Signale fallen zusammen); 25.29 (4 CH<sub>2</sub>/n-PrOH); 58.70, 58.96, 59.23, 59.83 (16 OCH<sub>2</sub>); 65.17 (4 OCH<sub>2</sub>/n-PrOH); 83.13, 84.35, 87.02, 88.28 (16 =CH); 171.59, 172.43, 172.49, 172.76, 179.05, 179.15, 179.19, 179.26 (32 C=O).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 2144 (100) {[Ca<sub>8</sub>L<sub>8</sub>]<sup>+</sup>-4nPrOH}.

C <sub>92</sub> H <sub>128</sub> O <sub>52</sub> Ca <sub>8</sub> (2386.64)	C 46.30	H 5.41
	C 45.24	H 5.22

{[Ca<sub>8</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)<sub>8</sub>]·4 i-PrOH} (**71c**)

Ausb. 150 mg (50 %), schwachgelbe Kristalle aus i-Propanol, Schmp. > 350 °C.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3444 (OH), 2977 (CH), 1651 (C=O), 1537 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.02 (d, J = 5.8 Hz, 24H, 8 CH<sub>3</sub>/i-PrOH); 1.14, 1.15, 1.25, 1.26 (je t, 12H, 4 CH<sub>3</sub>); 1.79 (d, J = 5.8 Hz, 4H, 4 OH/i-PrOH); 2.71 (br. s, 2H, H<sub>2</sub>O); 3.86 (sept., J = 5.8 Hz, 4H, 4 Me<sub>2</sub>CH-/i-PrOH); 3.91, 3.94, 3.98, 4.02, 4.05, 4.13, 4.15, 4.17 (je q, 4H, 2 OCH<sub>2</sub>); 5.05, 5.11, 5.21, 5.35 (je s, 4H, 4 =CH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.31, 14.71, 15.02, 15.43 (16 CH<sub>3</sub>); 24.43 (8 CH<sub>3</sub>/i-PrOH); 58.37, 58.79, 59.09, 59.62 (16 OCH<sub>2</sub>); 65.70 (4 Me<sub>2</sub>CH-/i-PrOH); 82.69, 84.08, 87.57, 87.95 (16 =CH); 171.50, 172.10, 172.30, 172.43, 176.07, 178.72, 179.10, 179.34 (32 C=O).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 2144 (100) {[Ca<sub>8</sub>L<sub>8</sub>]<sup>+</sup>-4iPrOH}.

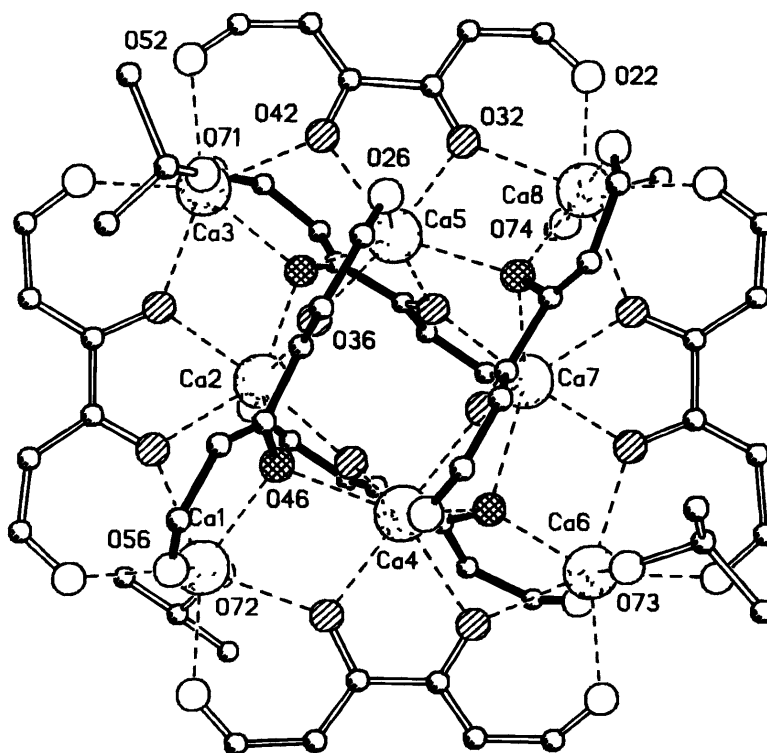
C<sub>92</sub>H<sub>128</sub>O<sub>52</sub>Ca<sub>8</sub> (2386.64)

C 46.30 H 5.41

C 44.93 H 4.87

### KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON **71c**

Summenformel	$C_{92}H_{128}O_{52}Ca_8$	V	$6166.18(3) \text{ \AA}^3$
Molmasse	2384.44	Z	2
Temperatur	293(2) K	Kristallsystem	triklin
Berechnete Dichte	$1.693 \text{ g cm}^{-3}$	Raumgruppe	P1
Gitter a	1622.60(2) pm	$\alpha$	$92.84(6)^\circ$
b	17689.93(12) pm	$\beta$	$106.63(9)^\circ$
c	2341.33(8) pm	$\gamma$	$104.93(1)^\circ$
Diffraktometer	Nicolet R3MV	Ausschnitt des	h = 0 - 14
Strahlung	Mo $K_\alpha$	reziproken Gitters	k = -16 - 16
Monochromator	Graphit		l = -17 - 16
Kristallgröße	0.3 x 0.2 x 0.2 mm	Gemessene Reflexe	17665
Meßmethode	$2\theta/\omega$ -scan	Unabhängige Reflexe	16188
Meßbereich [ $\theta$ ]	4.00-48.00 °	Absorptionskorrektur	$\psi$ -scan
Lösung mit	Direkte Methoden	Lin. Absorptionskoeff.	$0.425 \text{ mm}^{-1}$
Verfeinerung	Full-Matrix LSQ	$R_1$	0.023
Benutztes Programm	SHELXL96		



**Abb. 58** Struktur von **71c** im Kristall.

**Tab. 16** Ausgewählte Bindungsabstände [pm] von **71c**.

---

Ca(1)-O(46)	2.468	O(36)-C(36)	1.283
Ca(1)-O(56)	2.326	O(42)-C(42)	1.315
Ca(1)-O(72)	2.427	O(46)-C(46)	1.318
Ca(2)-O(36)	2.377	O(52)-C(62)	1.251
Ca(2)-O(46)	2.468	O(56)-C(66)	1.263
Ca(3)-O(42)	2.432	C(12)-C(22)	1.432
Ca(3)-O(52)	2.401	C(22)-C(32)	1.378
Ca(3)-O(71)	2.346	C(32)-C(42)	1.576
Ca(4)-O(46)	2.444	C(42)-C(52)	1.387
Ca(5)-O(26)	2.393	C(52)-C(62)	1.374
Ca(5)-O(32)	2.392	C(16)-C(26)	1.480
Ca(5)-O(36)	2.319	C(26)-C(36)	1.415
Ca(8)-O(56)	2.344	C(36)-C(46)	1.449
O(22)-C(12)	1.233	C(46)-C(56)	1.455
O(26)-C(16)	1.276	C(56)-C(66)	1.433

**Tab. 17** Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **71c**.

---

Ca(1)-O(46)-Ca(2)	95.03	O(36)-C(36)-C(26)	125.21
Ca(1)-O(46)-Ca(4)	37.58	O(42)-C(42)-C(52)	125.53
Ca(3)-O(42)-O(26)	76.10	O(46)-C(46)-C(36)	115.76
O(56)-Ca(1)-O(46)	74.87	O(46)-C(46)-C(56)	124.78
O(52)-Ca(3)-O(42)	80.90	O(52)-C(62)-C(52)	136.90
O(52)-Ca(3)-O(71)	80.53	C(16)-C(26)-C(36)	123.40
O(42)-Ca(5)-O(32)	106.20	C(46)-C(56)-C(66)	123.40
O(26)-C(16)-C(26)	114.69	C(62)-C(52)-C(42)	120.01

$\{[\text{Ca}_8(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6)_8] \cdot 4 \text{ nBuOH}\}$  (**71d**)

Ausb. 95 mg (31 %), farblose Nadeln aus n-Butanol, Schmp. >350 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3440 (OH), 2970 (CH), 1640 (C=O), 1525  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.86 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 12H, 4  $\text{CH}_3/\text{n-BuOH}$ ); 1.15, 1.25, 1.27 (je t, 12H, 4  $\text{CH}_3$ , zwei Signale fallen zusammen); 1.22-1.28 ( $m_c$ , 8H, 4  $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ); 1.44 (quintett,  $J$  = 7.3 Hz, 8H, 4  $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ); 1.86 (br. s, 4H, 4 -OH/n-BuOH); 2.42 (br. s, 2H,  $\text{H}_2\text{O}$ ); 3.49 (q,  $J$  = 7.3 Hz, 8H, 4  $\text{OCH}_2/\text{n-BuOH}$ ); 3.91, 3.95, 3.99, 4.01, 4.04, 4.13, 4.14, 4.16 (je q, 8H, 4  $\text{OCH}_2$ ); 5.05, 5.15, 5.22, 5.35 (je s, 4H, 4 =CH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.79 (4  $\text{CH}_3/\text{n-BuOH}$ ); 14.25, 14.29, 14.62, 14.67 (16  $\text{CH}_3$ ); 18.71 (4  $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ); 34.26 (4  $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ); 58.72, 58.98, 59.23, 59.85 (16  $\text{OCH}_2$ ); 63.25 (4  $\text{OCH}_2/\text{n-BuOH}$ ); 83.16, 84.41, 86.97, 88.32 (16 =CH); 171.57, 172.43, 172.50, 172.78, 175.61, 179.05, 179.12, 179.25 (32 C=O).

MS (FAB, m-NBA):  $m/z$  (%) = 2144 (100)  $\{[\text{Ca}_8\text{L}_8]^+ \cdot 4\text{nBuOH}\}$ .

$\text{C}_{96}\text{H}_{136}\text{O}_{52}\text{Ca}_8$ (2442.74)	C 47.20	H 5.61
	C 43.62	H 5.15

$\{[\text{Ca}_8(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6)_8] \cdot 4 \text{ t-BuOH}\}$  (**71e**)

Ausb. 150 mg (49 %), farblose Mikrokristalle aus tert.-Butanol, Schmp. >350 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3410 (OH), 2950 (CH), 1635 (C=O), 1520  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.16 (s, 36H, 12  $\text{CH}_3/\text{t-BuOH}$ ); 1.13, 1.15, 1.24, 1.26 (je t, 12H, 4  $\text{CH}_3$ ); 1.81 (br. s, 4H, 4 OH/t-BuOH); 2.70 (br. s, 2H,  $\text{H}_2\text{O}$ ); 3.89-4.22 ( $m_c$ , 32H, 16  $\text{OCH}_2$ ); 5.06, 5.11, 5.21, 5.35 (je s, 4H, 4 =CH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 14.21, 14.32, 14.69, 14.73 (16  $\text{CH}_3$ ); 30.55 (12  $\text{CH}_3/\text{t-BuOH}$ ); 58.61, 58.79, 59.05, 59.62 (16  $\text{OCH}_2$ ); 70.80 (4  $(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$ ); 82.82, 84.32, 87.99, 88.06 (16  $=\text{CH}$ ); 171.46, 172.18, 172.23, 172.43, 176.10, 178.61, 179.34, 179.45 (32  $\text{C=O}$ ).

$\text{MS}$  (FAB, m-NBA):  $m/z$  (%) = 2144 (100)  $\{[\text{Ca}_8\text{L}_8]^+-4\text{tBuOH}\}$ .

$\text{C}_{96}\text{H}_{136}\text{O}_{52}\text{Ca}_8$ (2442.74)	C 47.20	H 5.61
	C 44.72	H 5.24

$\{[\text{CA}_8(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6)_8]\cdot 4 \text{N-PENTOH}\}$  (**71f**)

Ausb. 85 mg (27 %), gelbe Mikrokristalle aus n-Pentanol, Schmp.  $>350^\circ\text{C}$ .

$\text{IR}$  (KBr):  $\tilde{\nu} = 3400$  (OH), 2890 (CH), 1625 ( $\text{C=O}$ ), 1510  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C=C}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.87$  (t,  $J = 7.1$  Hz, 12H, 4  $\text{CH}_3/\text{n-PentOH}$ ); 1.13-1.44 ( $m_c$ , 64H, 16  $\text{CH}_3$  und 4  $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ); 1.46 (quintett,  $J = 7.1$  Hz, 8H, 4  $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ); 1.81 (br. s, 4H, OH/n-PentOH); 2.36 (br. s, 2H,  $\text{H}_2\text{O}$ ); 3.49 (q,  $J = 7.1$  Hz, 8H, 4  $\text{OCH}_2/\text{n-PentOH}$ ); 3.89-4.21 ( $m_c$ , 32H, 16  $\text{OCH}_2$ ); 5.05, 5.14, 5.22, 5.35 (je s, 4H, 4  $=\text{CH}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.03$  (4  $\text{CH}_3/\text{n-PentOH}$ ), 14.29, 14.65, 14.71 (16  $\text{CH}_3$ , zwei Signale fallen zusammen); 22.45 (4  $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ); 27.75 (4  $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ); 31.95 (4  $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ); 58.67, 58.92, 59.19, 59.80 (16  $\text{OCH}_2$ ); 63.58 (4  $\text{OCH}_2/\text{n-PentOH}$ ); 83.04, 84.32, 87.07, 88.26 (16  $=\text{CH}$ ); 171.57, 172.43, 172.69, 175.72, 179.01, 179.15, 179.32 (32  $\text{C=O}$ , zwei Signale fallen zusammen).

