

auf, die Mg^{2+} -Ionen entsprechen. Die mit der beschriebenen Abspaltungsreaktion erhaltenen Proben können auch HPLC-analytisch untersucht werden (siehe unter C).

Eingegangen am 30. Oktober 1997 [Z11101]

Stichwörter: Festphasensynthesen • Glycosylierungen • Oligosaccharide

- [1] Übersichtsartikel zur N-Glycosylierung von Proteinen: a) A. Varki, *Glycobiology* **1993**, 3, 97–130; b) R. A. Dwek, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 683–720.
- [2] Beispiele für chemische und enzymatische Synthesen von N-Glycanen: a) H. Paulsen, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 851–857; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 823–839; b) Z.-W. Guo, Y. Nakahara, T. Ogawa, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4799–4802; c) C. Unverzagt, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2507–2510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2350–2353; *ibid.* **1997**, 109, 2078–2081 bzw. **1997**, 37, 1994–1997, zit. Lit.
- [3] Beispiele für die Anwendung kombinatorischer Methoden in der Kohlenhydratchemie: a) O. Kanie, F. Barresi, Y. L. Ding, J. Labbe, A. Otter, L. S. Forsberg, B. Ernst, O. Hindsgaul, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2704–2706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 34, 2720–2722; b) L. Yan, C.M. Taylor, R. Goodnow, D. Kahne, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6953–6954; c) R. Liang, L. Yan, J. Loebach, M. Ge, Y. Uozumi, K. Sekanina, N. Horan, J. Gildersleeve, C. Thompson, A. Smith, K. Biswas, W. C. Still, D. Kahne, *Science* **1996**, 274, 1520–1522.
- [4] Übersicht über frühe Arbeiten auf diesem Gebiet: J. M. J. Fréchet in *Polymer-supported Reactions in Organic Chemistry* (Hrsg.: D. Hodge, D. C. Sherrington), Chichester, **1980**, Kap. 8, S. 407–434.
- [5] Chemische Glycosylierungen an fester Phase: a) G. H. Veeneman, S. Notermans, R. M. J. Liskamp, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 6695–6998; b) S. J. Danishefsky, K. F. McClure, J. T. Randolph, R. B. Ruggeri, *Science* **1993**, 260, 1307–1309; J. T. Randolph, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1538–1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1470–1473; c) J. A. Hunt, W. R. Roush, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9998–9999; d) M. Andinolfi, G. Barone, L. De Napoli, A. Iadonisi, G. Piccialli, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 5007–5010; e) K. C. Nicolaou, N. Wissinger, J. Pastor, F. De Roose, *J. Am. Soc. Chem.* **1997**, 119, 449–450; f) R. Rodebough, S. Joshi, B. Fraser-Reid, H. Mario Geysen, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5660–5661.
- [6] Oligosaccharidsynthesen an löslichen Polymeren: a) S. P. Douglas, D. M. Whitfield, J. J. Krepinsky, *J. Am. Soc. Chem.* **1991**, 113, 5095–5096; S. P. Douglas, D. M. Whitfield, J. J. Krepinsky, *ibid.* **1995**, 117, 2116–2117; b) B. Knust, Diplomarbeit, Universität Konstanz, **1995**; c) Y. Ito, O. Kanie, T. Ogawa, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2691–2693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2510–2512.
- [7] Oligosaccharidsynthesen an CPG (controlled pore glass): R. Eby, C. Schuerch, *Carbohydr. Res.* **1975**, 39, 151–155; G. H. Veeneman, H. F. Brugghe, H. van den Elst, J. H. van Boom, *Carbohydr. Res.* **1990**, 195, C1–C4; M. Schuster, P. Wang, J. C. Paulson, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1135–1136; A. Heckel, K.-H. Jung, J. Rademann, R. R. Schmidt, *Synlett*, eingereicht.
- [8] J. Rademann, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3989–3990.
- [9] J. Rademann, R. R. Schmidt, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3650–3653.
- [10] J. Rademann, Dissertation, Universität Konstanz, **1997**.
- [11] H. P. Wessel, T. Iversen, D. R. Bundle, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1985**, 2247–2250.
- [12] T. G. Mayer, B. Kratzer, R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2289–2293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2177–2181; T. G. Mayer, Dissertation, Universität Konstanz, **1996**.
- [13] W. Dullenkopf, J. C. Castro-Palomino, L. Manzoni, R. R. Schmidt, *Carbohydr. Res.* **1996**, 296, 135–147.