$\text{C}_{100}\text{H}_{144}\text{O}_{52}\text{Ca}_8$ (2498.85)	C 48.07	H 5.81
	C 46.02	H 6.92

{[Ca<sub>8</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)<sub>8</sub>]·4 i-AmOH} (71g)

Ausb. 155 mg (50 %), gelbe Kristalle aus i-Amylalkohol, Schmp. >350 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3430 (OH), 2970 (CH), 1645 (C=O), 1530 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.83 (d, J = 6.3 Hz, 24H, 8 CH<sub>3</sub>/i-AmOH); 1.15, 1.25, 1.27 (je t, 12H, 4 CH<sub>3</sub>, zwei Signale fallen zusammen); 1.34 (q, J = 6.3 Hz, 8H, 4 CH<sub>2</sub>/i-AmOH); 1.57 (sept., J = 6.3 Hz, 4H, 4 CH/i-AmOH); 1.92 (br. s, 4H, 4 OH/i-AmOH); 2.47 (br. s, 2H, H<sub>2</sub>O); 3.50 (q, J = 6.3 Hz, 8H, 4 OCH<sub>2</sub>/i-AmOH); 3.89-4.20 (m<sub>c</sub>, 32H, 16 OCH<sub>2</sub>); 5.05, 5.13, 5.22, 5.35 (je s, 4H, 4=CH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 15.38, 15.74, 15.78 (16 CH<sub>3</sub>, zwei Signale fallen zusammen); 23.58 (8 CH<sub>3</sub>/i-AmOH); 25.70 (4 CH<sub>2</sub>/i-AmOH); 42.07 (4 CH/i-AmOH); 59.70, 59.95, 60.23, 60.83 (16 OCH<sub>2</sub>); 63.06 (4 OCH<sub>2</sub>/i-AmOH); 84.02, 85.33, 88.15, 89.30 (16 =CH); 172.63, 173.47, 173.70, 176.85, 180.08, 180.24, 180.41 (32 C=O, zwei Signale fallen zusammen).

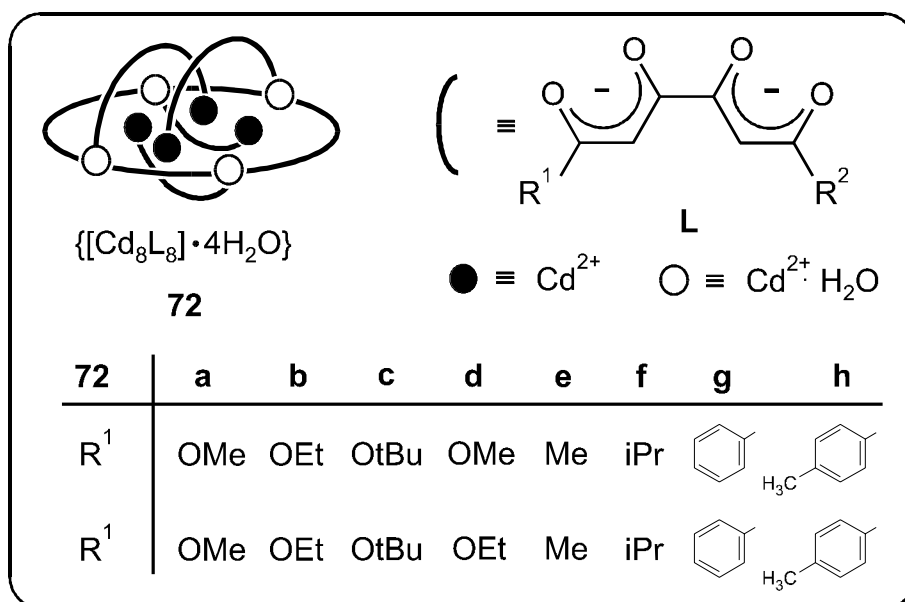
MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 2144 (100) {[Ca<sub>8</sub>L<sub>8</sub>]<sup>+</sup>-4iAmylOH}.

C<sub>100</sub>H<sub>144</sub>O<sub>52</sub>Ca<sub>8</sub> (2498.85)

C 48.07 H 5.81

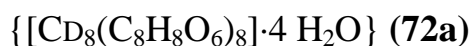
C 46.02 H 6.92

## 5.6.2. Synthese octanuklearer Cadmium(II)-Komplexe



### Allgemeine Arbeitsweise:

Zu einer Lösung von 183 mg (1 mmol) Cadmium(II)chlorid und 1.0 mmol der Liganden **43c-d**, **44a,b,d,e** oder **45** in 150 ml Ethanol wird solange tropfenweise 12 % Ammoniakwasser zugegeben bis keine Trübung mehr auftritt. Zur vollständigen Ausfällung setzt man 150 ml Wasser zu und stellt für 2 h auf Eis. Die Niederschläge werden abfiltriert, im Ölpumpenvakuum getrocknet und aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.



Ausb. 266 mg (83 %) farblose Nadeln aus Methanol, Schmp. 220 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3400 (OH), 2910 (CH), 1620 (C=O), 1515  $cm^{-1}$  (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.88 (s, 8H, 4 H<sub>2</sub>O); 3.46, 3.57, 3.73, 3.75 (je s, 12 H, 4 OCH<sub>3</sub>); 4.94, 5.10, 5.32, 5.44 (je s, 4H, 4 =CH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 50.43, 50.68, 50.79, 51.52 (16 OCH<sub>3</sub>); 83.35, 84.42, 87.73, 87.82 (16 =CH); 172.74, 173.20, 173.89, 174.26, 175.10, 175.17, 177.66 (32 C=O, zwei Signale fallen zusammen).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 2500 (40) {[Cd<sub>8</sub>L<sub>8</sub>]<sup>+</sup>-4H<sub>2</sub>O}.

C <sub>64</sub> H <sub>72</sub> O <sub>52</sub> Cd <sub>8</sub> (2572.51)	C 29.88	H 2.82	Cd 34.96
	C 28.04	H 2.26	Cd 34.81

{[CD<sub>8</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)<sub>8</sub>]-4 H<sub>2</sub>O} (**72b**)

Ausb. 290 mg (83 %), gelbe Kristalle aus Ethanol, Schmp. 210 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3400 (OH), 2975 (CH), 1620 (C=O), 1515 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.11, 1.19, 1.28, 1.39 (je t, 12H, 4 CH<sub>3</sub>); 2.47 (br. s, 8H, 4 H<sub>2</sub>O); 3.80 (je q, J = 7.2 Hz, 8H, 4 OCH<sub>2</sub>); 3.94-4.07 (m, 8H, 4 OCH<sub>2</sub>); 4.21 (q, J = 6.9 Hz, 8H, 4 OCH<sub>2</sub>); 4.07-4.27 (m, 8H, 4 OCH<sub>2</sub>); 4.95, 5.10, 5.30, 5.43 (je s, 4H, 4 =CH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.20, 14.32, 14.54, 14.63 (16 CH<sub>3</sub>); 59.27, 59.38, 59.60, 59.96 (16 OCH<sub>2</sub>); 83.75, 84.92, 88.34, 88.74 (16 =CH); 172.47, 173.16, 173.84, 174.26, 175.21, 177.06, 177.99 (32 C=O, zwei Signale fallen zusammen).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 2724 (70) {[Cd<sub>8</sub>L<sub>8</sub>]<sup>+</sup>-4H<sub>2</sub>O}.

C <sub>80</sub> H <sub>104</sub> O <sub>52</sub> Cd <sub>8</sub> (2796.94)	C 34.36	H 3.75	Cd 32.15
	C 34.62	H 3.97	Cd 32.18

{[CD<sub>8</sub>(C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>)<sub>8</sub>]-4 H<sub>2</sub>O} (**72c**)

Ausb. 252 mg (62 %), farblose Mikrokristalle, Schmp. 230 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3450 (OH), 2995 (CH), 1635 (C=O), 1540  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.26, 1.32, 1.44, 1.58 (je s, 36H, 18  $\text{CH}_3$ ); 2.36 (br. s, 8H, 4  $\text{H}_2\text{O}$ ); 5.10, 5.25, 5.40, 5.75 (je s, 4H, 4 =CH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 28.12, 28.21, 28.30, 28.68 (48  $\text{CH}_3$ ); 85.12, 85.91, 89.83, 90.09 (16 =CH); 172.56, 173.27, 173.51, 173.87, 173.97, 175.37, 177.13, 177.38 (32 C=O).

MS (FAB, m-NBA):  $m/z$  (%) = 3173 (40)  $\{[\text{Cd}_8\text{L}_8]^+ - 4\text{H}_2\text{O}\}$ .

$\text{C}_{112}\text{H}_{168}\text{O}_{52}\text{Cd}_8$ (3245.81)	C 41.45	H 5.22
	C 41.97	H 5.66

$\{[\text{CD}_8(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6)_8] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}\}$  (**72d**)

Ausb. 222 mg (66%), farblose Mikrokristalle aus Ethanol, Schmp. 208 °C (Zers.).

Isomerenrein wurde **72d** nur als Einkristall aus Ethanol erhalten. Die folgenden Daten beziehen sich auf ein Gemisch von Isomeren.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3445 (OH), 2982 (CH), 1652 (C=O), 1520  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.10-1.31 (m, 24H, 8  $\text{CH}_3$ ); 1.74 (br. s, 8H, 4  $\text{H}_2\text{O}$ ); 5.10, 5.25, 5.40, 5.75 (je s, 4H, =CH); 3.45-3.74 (m, 24H, 8  $\text{OCH}_3$ ); 3.90-4.22 (m, 16H, 8  $\text{OCH}_2$ ); 4.90-5.45 (m, 16H, 16 =CH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.21, 14.30, 14.49, 14.54, 14.62, 14.65, 14.71 (8  $\text{CH}_3$ , zwei Signale fallen zusammen); 50.39, 50.66, 50.83, 51.41 (8  $\text{OCH}_3$ ), 59.30, 59.60, 59.98 (8  $\text{OCH}_2$ ); 83.29, 83.51, 83.68, 84.35, 84.42, 84.61, 84.85, 87.70, 88.17, 88.30, 88.37, 88.43, (16 =CH); 172.29, 172.63, 172.92, 173.05, 173.42, 173.75, 174.09, 174.30, 174.39, 175.14, 175.26, 177.04, 177.18, 177.22, 178.08, 178.17, 178.42, 178.46 (32 C=O).

MS (FAB, m-NBA):  $m/z$  (%) = 2612 (70)  $\{[\text{Cd}_8\text{L}_8]^+ - 4\text{H}_2\text{O}\}$ .

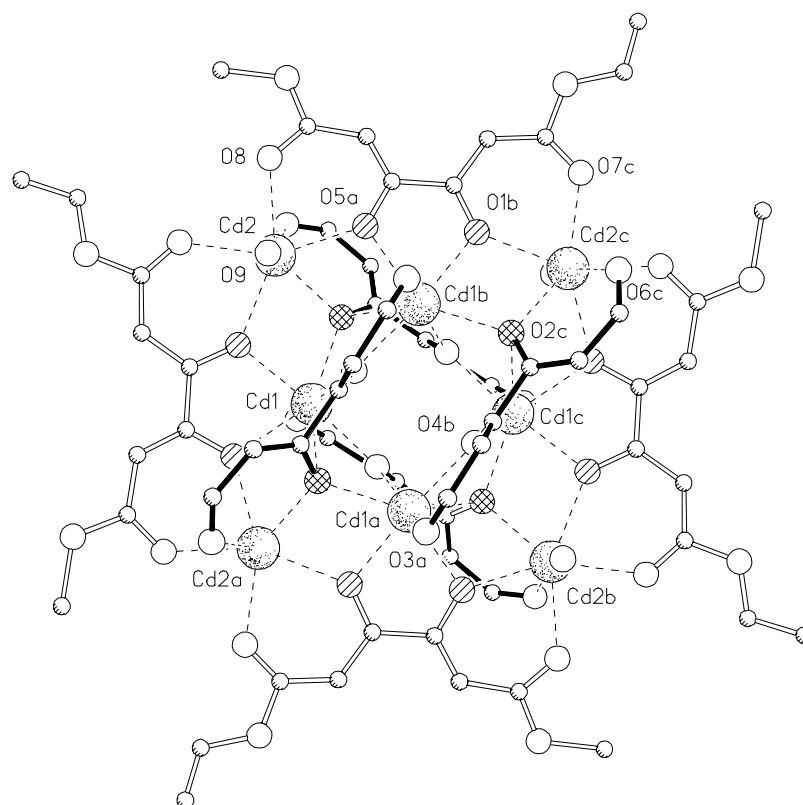
$C_{72}H_{88}O_{52}Cd_8$  (2684.74)

C 32.21    H 3.30    Cd 33.50

C 30.95    H 2.75    Cd 33.60

### KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON **72d**

Summenformel	$C_{72}H_{80}O_{52}Cd_8$	V	$10291(3) \text{ nm}^3$
Molmasse	2648.74	Z	16
Temperatur	293(2) K	Kristallsystem	tetragonal
Berechnete Dichte	$1.784 \text{ g cm}^{-3}$	Raumgruppe	$I4_1/a$
Gitter a	$2860.0(4) \text{ pm}$	c	$1258.2(3) \text{ pm}$
Diffraktometer	Siemens R3m/V	Ausschnitt des	$h = 0 - 34$
Strahlung	Mo $K_{\alpha}$	reziproken Gitters	$k = h$
Monochromator	Graphit		$l = 0 - 14$
Kristallgröße	$0.15 \times 0.25 \times 0.1 \text{ mm}$	Gemessene Reflexe	4964
Meßmethode	wyckoff-scan	Unabhängige Reflexe	4530
Meßbereich [ $\theta$ ]	$1.75 - 25.0^\circ$	Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$	2772
Absorptionskorrektur	$\psi$ -scan	Lin. Absorptionskoeff.	$1.710 \text{ mm}^{-1}$
Lösung mit	Direkte Methoden	Ver. Von Param./ $F_0$	9.80
Verfeinerung	Full-Matrix LSQ	$R_1, wR_2$	0.082, 0.063
Benutztes Programm	SCHELXTL PLUS	größtes Max./Min.	$1570/-790 \text{ e nm}^{-3}$



**Abb. 59** Struktur von **72d** im Kristall.

**Tab. 18** Ausgewählte Bindungsabstände [pm] von **72d**.

---

Cd(1)-O(1)	227.9	Cd(2)-O(9)	240.7
Cd(1)-O(3)	230.3	Cd(2)-O(5A)	236.2
Cd(1)-O(5)	226.1	O(2)-C(7)	131.5
Cd(1)-O(2)	232.3	O(4)-C(10)	131.1
Cd(1)-O(4)	223.2	O(5)-C(1)	131.2
Cd(1)-O(4A)	229.9	O(6)-C(5)	122.1
Cd(2)-O(2)	234.8	C(1)-C(2)	148.0
Cd(2)-O(6)	233.4	C(2)-C(3)	138.6
Cd(2)-O(7)	228.8	C(3)-C(4)	137.6
Cd(2)-O(8)	232.1	C(4)-C(5)	139.5

**Tab. 19** Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **72d**.

---

O(1)-Cd(1)-O(2)	74.6	O(1)-Cd(2)-O(2)	73.5
O(1)-Cd(1)-O(3)	99.4	O(1)-Cd(2)-O(6)	117.3
O(2)-Cd(1)-O(3)	85.8	O(2)-Cd(2)-O(6)	78.2
O(1)-Cd(1)-O(4)	175.1	O(1)-Cd(2)-O(7)	75.7
O(2)-Cd(1)-O(4)	110.0	O(2)-Cd(2)-O(7)	139.0
O(3)-Cd(1)-O(4)	79.7	O(6)-Cd(2)-O(7)	92.8
O(1)-Cd(1)-O(5)	71.3	O(1)-Cd(2)-O(8)	150.9
O(2)-Cd(1)-O(5)	142.6	O(2)-Cd(2)-O(8)	135.4
O(3)-Cd(1)-O(5)	84.9	O(6)-Cd(2)-O(8)	79.1
O(4)-Cd(1)-O(5)	103.8	O(7)-Cd(2)-O(8)	79.8

**{[CD<sub>8</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)<sub>8</sub>]-4 H<sub>2</sub>O} (72e)**

Ausb. 125 mg (43 %), gelbes Pulver, Schmp. 245 °C (Zers.).

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3400 (OH), 2950 (CH), 1590 (C=O), 1480 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 1.90, 1.95, 2.10, 2.19 (je s, 12H, 4 CH<sub>3</sub>); 5.53, 5.64, 5.90, 6.05 (je s, 4H, 4 =CH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  = 29.62, 29.67, 29.73, 29.78, 29.82, 29.89, 30.09, 30.15 (16 CH<sub>3</sub>); 96.37, 97.60, 100.23, 100.58 (16 =CH); 176.58, 177.29, 180.53, 180.80, 200.07, 200.53, 201.48, 201.65 (32 C=O).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 2244 (100) {[Cd<sub>8</sub>L<sub>8</sub>]<sup>+</sup>-4H<sub>2</sub>O}.

C <sub>64</sub> H <sub>72</sub> O <sub>36</sub> Cd <sub>8</sub> (2316.53)	C 33.18	H 3.13
	C 32.96	H 3.15

**{[CD<sub>8</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>)<sub>8</sub>]-4 H<sub>2</sub>O} (72f)**

Ausb. 270 mg (78 %), gelbes Pulver.

IR (CHBr<sub>3</sub>, Film):  $\tilde{\nu}$  = 3360 (OH), 2950 (CH), 1595 (C=O), 1460 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.93, 0.97, 0.98, 1.00, 1.15, 1.17, 1.19, 1.21 (je d, J = 6.9 Hz, 12H, 4 CH<sub>3</sub>); 1.71 (s, 8H, 4 H<sub>2</sub>O); 2.31, 2.34, 2.51, 2.61 (je sept., J = 6.9 Hz, 4H, 4 -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 5.38, 5.52, 5.79, 5.95 (je s, 4H, 4 =CH).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 2693 (60) {[Cd<sub>8</sub>L<sub>8</sub>]<sup>+</sup>-4H<sub>2</sub>O}.

C <sub>96</sub> H <sub>136</sub> O <sub>36</sub> Cd <sub>8</sub> (2765.40)	C 41.70	H 4.96
	C 41.23	H 4.91

**{[CD<sub>8</sub>(C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>)<sub>8</sub>]-4 H<sub>2</sub>O} (72g)**

Ausb. 400 mg (97 %), gelbes Pulver, Schmp. 165 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3420 (OH), 3050 (=CH), 1590 (C=O), 1480 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.58 (br. s, 8H, 4 H<sub>2</sub>O); 6.08, 6.39, 6.65, 6.85 (je s, 4H, 4 =CH); 7.04, 7.18, 7.52, 7.55 (je t, J = 7.7 Hz, 8H, 3,5-Phenyl-CH); 7.33-7.59 (m, 16H, 4-Phenyl-CH); 7.41, 7.56, 8.02, 8.14 (je d, J = 7.7 Hz, 8H, 2,6-Phenyl-CH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 94.01, 94.48, 97.15, 97.27 (16 =CH); 125.20, 127.93, 128.10, 128.18, 128.28, 128.38, 128.59, 128.78 (2,6-Phenyl-CH und 3,5-Phenyl-CH); 131.67, 131.99, 132.22, 132.25 (4-Phenyl-C); 139.44, 139.93, 141.17, 141.26 (1-Phenyl-C=); 177.49, 178.78, 180.96, 191.96, 192.43, 192.75, 193.33 (32 C=O, zwei Signale fallen zusammen).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 3237 (100) {[Cd<sub>8</sub>L<sub>8</sub>]<sup>+</sup>-4H<sub>2</sub>O}.

C <sub>144</sub> H <sub>104</sub> O <sub>36</sub> Cd <sub>8</sub> (3309.64)	C 52.26	H 3.17
	C 52.40	H 3.31

**{[CD<sub>8</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>)<sub>8</sub>]-4 H<sub>2</sub>O} (72h)**

Ausb. 315 mg (71 %), gelbes Pulver, Schmp. 165 °C (Zers.).

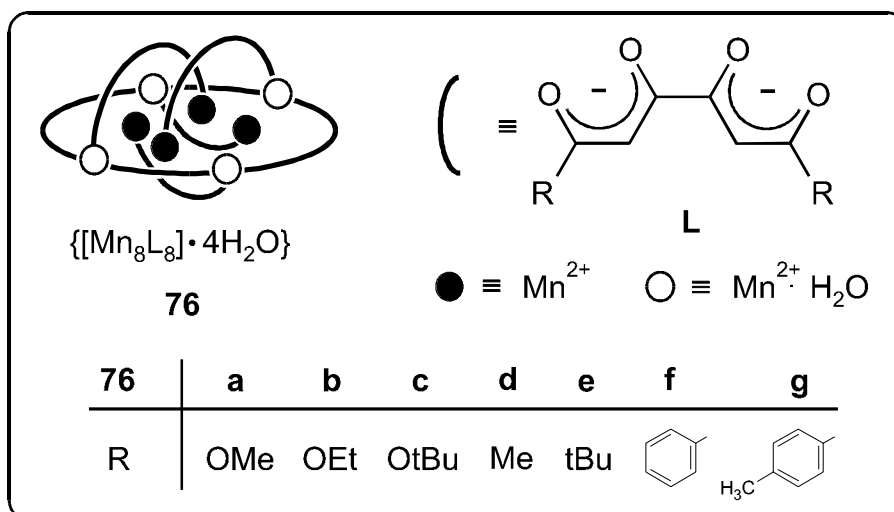
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3430 (OH), 2920 (CH), 1595 (C=O), 1470 cm<sup>-1</sup> (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.93 (br. s, 8H, 4 H<sub>2</sub>O); 2.25, 2.32, 2.42, 2.44 (je s, 12H, 4 CH<sub>3</sub>); 5.95, 6.21, 6.50, 6.72 (je s, 4H, 4 =CH); 6.77, 6.90, 7.15, 7.23 (je d, J = 7.8 Hz, 8H, 3,5-Phenyl-CH); 7.27, 7.40, 7.88, 8.02 (je d, J = 7.8 Hz, 8H, 4 2,6-Phenyl-CH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.14, 22.19, (16 CH<sub>3</sub>, je zwei Signale fallen zusammen); 93.95, 94.30, 96.93, 97.26 (16 =CH); 128.47, 128.63, 128.70, 128.76 (2,6-Phenyl-CH); 129.05, 129.23, 129.29, 129.45 (3,5-Phenyl-CH); 137.29, 137.35, 137.91, 139.19 (4-Phenyl-CH); 139.28, 141.73,

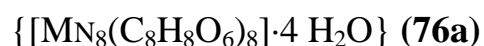


### 5.6.3. Synthese octamerer Mangan(II)-Komplexe



#### Allgemeine Arbeitsweise:

Zu einer Lösung von 126 mg (1 mmol) Mangan(II)chlorid und 1.0 mmol der Liganden **43a-c**, **44a,c-e** bzw. **45** in 150 ml Ethanol wird solange tropfenweise 12 % Ammoniakwasser zugegeben bis keine Trübung mehr auftritt. Zur vollständigen Ausfällung setzt man 150 ml Wasser zu und stellt für 2 h auf Eis. Die Niederschläge werden abfiltriert, im Ölpumpenvakuum getrocknet und aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.



Ausb. 83 mg (31 %) farblose Nadeln aus Methanol, Schmp. 280 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3300$  (OH), 2960 (CH), 1655 (C=O), 1540  $cm^{-1}$  (C=C).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 2040 (40)  $\{[Mn_8L_8]^+ \cdot 4H_2O\}$ .

$C_{64}H_{72}O_{52}Mn_8$  (2112.73)

C 36.38 H 3.44

C 34.60 H 3.45

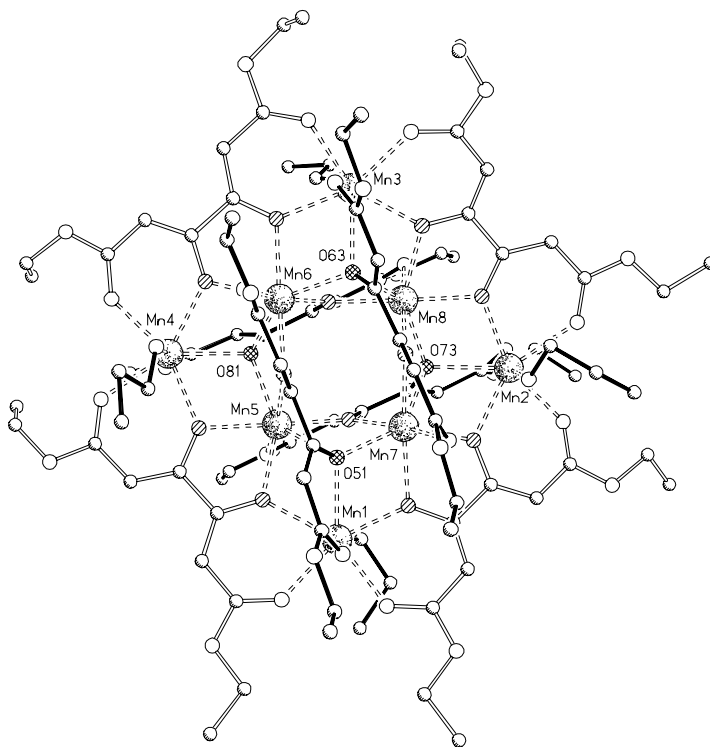


**Tab. 20** Ausgewählte Bindungsabstände [pm] von **76b**.

Mn(1)-O(11)	218.4(2)	Mn(5)-O(41)	215.2(2)
Mn(1)-O(51)	235.1(2)	Mn(6)-O(83)	216.4(2)
Mn(2)-O(21)	219.7(3)	Mn(6)-O(54)	226.7(2)
Mn(3)-O(63)	231.2(2)	Mn(7)-O(71)	214.9(2)
Mn(4)-O(4)	223.3(3)	Mn(8)-O(21)	215.3(3)
Mn(4)-O(33)	225.7(2)	Mn(8)-O(61)	217.6(2)

**Tab. 21** Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **76b**.

O(52)-Mn(1)-O(11)	103.05(11)	O(11)-Mn(1)-O(44)	155.79(10)
O(74)-Mn(2)-O(21)	92.80(2)	O(14)-Mn(2)-O(2)	88.74(11)
O(32)-Mn(3)-O(31)	78.64(9)	O(32)-Mn(3)-O(24)	80.66(10)
O(34)-Mn(4)-O(82)	86.26(10)	O(82)-Mn(4)-O(42)	83.82(10)
O(71)-Mn(5)-O(41)	169.13(9)	O(71)-Mn(5)-O(53)	99.35(9)
O(53)-Mn(6)-O(33)	110.77(9)	O(33)-Mn(6)-O(31)	73.64(9)

**Abb. 60** Struktur von **76b** im Kristall.

**{[Mn<sub>8</sub>(C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>)<sub>8</sub>·4 H<sub>2</sub>O} (76c)**

Ausb. 91 mg (26 %), oranges Pulver, Schmp. 245 °C (Zers.).