Maracin und Maracen: neuartige Ethinyl-vinylether- bzw. α -Chlordivinylether-Antibiotica aus *Sorangium cellulosum* mit spezifischer Wirkung gegen Mycobakterien**

Martina Herrmann, Bettina Böhlendorf, Herbert Irschik, Hans Reichenbach und Gerhard Höfle*

Professor Meinhard H. Zenk zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Tuberkulose gehört heute selbst in den hochentwickelten Industrieländern noch zu den häufigsten infektionsbedingten Todesursachen.^[1] Ihr Erreger, *Mycobacterium tuberculosis*, läßt sich auch mit gut wirksamen Antibiotica-Kombinationspräparaten (Rifampicin, Streptomycin, Isoniazid usw.) nur durch eine langwierige Behandlung vollständig eliminieren, da er sich durch besonders langsames, intrazelluläres Wachstum und eine wachshaltige Zellwand als Diffusionsbarriere schützt.^[2] Ähnliches gilt für die ebenfalls durch Mycobakterien verursachte Lepra.^[3] Eine besondere Gefahr ist das zunehmende Auftreten multiresistenter Tuberkuloseerreger und untypischer Mycobakterieninfektionen bei AIDS.^[2, 4] Hierfür werden dringend neuartige Wirkstoffe benötigt, um im Einzelfall Patienten retten zu können und auf lange Sicht eine Ausbreitung resistenter Erregerstämme zu verhindern.

Wir haben bei einem Screening mit dem nichtpathogenen *Mycobacterium phlei* als Indikatororganismus in den *Sorangium-cellulosum*-Stämmen Soce880 und Soce1128 eine neue Gruppe von spezifisch gegen Mycobakterien wirkenden Hemmstoffen entdeckt. In den Kulturextrakten beider Stämme wurden durch DC- und HPLC-Analyse Verbindungen gefunden, die nach Polarität und UV-Spektrum einander sehr ähnlich sind und denen die biologische Aktivität zugeordnet werden konnte.

Zur Isolierung der Verbindungen wurden Essigester-Extrakte aus 100-L-Kulturen der Produktionsstämme Soce880 und Soce1128 an Sephadex LH-20 (Methanol) und RP-18-Kieselgel (Methanol/0.05 M Ammoniumacetatpuffer (80/20)) fraktioniert. Dabei fielen die Wirkstoff-Hauptkomponenten

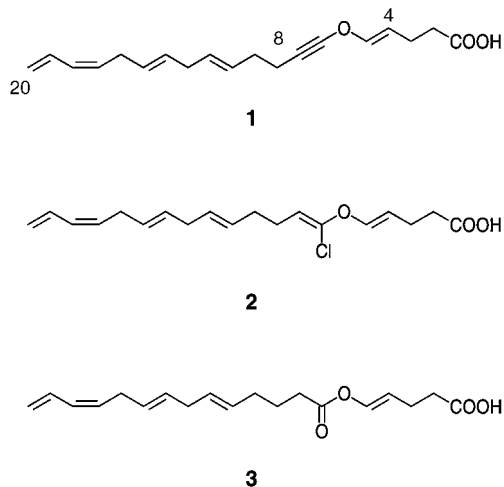
[*] Prof. Dr. G. Höfle, Dr. M. Herrmann, Dr. B. Böhlendorf^[+]
Abteilung Naturstoffchemie
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung (GBF)
Mascheroder Weg 1, D-38124 Braunschweig
Fax: (+49) 531-6181-461
E-mail: G.Hofle@gbf.de

Prof. Dr. H. Reichenbach, Dr. H. Irschik
Abteilung Naturstoffbiologie, GBF

[+] Neue Anschrift:
Novartis Crop Protection AG, R-1059.6.58
CH-4002 Basel (Schweiz)

[**] Antibiotica aus gleitenden Bakterien, 81. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. A. Roß und den Mitarbeitern des Biotechnikums für die Fermentationen, Dr. V. Wray und den Mitarbeitern der Instrumentellen Analytik für die NMR- und Massenspektren, H. Kantner für technische Mitarbeit, Dr. F. Sasse für die Toxizitätstests sowie Dr. J. A. Maddry und Mitarbeitern, Tuberculosis Antimicrobial Acquisition & Coordinating Facility des National Institute of Allergy and Infectious Diseases (Birmingham, AL, USA), für biologische Tests. – 80. Mitteilung: R. Jansen, H. Irschik, H. Reichenbach, G. Höfle, *Liebigs Ann.* **1997**, 1725–1732.

Maracin A (**1**, 116 mg, Soce880) und Maracen A (**2**, 731 mg, Soce1128) als farblose Öle an.^[5, 6] Nach ihrem Laufverhalten an Kieselgel und RP-18-Kieselgel handelt es sich bei **1** und **2** um lipophile Carbonsäuren.