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3380 (OH), 2970 (CH), 1595 (C=O), 1520 cm<sup>-1</sup> (C=C).

C <sub>112</sub> H <sub>168</sub> O <sub>52</sub> Mn <sub>8</sub> (2786.03)	C 48.29	H 6.08
	C 47.99	H 5.97

**{[Mn<sub>8</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·4 H<sub>2</sub>O} (76d)**

Ausb. 125 mg (54 %), gelbes Pulver, Schmp. 245 °C (Zers.).

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3400 (OH), 2950 (CH), 1590 (C=O), 1480 cm<sup>-1</sup> (C=C).

C <sub>64</sub> H <sub>72</sub> O <sub>36</sub> Mn <sub>8</sub> (1856.75)	C 41.40	H 3.91
	C 39.67	H 4.15

**{[Mn<sub>8</sub>(C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·4 H<sub>2</sub>O} (76e)**

Ausb. 100 mg (32 %), farblose Mikrokristalle, Schmp. 280 °C (Zers.).

IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3360 (OH), 2950 (CH), 1600 (C=O), 1450 cm<sup>-1</sup> (C=C).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 2451 (20) {[Mn<sub>8</sub>L<sub>8</sub>]<sup>+</sup>-4H<sub>2</sub>O}.

C <sub>112</sub> H <sub>168</sub> O <sub>36</sub> Mn <sub>8</sub> (2530.04)	C 53.17	H 6.69
	C 52.68	H 6.51

**{[Mn<sub>8</sub>(C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·4 H<sub>2</sub>O} (76f)**

Ausb. 320 mg (90 %), oranges Pulver, Schmp. 283°C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3420 (OH), 3060 (=CH), 1595 (C=O), 1470 cm<sup>-1</sup> (C=C).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 2778 (100) {[Mn<sub>8</sub>L<sub>8</sub>]<sup>+</sup>-4H<sub>2</sub>O}.

C <sub>144</sub> H <sub>104</sub> O <sub>36</sub> Mn <sub>8</sub> (2849.86)	C 60.69	H 3.68
	C 61.77	H 3.92

**{[Mn<sub>8</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>)<sub>8</sub>]-4 H<sub>2</sub>O} (73g)**

Ausb. 264 mg (69 %), oranges Pulver, Schmp. 310 °C (Zers.).

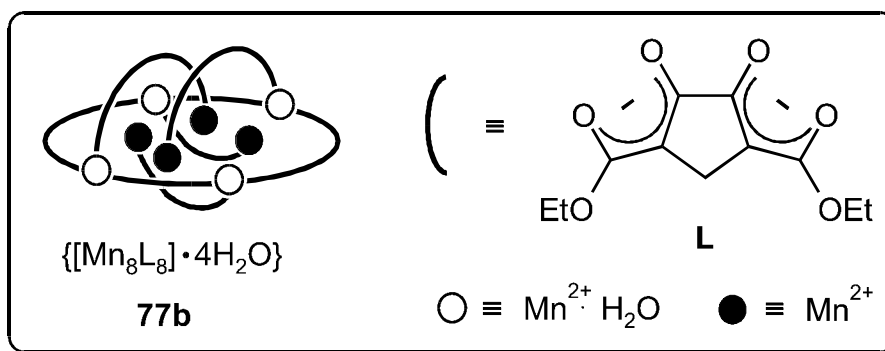
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3450 (OH), 2970 (CH), 1560 (C=O), 1475 cm<sup>-1</sup> (C=C).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 3002 (60) {[Mn<sub>8</sub>L<sub>8</sub>]<sup>+</sup>-4H<sub>2</sub>O}, 3056 (100) {[Mn<sub>8</sub>L<sub>8</sub>]<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O}.

C<sub>160</sub>H<sub>136</sub>O<sub>36</sub>Mn<sub>8</sub> (3074.32)

C 62.51 H 4.46

C 64.95 H 4.71



**{[Mn<sub>8</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)<sub>8</sub>]-4 H<sub>2</sub>O} (77b)**

Ausb. 200 mg (66 %), hellbraunes Pulver.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3390 (OH), 2980 (CH), 1644 (C=O), 1556 cm<sup>-1</sup> (C=C).

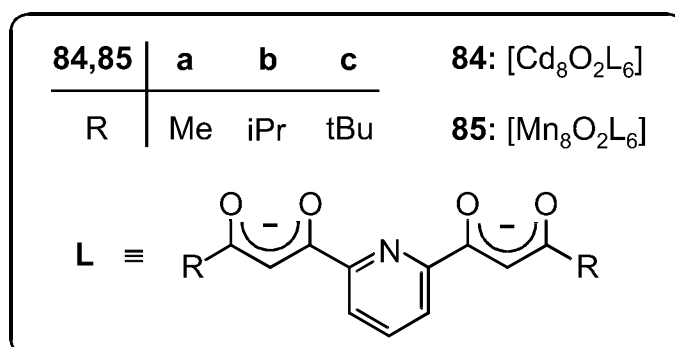
MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 2415 (58) {[Mn<sub>8</sub>L<sub>8</sub>]<sup>+</sup>-4H<sub>2</sub>O}.

C<sub>88</sub>H<sub>104</sub>O<sub>52</sub>Mn<sub>8</sub> (2433.26)

C 43.44 H 4.31

C 42.41 H 4.65

## 5.7. Synthese achtkerniger bis(tripelhelicaler) Metall(II)-Komplexe der Zusammensetzung $[M_8O_2L_6]$



### Allgemeine Arbeitsweise:

Zu einer Lösung von 183 mg (1 mmol) Cadmiumchlorid bzw. 126 mg (1.0 mmol) Mangan(II)chlorid und 0.75 mmol der entsprechenden Liganden **75a-c** in 100 ml Ethanol wird solange tropfenweise 12 % Ammoniakwasser zugegeben, bis keine Trübung mehr auftritt. Zur vollständigen Ausfällung setzt man 100 ml Wasser zu und stellt für 2 h auf Eis. Die Niederschläge werden abfiltriert, im Ölpumpenvakuum getrocknet und aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

$[Cd_8O_2(C_{13}H_{11}NO_4)_6]$  (**84a**)

Ausb. 180 mg (60 %), gelbes Pulver, Schmp. 290 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2970 (CH), 1610 (C=O), 1585  $cm^{-1}$  (C=C).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Komplexes in allen gängigen Lösungsmitteln konnten keine NMR- und FAB-Messungen durchgeführt werden.

$C_{78}H_{66}N_6O_{26}Cd_8$  (2402.69)

C 38.99    H 2.77    N 3.50

C 41.60    H 3.99    N 3.61

$[\text{CD}_8\text{O}_2(\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_4)_6]$  (**84b**)

Ausb. 320 mg (94 %), gelbes Pulver, Schmp. 275 °C (Zers.).

IR (l,  $\text{CHBr}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2960$  (CH), 1610, 1575 (C=O), 1500, 1450  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Komplexes in allen gängigen Lösungsmitteln konnten keine NMR-Messungen durchgeführt werden.

MS (FAB, m-NBA):  $m/z$  (%) = 2742 (100)  $[\text{Cd}_8\text{O}_2\text{L}_6]^+$ .

$\text{C}_{102}\text{H}_{114}\text{N}_6\text{O}_{26}\text{Cd}_8$ (2739.34)	C 44.72	H 4.20	N 3.07
	C 43.55	H 4.48	N 3.07

$[\text{CD}_8\text{O}_2(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_4)_6]$  (**84c**)

Ausb. 280 mg (77 %), gelbes Pulver, Schmp. 285 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2950$  (CH), 1600 (C=O), 1450  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.71, 1.24$  (je s, 54H, 6  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 5.35, 6.22 (je s, 6H, 6 =CH); 7.57 (d,  $J = 6.4$  Hz, 6H, 3-Pyridin-CH); 7.79 (d,  $J = 7.3$  Hz, 6H, 5-Pyridin-CH); 7.89 (t,  $J = 7.5$  Hz, 6H, 4-Pyridin-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.92, 27.99$  (6  $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ); 42.50, 43.01 (6  $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ); 89.82, 94.20 (6 =CH); 121.11, 122.89 (3,5-Pyridin-CH); 138.98 (4-Pyridin-CH); 152.85, 155.99 (2,6-Pyridin-C); 172.05, 174.61, 207.62, 207.66 (24 C=O).

MS (FAB, m-NBA):  $m/z$  (%) = 2910 (100)  $[\text{Cd}_8\text{O}_2\text{L}_6]^+$ .

$\text{C}_{114}\text{H}_{138}\text{N}_6\text{O}_{26}\text{Cd}_8$ (2907.66)	C 47.09	H 4.78	N 2.89
	C 46.07	H 4.50	N 2.51

**[Mn<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>] (85a)**

Ausb. 144 mg (59 %), gelbes Pulver, Schmp. 215 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2920 (CH), 1620 (C=O), 1510 cm<sup>-1</sup> (C=C).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 1942 (100) [Mn<sub>8</sub>O<sub>2</sub>L<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

C <sub>78</sub> H <sub>66</sub> N <sub>6</sub> O <sub>26</sub> Mn <sub>8</sub> (1942.91)	C 48.22	H 3.42	N 4.33
	C 48.93	H 4.63	N 5.22

**[Mn<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>] (85b)**

Ausb. 250 mg (88 %), rote Kristalle aus Toluol/Pyridin, Schmp. > 300 °C.

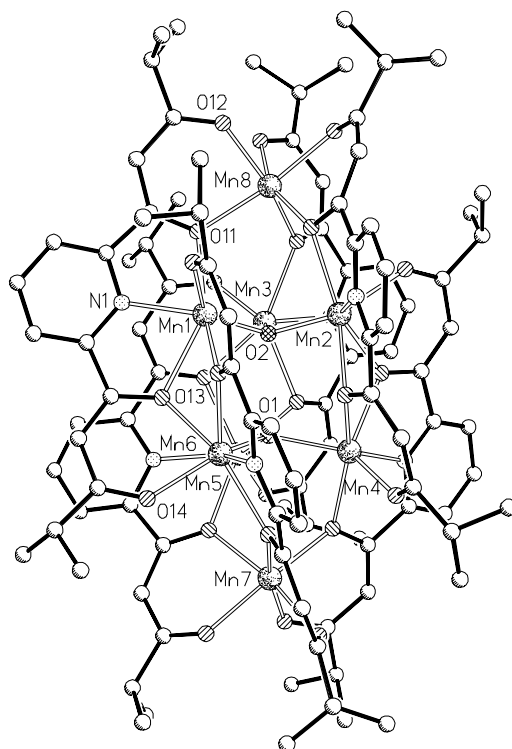
IR (l, CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2975 (CH), 1605, 1625 (C=O), 1590, 1575 cm<sup>-1</sup> (C=C).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 2280 (100) [Mn<sub>8</sub>O<sub>2</sub>L<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

C <sub>102</sub> H <sub>114</sub> N <sub>6</sub> O <sub>26</sub> Mn <sub>8</sub> (2279.56)	C 53.74	H 5.04	N 3.66
	C 45.53	H 4.64	N 3.44

### KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON **85b**

Summenformel	$C_{102}H_{114}Mn_8N_6O_{26}$	V	$12968(4) \text{ nm}^3$
Molmasse	2279.56	Z	4
Temperatur	153(2) K	Kristallsystem	monoklin
Berechnete Dichte	$1.432 \text{ g cm}^{-3}$	Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitter	a	$1604.9(3) \text{ pm}$	$\alpha$
	b	$4354.9(8) \text{ pm}$	$\beta$
	c	$1978.1(4) \text{ pm}$	$\gamma$
Diffraktometer	Stoe-Siemens-Huber	Ausschnitt des	$h = -17 - 16$
Strahlung	Mo $K_\alpha$	reziproken Gitters	$k = - 0 - 48$
Monochromator	Graphit		$l = - 0 - 21$
Kristallgröße	$0.6 \times 0.35 \times 0.15 \text{ mm}$	Gemessene Reflexe	103087
Meßmethode	$2\theta/\omega$ -scan	Unabhängige Reflexe	18490
Meßbereich [ $\theta$ ]	$3.27^\circ - 23.26^\circ$	$R_{\text{int}}$	0.0671
Absorptionskorrektur	$\psi$ -scan	F(000)	5792
Lösung mit	Direkte Methoden	Lin. Absorptionskoeff.	$0.849 \text{ mm}^{-1}$
Verfeinerung	Full-Matrix LSQ	$R_1, R_w$	0.0552, 0.1126
Benutztes Programm	SHELXL96	größtes Max./Min.	$596/-407 \text{ e nm}^{-3}$



**Abb. 61** Struktur von **85b** im Kristall.

**Tab. 22** Ausgewählte Bindungsabstände [pm] von **85b**.

Mn(1)-O(2)	198.7(3)	Mn(1)-N(1)	221.1(4)
Mn(1)-O(11)	233.8(3)	Mn(1)-O(13)	238.4(3)
Mn(2)-O(2)	200.2(3)	Mn(3)-O(2)	199.6(3)
Mn(3)-O(51)	218.5(3)	Mn(4)-O(23)	220.3(3)
Mn(6)-O(14)	211.0(3)	Mn(6)-O(13)	226.0(3)
Mn(8)-O(12)	215.7(3)	Mn(8)-O(11)	220.4(3)

**Tab. 23** Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **85b**.

O(2)-Mn(1)-O(62)	132.45(12)	O(62)-Mn(1)-N(1)	92.03(12)
O(2)-Mn(2)-O(11)	93.14(11)	O(61)-Mn(1)-O(11)	156.90(11)
O(2)-Mn(2)-O(41)	94.65(11)	O(2)-Mn(2)-N(2)	124.42(11)
Mn(6)-O(1)-Mn(4)	115.09(13)	O(1)-Mn(4)-O(24)	132.84(12)
O(12)-Mn(8)-O(22)	83.45(12)	O(21)-Mn(8)-O(31)	160.20(12)
O(22)-Mn(8)-O(31)	105.87(12)	O(21)-Mn(8)-O(32)	157.81(12)

[Mn<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>] (**85c**)

Ausb. 260 mg (85 %), oranges Pulver, Schmp. > 300 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2950 (CH), 1610 (C=O), 1500 cm<sup>-1</sup> (C=C).

MS (FAB, m-NBA): m/z (%) = 2450 (100) {[Mn<sub>8</sub>O<sub>2</sub>L<sub>6</sub>]<sup>+</sup>·2H}.

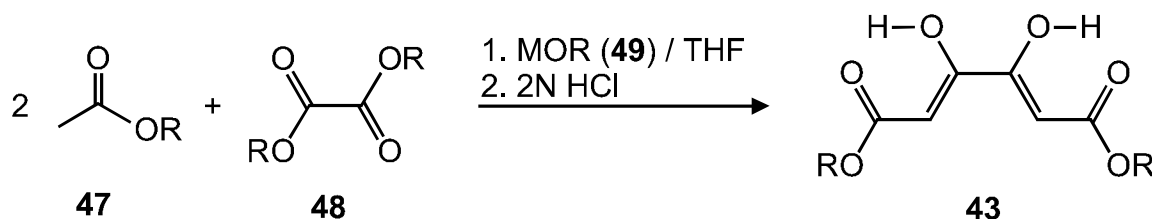
C <sub>114</sub> H <sub>138</sub> N <sub>6</sub> O <sub>26</sub> Mn <sub>8</sub> (2447.88)	C 55.94	H 5.68	N 3.43
	C 57.03	H 6.30	N 3.68

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

### 6.1. Synthese von Ketipinsäuredialkylestern

In der Literatur sind mehrere unterschiedliche Verfahren zur Synthese der doppelt zweizähligen Brückenliganden 2,3-Dihydroxy-1,3-butadien-dialkylester (Ketipinsäuredialkylester) **43** beschrieben. Bereits im Jahre 1888 berichtete WISLICENUS<sup>[109]</sup> von der Darstellung des Ketipinsäurediethylesters **43b** durch doppelte CLAISEN-Kondensation von Essigsäureethylester **47b** mit Oxalsäurediethylester **48b**, unter Verwendung von elementarem Natrium als Base. Die beschriebene Synthesemethode liefert jedoch nur sehr schlechte Ausbeuten und ist so gut wie nicht reproduzierbar. Andere mehrstufige Verfahren, welche von STACHEL<sup>[110-113]</sup> entwickelt wurden, erfordern dagegen einen hohen experimentellen und apparativen Aufwand.

Nach gezielter Variation der Reaktionsbedingungen konnten verschiedene Ketipinsäuredialkylester **43**, in einer einstufigen Reaktion hergestellt werden. Als beste Methode hat sich die Umsetzung der Essigsäurealkylester **47** in THF mit den entsprechenden Oxalsäuredialkylester **48**, unter Verwendung der Metallalkoholate **49** als Basen, erwiesen.

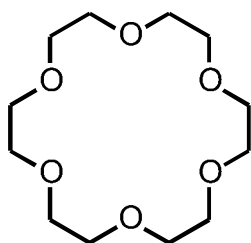


<b>43,47,48,49</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
R	Me	Et	tBu
M	Na	Na	K

## 6.2. *metalla*-Kronenether und ihre Einschlußkomplexe

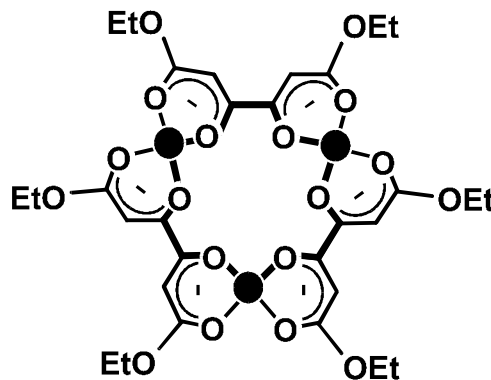
Kronenether und makrobi- bzw. makrotricyclische Cryptanden komplexieren selektiv Alkali-Ionen.<sup>[1-3]</sup> Diese Entdeckung hat zum Aufbau neuartiger *supramolekularer* Architekturen<sup>[128-131]</sup> geführt, die in der Lage sind, sowohl neutrale als auch kationische oder anionische Substrate, unter Ausbildung definierter Wirt-Gast-Verbindungen, zu erkennen. Substitution der Methano- bzw. Ethano-Brücken bei *organo*-Kronenethern durch Metallionen führt zu sogenannten *metalla*-Kronenethern, einer Klasse von Molekülen, die durch *Spontane Selbstorganisation* aus Metallsalzen und polydentaten Liganden entstehen.

Komplexierung von Cu(II)-Ionen durch den tetradentaten Liganden **43b** führt zu dem neutralen trinuklearen Metallacyclus **54** der Zusammensetzung [Cu<sub>3</sub>L<sub>3</sub>]. Ersatz der drei koordinierten Kupfer(II)-Zentren in **54** durch Ethano-Brücken, liefert den zu **54** topologisch äquivalenten Kronenether 18-Krone-6 (18-C-6) **24**.



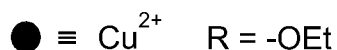
**24**

*organo*-Coronand



**54**

*metalla*-Coronand

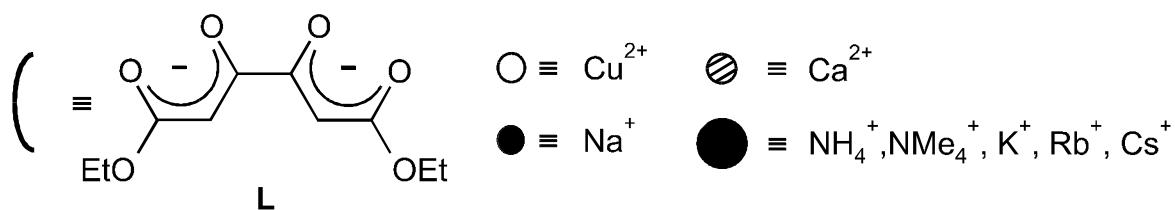
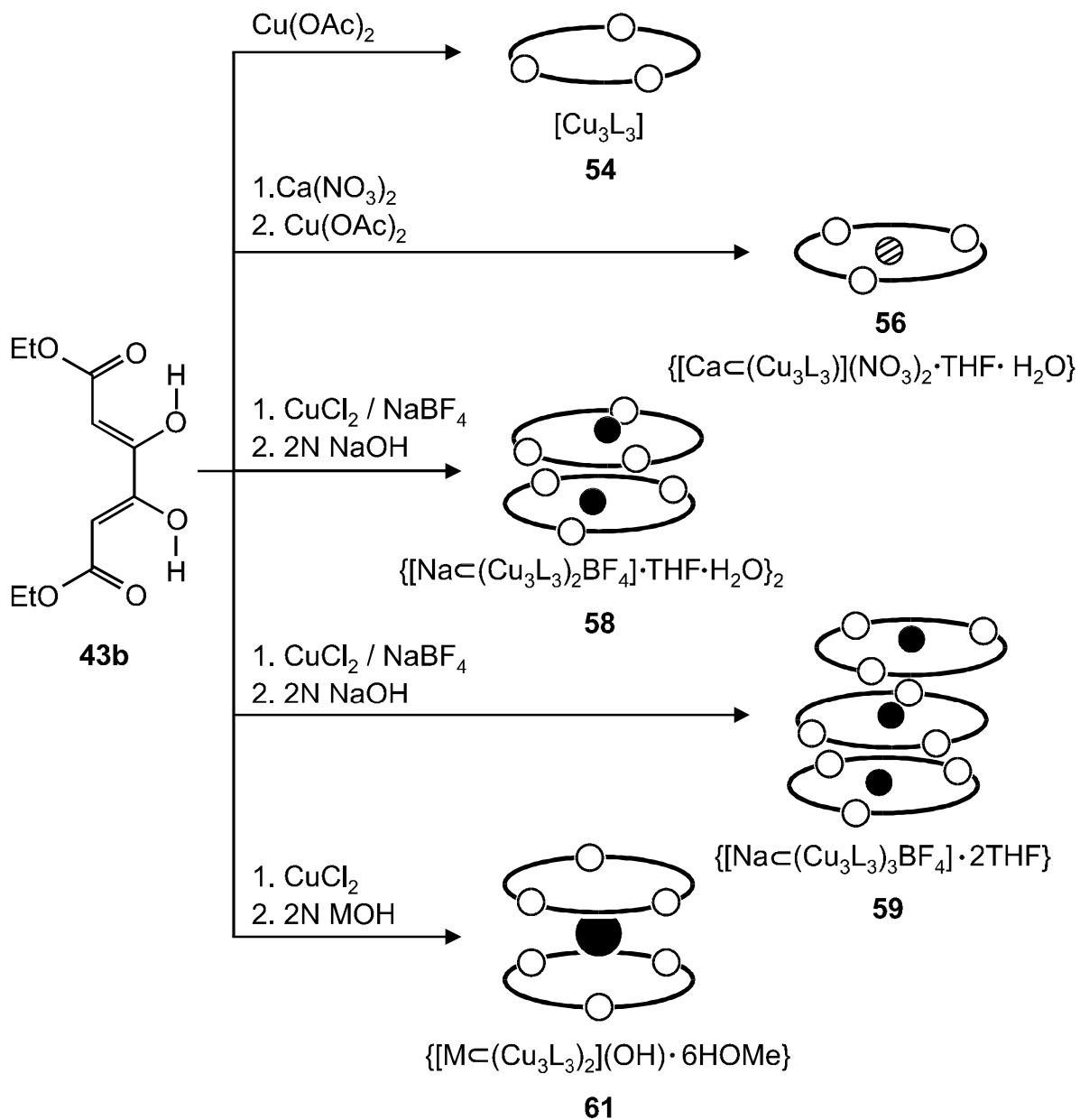


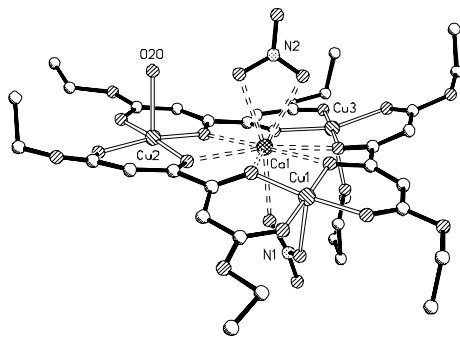
Wendet man die bei den *organo*-Kronenethern gewonnenen Erkenntnisse auf die Chemie der *metalla*-Kronenether (MC) an, so läßt die Komplexierung verschieden großer Kationen durch *metalla*-Kronenether die Entstehung von *metalla*-Coronaten unterschiedlicher Struktur erwarten. Da sich die Ionenradien der Alkali- und Erdalkali-Ionen

signifikant unterscheiden und der Durchmesser der beschriebenen *metalla*-Kronenether-Systeme  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]$  **54** im wesentlichen unverändert bleibt, entstehen beim Einschluß kleiner Kationen, wie  $\text{Na}^+$  oder  $\text{Ca}^{2+}$ , *metalla*-Coronate mit 1:1-Stöchiometrie, beim Einbau größerer Monokationen, wie  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$  oder  $\text{Cs}^+$ , dagegen die *metalla*-Kronenether-Sandwichkomplexe **61**.

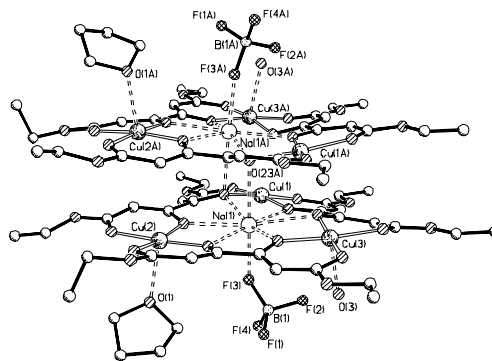
Die Umsetzung des Ketipinsäurediethylesters **43b** mit Kupfer(II)acetat, in Gegenwart von Calciumnitrat, liefert das monomere *metalla*-Coronat **56** mit der Zusammensetzung  $\{[\text{Ca}\langle(\text{Cu}_3\text{L}_3)\rangle](\text{NO}_3)_2\}$ . Die Verknüpfung der Kupferatome des trinuklearen Metallacyclus erfolgt dabei entlang der Dreiecksseiten durch bis(bidentate) Ketipinsäurediethylester-Dianionen L. Im Zentrum des *metalla*-Coronanden 15-MC-6 ist ein Calcium-Ion eingeschlossen, dessen Ladung durch zwei axial koordinierende Nitrat-Ionen kompensiert wird (Abb. 62, oben links). Während der Einschluß von Calcium durch das 15-gliedrige Ringsystem  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]$  zu dem monomeren *metalla*-Coronat **56** führt, kommt es bei der Komplexierung von Natrium zur Bildung dimerer oder trimerer Aggregate. Je nach Kristallisationsbedingungen entsteht, bei Anwesenheit von Wasser, das dimere *metalla*-Coronat  $\{[\text{Na}\langle(\text{Cu}_3\text{L}_3)\text{BF}_4\rangle\cdot\text{THF}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_2$  **58** (Abb. 62, oben rechts), im wasserfreien Medium dagegen das trimere System  $\{[\text{Na}\langle(\text{Cu}_3\text{L}_3)\text{BF}_4\rangle\}_3\cdot 2\text{THF}$  **59** (Abb. 62, unten links).

Die doppelte Deprotonierung des Ketipinsäurediethylesters **43b**, mit Ammoniakwasser bzw. 2N Alkalilauge MOH ( $\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ) als Base, und Umsetzung mit Kupfer(II)chlorid liefert die *metalla*-Kronenether-Sandwichkomplexe **61** mit 2:1-Stöchiometrie. Die *supramolekularen* Systeme **61** der allgemeinen Zusammensetzung  $\{[\text{M}\langle(\text{Cu}_3\text{L}_3)_2\rangle](\text{OH})\cdot 6\text{HOMe}\}$  ( $\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ) sind aus zwei neutralen Tri-*metalla*-6-Bausteinen aufgebaut, die um  $60^\circ$  gegeneinander verdreht sind. Die sandwichartige Verknüpfung erfolgt dabei über das eingeschlossene Monokation (Abb. 62, unten rechts).

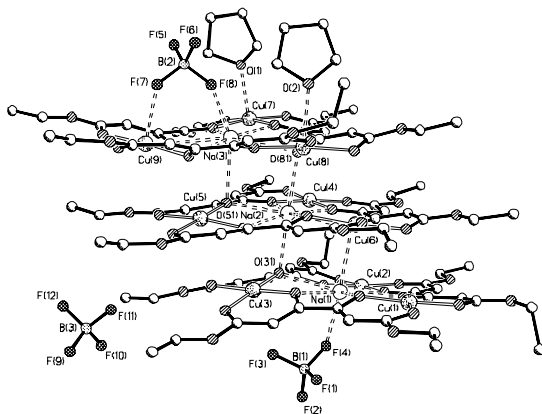




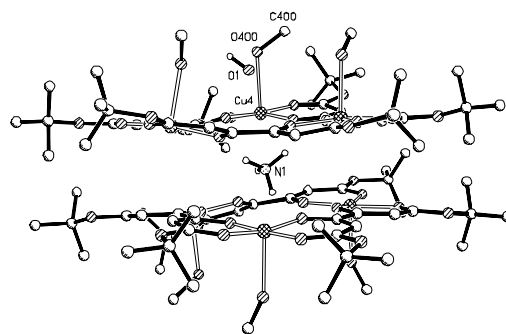
56



58



59



61

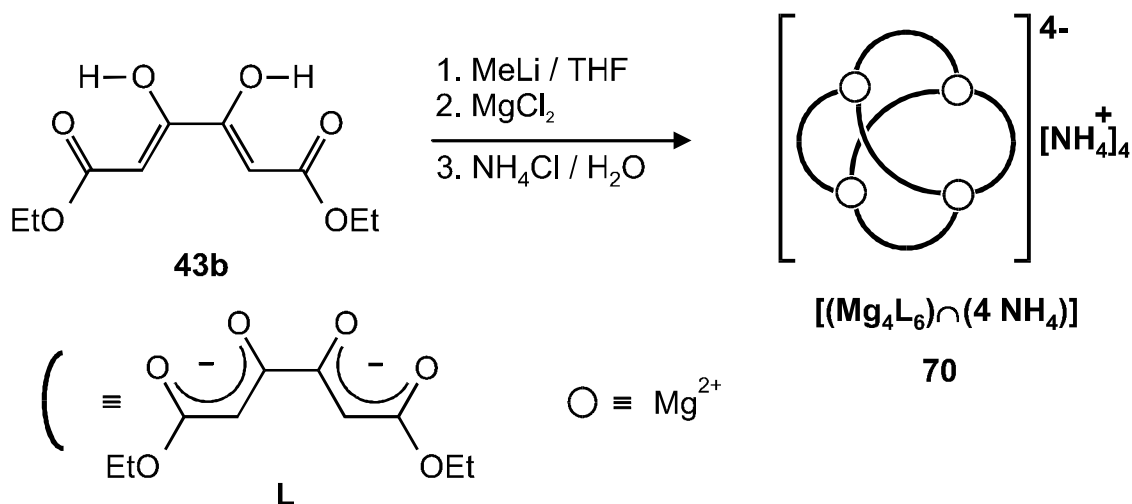
**Abb. 62:** Seitenansichten der Kristallstrukturen verschiedener *metalla*-Kronenether.

In Analogie zu den für *organo*-Kronenether gültigen Gesetzen, bestimmt auch bei den *metalla*-Kronenether-Systemen  $[Cu_3L_3]$  **54** die Größe des Kations, ob *metalla*-Coronate oder *metalla*-Kronenether-Sandwichkomplexe entstehen.

### 6.3. Ein exohedrales tetranukleares Magnesium-Chelat

Biomimetische Prozesse haben in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Im Zusammenhang mit dieser Thematik sind u. a. maßgeschneiderte Wirtverbindungen, die in Lösung, ähnlich wie biologische Rezeptoren oder Enzyme, selektiv komplementäre Gastmoleküle anlagern bzw. in konkave Hohlräume einschließen können, interessant. Neben Studien der speziellen Bindungsverhältnisse zwischen Wirt und Gast, sind bei diesen Systemen vor allem ihre spezifischen katalytischen Eigenschaften von Interesse, die sie als synthetische Enzyme (*Synzymes*) auszeichnen.<sup>[4,17,18,136]</sup>

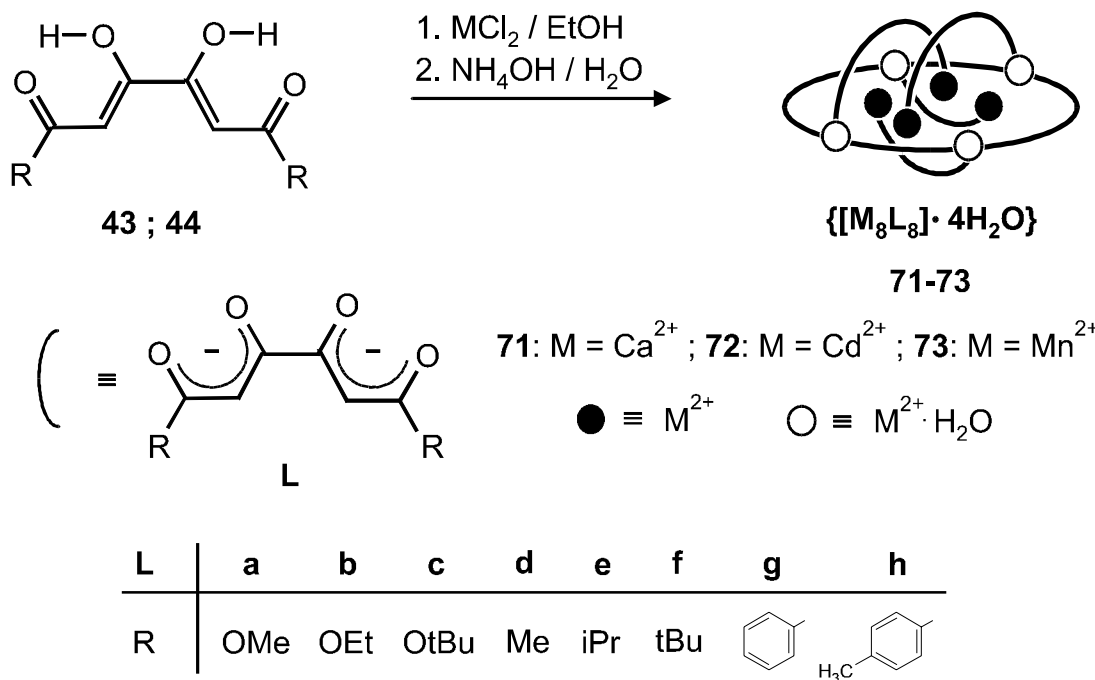
Mittels *Spontaner Selbstorganisation* entsteht durch Deprotonierung des bis(bidentaten) Brückenliganden **43b** mit Natriumhydrid, Umsetzung mit Magnesiumchlorid und anschließende Aufarbeitung mit Ammoniumchloridlösung der tetranukleare adamantanoide Magnesium-Chelatkomplex **70** der Zusammensetzung  $[(Mg_4L_6) \cap (4NH_4)]$ .



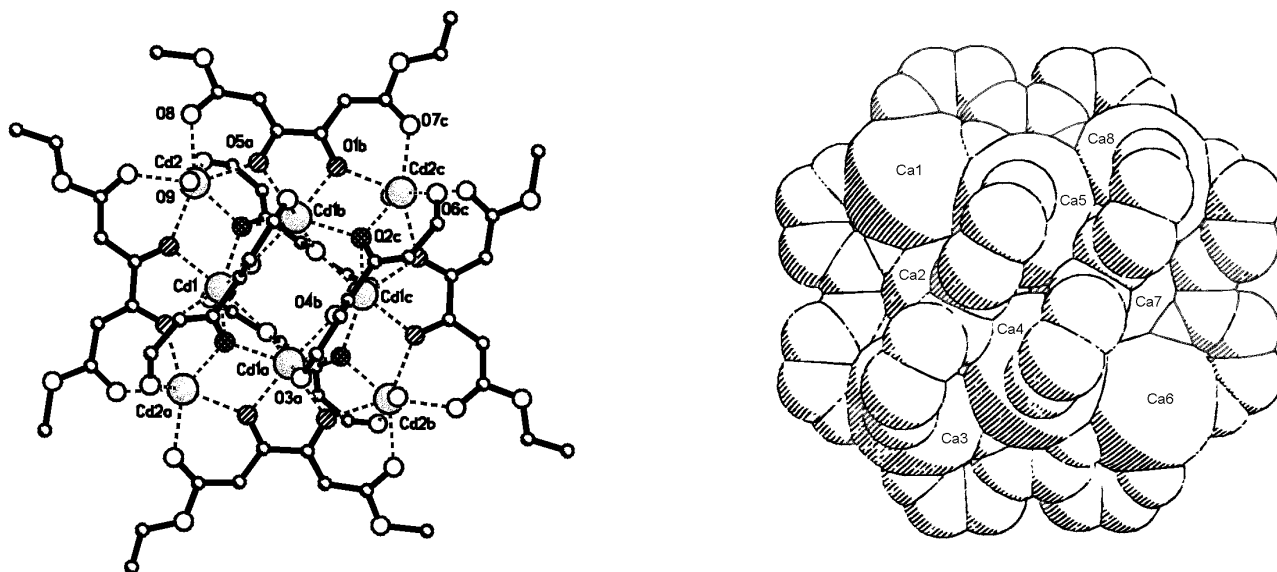
Die Struktur von **70** wurde NMR-spektroskopisch gesichert. Eine röntgenographische Kristallstrukturanalyse steht aufgrund der sehr schlechten Kristallisationseigenschaften dieses Systems noch aus.

### 6.4. Octanukleare Metall(II)-Chelatkomplexe

Die Reaktion der Bis-1,3-dioxo-Ligandensysteme **43** bzw. **44** mit zweiwertigen Metallsalzen  $MCl_2$  ( $M = Ca^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}$ ) liefert die achtkernigen Metall(II)-Chelatkomplexe **71-73** der allgemeinen Zusammensetzung  $\{[M_8L_8] \cdot 4 H_2O\}$ .



Die FAB-Massenspektren der erhaltenen Produkte zeigen jeweils starke  $M^+$ -Signale, welche octameren Metallkomplexen der Zusammensetzung  $[M_8L_8]^+$  entsprechen. Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren der diamagnetischen Calcium- und Cadmium-Komplexe weisen darauf hin, daß in diesen Chelaten jeweils vier Liganden identisch sind, wobei sich die Ligandenhälften in verschiedenen magnetischen Umgebungen befinden. Stellvertretend für diese Verbindungsklasse wurde von je einem Metall(II)-Chelatkomplex  $\{[M_8L_8] \cdot 4H_2O\}$  ( $M = Ca^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}$ ) jeweils eine Kristallstrukturanalyse angefertigt (Abb. 63).



**Abb. 63:** Strukturen der octameren Cadmium- (links) bzw. Calcium-Chelatkomplexe (rechts) **72d** bzw. **71c**.

Zusammenfassend stellt man fest, daß das Metall die Struktur bei Ketipinat-Komplexen bestimmt. So entstehen bei der Komplexbildung von Kupfer(II)-Ionen trinukleare Metallacyklen, bei denen die Kupfer-Zentren quadratisch-planar von den Liganden-O-Donoren umgeben sind. Das *metalla*-Coronand-System  $[\text{Cu}_3\text{L}_3]$  ist in der Lage Kationen einzuschließen, wodurch monomere, dimere bzw. trimere *metalla*-Coronate oder *metalla*-Kronenether-Sandwichkomplexe resultieren.

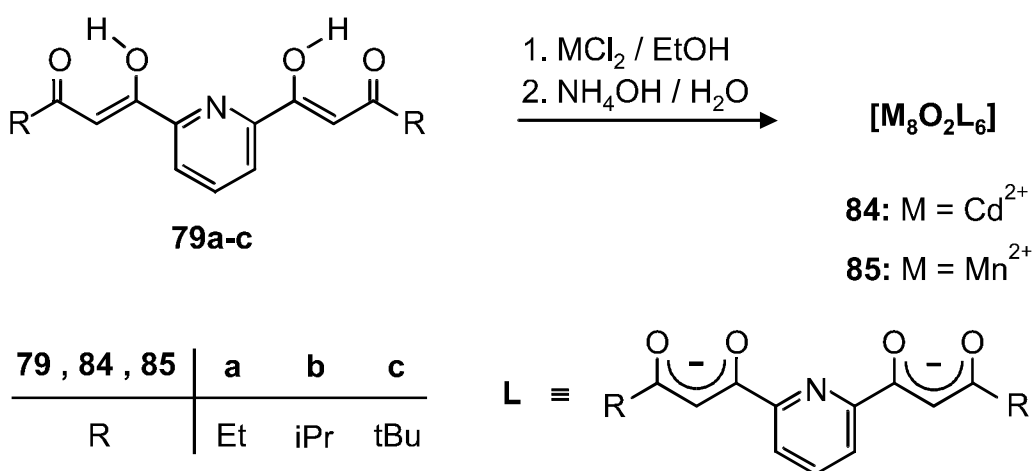
Magnesiumchlorid liefert mit dem Brückenliganden L einen tetranuklearen adamantanoiden Endorezeptorkomplex, wobei die Magnesiumionen jeweils von drei Chelatsystemen oktaedrisch umgeben sind.

Die Koordination der zweiwertigen Metallsalze  $\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ) führt dagegen zu octanuklearen Metall(II)-Komplexen, in denen die Metall-Ionen siebenfach koordiniert sind.

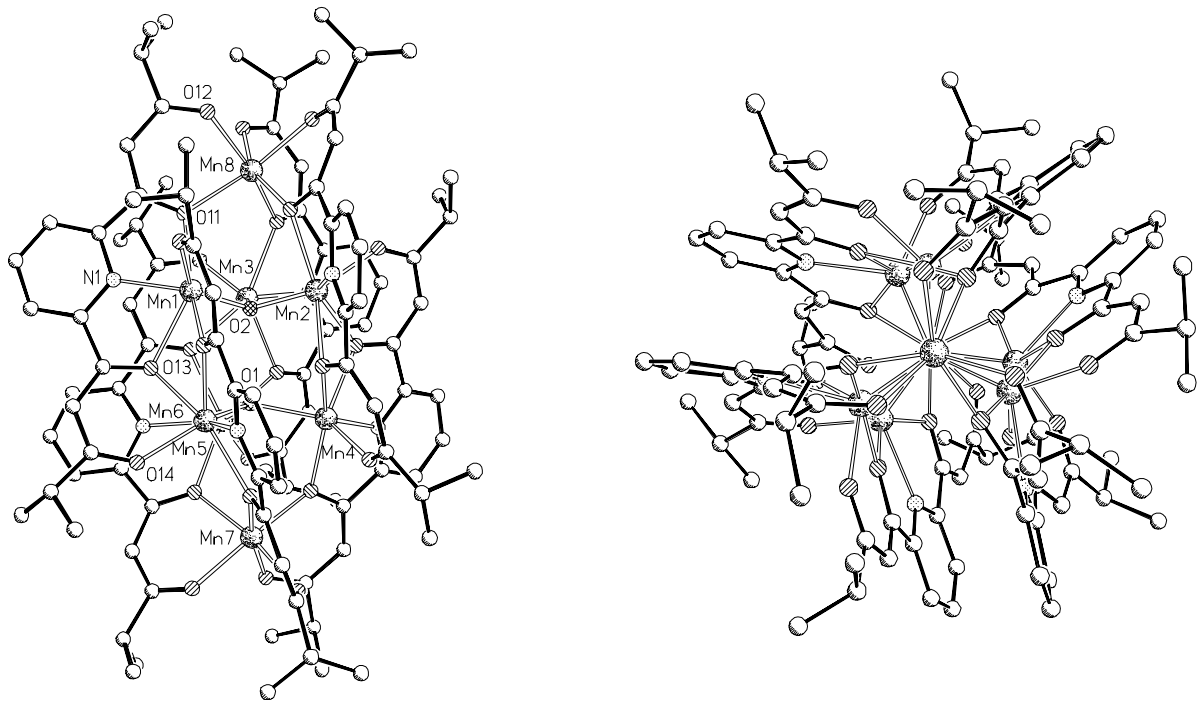
## 6.5. Bis(tripelhelicale) achtkernige Metall(II)-Chelate

Die Auswirkungen einer Erhöhung der Dentizität der vierzähligen Ligandensysteme **43** und **44** auf Struktur und Zusammensetzung der resultierenden polynuklearen Metall-Komplexe wurden am Beispiel der pentadentaten tritopen Pyridin-verbrückten Bis- $\beta$ -diketone **79** untersucht.

Die Umsetzung der Spacer-Liganden **79** mit Cadmium- bzw. Mangan(II)chlorid, unter Verwendung von Ammoniumhydroxidlösung als Base, liefert achtkernige bis(tripelhelicale) Koordinationsverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $[M_8O_2L_6]$  (**84**:  $M = Cd^{2+}$  ; **85**:  $M = Mn^{2+}$ ).



Von allen Komplexen wurden FAB-Massenspektren angefertigt, der diamagnetische Cadmiumkomplex **84c** konnte zusätzlich mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden. Zur vollständigen und widerspruchsfreien Aufklärung der molekularen Struktur der octameren Metall(II)-Cluster **84** bzw. **85** konnte von der Mangan-Verbindung **85b** eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Danach liegt der Komplex **85b** im Kristall als neutrales achtkerniges Bis(tripelhelicat) vor (Abb. 64).



**Abb. 64:** Struktur des achtkernigen Mangan-Komplexes  $[\text{Mn}_8\text{O}_2\text{L}_6]$  **85b** im Kristall (links: Seitenansicht; rechts: Aufsicht).

## 7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053-1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021-1027.
- [2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91-116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27* 89-112.
- [3] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041-1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1009-1020.
- [4] D. J. Cram, J. J. Cram, *Container Molecules and Their Guests*, in: *Monographs in Supramolecular Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**.
- [5] R. Burak, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1994**.
- [6] A. Dresel, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1997**.
- [7] E. Graf, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5022-5024.
- [8] B. Dietrich, J.-M. Lehn, J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, *95*, 15-16.
- [9] P. Seiler, M. Dobler, J. D. Dunitz, *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 2744-2745.
- [10] P. R. Mallinson, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1972**, 1818.
- [11] D. J. Cram in *Cyclophanes* (Hrsg.: P. M. Keehn, S. M. Rosenfield), Academic Press, New York **1983**, Vol. 1, S. 14.
- [12] F. Wöhler, *Poggendorfs. Ann. Physik.* **1828**, *12*, 253.
- [13] R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1968**, *17*, 519.
- [14] K. C. Nicolaou, C. W. Hummel, E. N. Pitsinos, M. Nakada, A. L. Smith, K. Shibayama H. Sai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10082.

- [15] G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands* in: *Monographs in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. Fraser Stoddart), The Royal Society of Chemistry, Cambridge **1991**, S. 1.
- [16] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim **1995**.
- [17] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 2. Auflage, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart **1992**.
- [18] F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry: An Introduction*, J. Wiley and Sons, New York **1993**.
- [19] *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: H.-J. Schneider, H. Dürr), VCH, Weinheim, **1991**.
- [12] *Supramolecular Chemistry I - Directed Synthesis and Molecular Recognition* in *Topics in Current Chemistry* (Hrsg.: J. D. Dunitz, K. Hafner, S. Ito, J.-M. Lehn, K. N. Raymond, C. W. Rees, J. Thiem, F. Vögtle), Bd. 165, Springer-Verlag, Berlin **1993**.
- [21] *Supramolecular Chemistry II - Host Design and Molecular Recognition* in *Topics in Current Chemistry* (Hrsg.: J. D. Dunitz, K. Hafner, S. Ito, J.-M. Lehn, K. N. Raymond, C. W. Rees, J. Thiem, F. Vögtle), Bd. 175, Springer-Verlag, Heidelberg **1995**.
- [22] J.-M. Lehn, *Pure & Appl. Chem.* **1978**, 50, 871-892.
- [23] J.-M. Lehn, *Pure & Appl. Chem.* **1980**, 52, 2442-2459.
- [24] C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 542-563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 528-549.
- [25] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1243-1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1154-1196.
- [26] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347-1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304-1319.
- [27] B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry*, VCH, Weinheim **1993**, S. 207ff..

- [28] D. J. Cram, K. N. Trueblood, *Concepts, Structures, and Binding in Complexation in Topics in Current Chemistry*, **1981**, 98, S. 43-142.
- [29] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347-1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304-1319.
- [30] F. Vögtle, E. Weber, U. Eiben, *Neutrale organische Komplexligenanden und ihre Alkalikomplexe III - Biologische Wirkungen synthetischer und natürlicher Ionophore (Teil A)*, Kontakte (Merk), **1978**, 3, 32-42.
- [31] F. Vögtle, E. Weber, *Neutrale organische Komplexligenanden und ihre Alkalikomplexe I - Kronenether, Cryptanden, Podanden*, Kontakte (Merk), **1977**, 1, 11-28.
- [32] F. Vögtle, E. Weber, U. Eiben, *Neutrale organische Komplexligenanden und ihre Alkalikomplexe III - Biologische Wirkungen synthetischer und natürlicher Ionophore (Teil B)*, Kontakte (Merk), **1979**, 2, 3-14.
- [33] J. B. Chappell, A.R. Crafts, *Biochem. J.* **1965**, 95, 396.
- [34] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017.
- [35] B. Dietrich, J.-M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2885-2889.
- [36] J.-M. Lehn, *Struct. Bonding* **1973**, 16, 1.
- [37] Lit. [16], S. 12.
- [38] G. Booth, *Chimia* **1965**, 19, 201.
- [39] L. Tschugaeff, *Z. Anorg. Chem.* **1905**, 46, 144.
- [40] C. Moore, B. C. Pressman, *Biochem. Biophys. Res.* **1964**, 15, 562.
- [41] P. B. Chock, E. O. Titus, *Progr. Inorg. Chem.* **1973**, 18, 287.

- [42] R. L. Harned, P. H. Corum, K. L. Jonas, *Antibiot. Chemotherapy* **1951**, 1, 592.
- [43] J. Berger, A. I. Rachlin, W. E. Scott, L. H. Sternbach, M. W. Goldberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5295.
- [44] E. Bamber, R. Benz, P. Länger, G. Stark, *Chem. Unserer Zeit* **1974**, 8, 33.
- [45] B. C. Pressman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1965**, 53, 1067.
- [46] M. Dobler, *Natural Cation-binding Agents in Comprehensive Supramolecular Chemistry* **1996**, Vol. 2, 267-313.
- [47] C. H. Hassal, W. A. Thomas, *Chem. Brit.* **1971**, 7, 145.
- [48] H. Brockmann, G. Schmidt-Kastner, *Chem. Ber.* **1955**, 88, 57.
- [49] H. Brockmann, M. Springorum, G. Träxler, I. Höfer, *Naturwissenschaften*, **1963**, 50, 689.
- [50] W. Keller-Schierlein, H. Gerlach, *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe* **1968**, 26, 161.
- [51] M. Dobler, *Helv. Chim. Acta* **1972**, 55, 136-137.
- [52] R. Hilgenfeld, W. Saenger, *Structural Chemistry of Natural and Synthetic Ionophores and their Complexes with Cations in: Topics in Current Chemistry* Springer-Verlag, New York **1982**, 101, S. 1-82.
- [53] K. Neupert-Laves, M. Dobler, *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 432-442.
- [54] B. Braden J. A. Hamilton, M. N. Sabesan, L. K. Steinrauf, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2704.
- [55] J. A. Hamilton, L. K. Steinrauf, B. Braden, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1975**, 64, 151.
- [56] A. Lüttringhaus, I. Sichert-Modrow, *Makromol. Chem.* **1956**, 18/19, 511.

- [57] R. G. Ackman, W. H. Brown, G. F. Wright, *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 1147.
- [58] D. G. Stewart, D. Y. Wadden, E. T. Borrow, *Brit. Pat.* 785 229 (23.10.1957).
- [59] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 16-26; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 16-26.
- [60] U. Gräfe, R. Schlegel, M. Bergholz, *Pharmazie* **1984**, *39*, 661.
- [61] E. Weber, *Crown Compounds - Properties and Practice in Phase Transfer Catalysts - Properties and Applications*, Kontakte (Merk), 33-76.
- [62] Lit. [14], S. 21.
- [63] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 386.
- [64] H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 600.
- [65] A. C. L. Su, J. F. Weiher, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 176.
- [66] M. R. Truter, *Chem. Brit.* **1971**, *7*, 203.
- [67] M. A. Bush, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, *92*, 1439.
- [68] M. A. Bush, M. R. Truter, *J. C. S. Perkin II*, **1972**, 345.
- [69] E. Vogel, H.-J. Altenbach, C.-D. Sommerfeld, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 986-988; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 939-941.
- [70] R. Schwesinger, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 990-991; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 942-943.
- [71] A. J. Layton, P. R. Mallinson, D. G. Parson, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, *95*, 694-695.
- [72] P. G. Jones, T. Gries, H. Grützmaker, H. W. Roesky, J. Schimkowiak, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 357-358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 376-377.

- [73] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 931-934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 910-913.
- [74] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, Z. Havlas, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1012-1020.
- [75] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 650-651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 638-639.
- [76] V. L. Pecoraro, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *155*, 171-173.
- [77] M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *11*, 59-85.
- [78] A. J. Stemmler, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2271-2272.
- [79] D. E. Kaufmann, A. Otten, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1917-1918; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1832-1833.
- [80] X. Yang, S. E. Johnson, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 886-889; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 893-895.
- [81] X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1519-1521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1507-1509.
- [82] R. N. Grimes, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1350-1352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1289-1291.
- [83] V. L. Pecoraro, A. J. Stemmler, B. R. Gibney, J. J. Bodwin, H. Wang, J. W. Kampf, A. Barwinski, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 83-177.
- [84] M. S. Lah, M. L. Kirk, W. Hatfield, V. L. Pecoraro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 111, 1606-1608.
- [85] B. R. Gibney, A. J. Stemmler, S. Pilotek, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 6008-6015.

- [86] B. R. Gibney, D. P. Kessissoglou, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4840-4849.
- [87] M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 878-882.
- [88] M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7258-7259.
- [89] B. R. Gibney, H. Wang, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6184-6193.
- [90] D. P. Kessissoglou, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1379-1391.
- [91] A. J. Stemmler, A. Barwinski, M. J. Baldwin, V. Young, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11962-11963.
- [92] M. S. Lah, B. R. Gibney, D. L. Tierney, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5857-5858.
- [93] A. J. Stemmler, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3011-3013; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2841-2843.
- [94] E. J. Corey, C. L. Cywin, *Tetrahedron Letters* **1994**, *35*, 69-72.
- [95] M. Albrecht, H. Röttele, P. Burger, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1264-1268.
- [96] M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1299-1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1208-1210.
- [97] R. W. Saalfrank, A. Dresel, V. Seitz, F. Hampel, M. Teichert, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* im Druck.
- [98] A. J. Blake, R. O. Gould, C. M. Grant, P. E. Y. Milne, D. Reed, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1453-1454; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 195-197.
- [99] A. J. Blake, R. O. Gould, P. E. Y. Milne, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, *113*, 1453-1454.

- [100] K. L. Taft, G. C. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1510.
- [101] A. Caneschi, A. Cormia, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 511-513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 469-471.
- [102] A. J. Blake, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawson, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun* **1994**, 116, 2363-2364.
- [103] A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, S. Foner, D. Gatteschi, R. Grandi, L. Schenetti, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1379-1387.
- [104] K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaethymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 823-832.
- [105] I. Bernt, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1997**.
- [106] R. W. Saalfrank, I. Bernt, F. Hampel, E. Uller, *Angew. Chem.* im Druck.
- [107] R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Müther, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1697-1699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1621-1623.
- [108] A. Breit, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, in Vorbereitung.
- [109] W. Wislicenus, *Liebigs. Ann. Chem.* **1888**, *246*, 306.
- [110] H.-D. Stachel, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 507.
- [111] H.-D. Stachel, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **1962**, *295*, 735-744.
- [112] H.-D. Stachel, M. Jungkenn, C. Koser-Gnoss, H. Poschenrieder, J. Redlin, *Liebigs Ann. Chem.*, **1994**, 961-964.
- [113] H.-D. Stachel, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **1965**, *298*, 118 - 126.
- [114] D. E. Fenton, C. M. Regan, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *58*, 83-88.

- [115] J. L. Finar, *J. Chem Soc.* **1955**, 1205-1208.
- [116] D. E. Fenton, J. R. Tate, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *83*, 23-31.
- [117] G. Komppa, *Liebigs. Ann. Chem.* **1909**, *368*, 126.
- [118] J. L. Fenton, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *83*, 23-31.
- [119] Wir danken Herrn Prof. Dr. K.-P. Zeller, Universität Tübingen, für die Aufnahme zahlreicher FAB-Massenspektren.
- [120] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme-Verlag, Stuttgart **1984**, S. 339.
- [121] W. S. Sheldrick, J. Kroner, F. Zwaschka, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 998-999; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 934-935.
- [122] S. Kareth, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, in Vorbereitung.
- [123] R. W. Saalfrank, N. Löw, S. Kareth, F. Hampel, M. Teichert, D. Stalke, in Vorbereitung.
- [124] Wir danken Dr. F. Hampel, Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, für die Durchführung mehrerer Röntgenstrukturanalysen und für die Unterstützung bei der Erstellung zahlreicher Graphiken.
- [125] E. Breitmaier, *Vom NMR-Spektrum zur Strukturformel organischer Verbindungen*, Teubner-Verlag, Stuttgart **1992**, S. 1.
- [126] Wir danken Dipl.-Chem. M. Teichert, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen und Herrn Prof. Dr. D. Stalke, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, für die Durchführung mehrerer Röntgenstrukturanalysen und für die Unterstützung bei der Erstellung zahlreicher Graphiken.
- [127] R. W. Saalfrank, N. Löw, M. Teichert, D. Stalke, in Vorbereitung.

- [128] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1243-1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154-1196.
- [129] J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987-1990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838-1840.
- [130] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347-1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304-1319.
- [131] I. Cragg-Hine, M. G. Davidson, O. Kocian, F. S. Mair, E. Pohl, P. R. Raithby, R. Snaith, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1254-1256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *32*, 1182-1184.
- [132] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter-Verlag, Berlin **1988**, S. 546 u. 561.
- [133] R. W. Saalfrank, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2353-2354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2009-2010.
- [134] F. E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Compounds*, Elsevier-Verlag, Amsterdam **1992**, S. 815 ff.
- [135] Wir danken Prof. Dr. U. Zenneck und Dipl.-Chem. A. Elvers, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, für die Durchführung mehrerer EPR-Messung und für die Unterstützung bei deren Interpretation.
- [136] C. F. Martens, R. J. M. Klein Gebbink, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5667-5670.
- [137] R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 878-880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 851-853.

- [138] R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, H.-U. Hummel, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 292 - 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 311-314.
- [139] K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1153.
- [140] L. A. Ibers, R. H. Holm, *Science* **1980**, *209*, 223.
- [141] K. Wieghardt, U. Bossek, D. Ventur, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, *107*, 347.
- [142] E. Graf, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1040.
- [143] F. P. Schmidtchen, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1988**, *36*, 8.
- [144] T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1166-1168; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1084-1086.
- [145] S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2983-2984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2808-2809.
- [146] R. W. Saalfrank, R. Burak, S. Reihls, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, J. Lentmeier, K. Peters, E. M. Peters, H.-G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1085-1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 993-995.
- [147] B. Dehmeleitner, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1996**.
- [148] A. Stark, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1992**.
- [149] B. Hörner, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1993**.
- [150] B. Dehmleitner, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, in Vorbereitung.
- [151] S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 344.
- [152] K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1153.

- [153] Ö. Hansson, L.-E. Andreasson, T. Vänngård, *FEBS Lett.* **195** (1986) 151.
- [154] N. Murata, M. Miyuo, T. Omata, H. Matsunami, T. Kuwabara, *Biochem. Biophys. Acta* **1984**, 765, 363.
- [155] J. B. Vincent, G. Christou, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 136, L41.
- [156] C. Christmas, J. B. Vincent, , H.-R. Chang, J. C. Huffman, P. D. W. Boyd, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 109, 1303.
- [157] Q. Li, J. B. Vincent, E. Libby, H.-R. Chang, J. C. Huffman, P. D. W. Boyd, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1731.
- [158] J. S. Bushkin, H.-R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6902.
- [159] K. Wieghardt, K. Pohl, J. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 661799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 77.
- [160] S. Wang, J. C. Huffman, K. Folting, W. E. Streib, E. B. Lobkovsky, G. Christou, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1672.
- [161] C. Christmas, J. B. Vincent, H.-R. Chang, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 823.
- [162] C. Christmas, J. B. Vincent, H.-R. Chang, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 915.
- [163] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie*, Springer, Berlin **1990**, S. 59.
- [164] K. Mislow, M. Raban, *Topics in Stereochemistry*, Vol. 1, Interscience Publishers, New York **1967**, S. 19.
- [165] H. B. Kagan, *Organische Stereochemie*, Thieme Verlag, Stuttgart **1979**, S. 133.
- [166] G. Schwenker, K. Stiefvater, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **1991**, 324, 307-311.

- [167] Wir danken Prof. Dr. H.-D. Stachel und LM-Chem. J. Lentmaier, Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, für die Bereitstellung nicht unerheblicher Mengen an Ketipinestern **43a-d**.
- [168] Für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse danken wir Herrn Dr. K. Peters, Frau Eva-Maria Peters und Herrn Prof. Dr. H. G. von Schnering, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart.
- [169] R. W. Saalfrank, N. Löw, M. Teichert, D. Stalke, in Vorbereitung.
- [170] V. Seitz, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, in Vorbereitung.
- [171] R. W. Saalfrank, S. Trummer, H. Krautscheid, V. Schünemann, A. X. Trautwein, S. Hien, C. Stadler, J. Daub, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2350-2352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2206-2208.
- [172] S. Trummer, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1997**.
- [173] R. W. Saalfrank, S. Trummer, N. Löw, M. Teichert, D. Stalke, in Vorbereitung.
- [174] J. B. Howard, D. C. Rees, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2965-2982.
- [175] B. K. Burgess, D. L. Lowe, , *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983-3011.
- [176] E. Weber, *Progress in Crown Ether Chemistry (Part IV D): New Types of Neutral Ligand-assisted Chemical Reaction*, Kontakte (Merk), **1983**, *1*, 38-52.
- [177] B. Dietrich, J.-M. Lehn, *Tetrahedron Letters* **1973**, 1225.
- [178] H. Handel, J. L. Pierre, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2799.
- [179] M. M. Harding, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, C. Piquet, J. Siegel, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 594.
- [180] J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1095.

- [181] Autorenkollektiv, *Organikum - Organisch-chemisches Grundpraktikum*, VEB-Verlag, Berlin **1988**, S. 402 ff.
- [182] O. Steigelmann, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1473-1475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *39*, 1399-1401.