Im Massenspektrum (direkte chemische Ionisation, DCI) von Maracin **1** tritt ein Molekülpeak (m/z 299.1644 für $[M - H]^-$) auf, der der Summenformel $C_{19}H_{24}O_3$ entspricht, woraus sich acht Doppelbindungsäquivalente ableiten lassen. Die 2D-NMR-Spektren weisen auf eine endständige konjugierte Dieneinheit, zwei durch Methylengruppen isolierte Doppelbindungen sowie eine Carboxygruppe als Strukturelemente hin. Die drei verbleibenden Doppelbindungsäquivalente entfallen auf eine asymmetrisch substituierte Vinyl- und eine Ethinylgruppe, von denen letztere durch eine auffällige Absorptionsbande bei 2280 cm^{-1} im IR-Spektrum belegt wird. Beide bilden zusammen das für einen Naturstoff sehr ungewöhnliche Strukturelement eines Ethinyl-*trans*-vinylethers, das sich widerspruchsfrei aus den chemischen Verschiebungen der Atome C-4 und C-5 (108.7 bzw. 144.6 ppm) sowie 4-H und 5-H (5.57 bzw. 6.27 ppm), der vicinalen Kopplungskonstante $J_{4-H,5-H} = 12.0\text{ Hz}$ ^[7] und den chemischen Verschiebungen der Atome C-7 und C-8 (84.1 bzw. 44.1 ppm) ableiten läßt. In Übereinstimmung damit weist ^{13}C -markiertes **1** (siehe Tabelle 1 unten) eine C-7,C-8-Kopplung von 225 Hz ^[8a] auf.

Im Unterschied zu **1** tritt im DCI-Massenspektrum von Maracen **2** ein Molekülpeak von m/z 337/339 für $[M - H]^-$ auf. Die relative Molekülmasse, das Isotopenmuster des Molekülpeaks sowie das Fehlen einer Acetylenbande im IR-Spektrum von **2** deuten auf einen Chlordivinyliether der Summenformel $C_{19}H_{25}O_3\text{Cl}$ hin. Dessen Struktur unterscheidet sich NMR-spektroskopisch von Maracin **1** nur durch den Ersatz der Alkynyl- durch eine α -Chlorvinylgruppe, die chemische Verschiebungen von 141.5 und 109.7 ppm für die Atome C-7 bzw. C-8 sowie 5.14 ppm für das Atom H-8 aufweist. Die Bestimmung der Konfiguration an der dreifach substituierten C-7,C-8-Doppelbindung war aus den NMR-Daten nicht möglich. Deshalb wurde versucht, sowohl das (7*E*)- als auch das (7*Z*)-Isomer von **2** durch HCl-Addition an die Dreifachbindung von **1** herzustellen. Dies gelang durch Umsetzung von Maracin **1** mit Lithiumchlorid in Essigsäure,

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von Maracin A **1** und Maracen A **2**.

| | |
|--|---|
| 1 : $C_{19}H_{24}O_3$ ($M_r = 300.40$); farbloses Öl; DC: $R_f = 0.53$ (Kieselgel, Dichlormethan/Aceton/Methanol (85/15/5)); ^[a] IR (KBr): $\nu = 2280, 1712, 1673, 1662, 1222\text{ cm}^{-1}$; UV/VIS (Methanol): λ_{max} (log ϵ) = 208 (4.41), 227 nm (4.47); ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.43$ (t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 2H, 2-H), 2.31 (q, $J = 7.3\text{ Hz}$, 2H, 3-H), 5.57 (dt, $J = 12.0, 7.3\text{ Hz}$, 1H, 4-H), 6.27 (d, $J = 12.0\text{ Hz}$, 1H, 5-H), 2.22 (m, 4H, 9-H, 10-H), 5.43 (m, 5H, 11-, 12-, 14-, 15-, 17-H), 2.75 (m, 2H, 13-H), 2.88 (m, 2H, 16-H), 6.02 (t, $J = 11.0\text{ Hz}$, 1H, 18-H), 6.62 (dt, $J = 16.8, 11.0\text{ Hz}$, 1H, 19-H), 5.19 (d, $J = 16.8\text{ Hz}$, 1H, 20-H _a), 5.10 (d, $J = 11.0\text{ Hz}$, 1H, 20-H _b); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 178.0$ (C-1), 34.1 (C-2), 21.8 (C-3), 108.7 (C-4), 144.6 (C-5), 84.1 (C-7), 44.1 (C-8), 17.6 (C-9), 27.2 (C-10), 128.8 (C-11), 128.8 (C-12), 30.5 (C-13), 129.2 (C-14), 128.3 (C-15), 30.8 (C-16), 130.3 (C-17), 129.6 (C-18), 132.1 (C-19), 117.4 (C-20); DCI-MS (NH_3): m/z 299.1644 (ber. für $[M - H]^-$: 299.1647) | 2 (nur von 1 abweichende Daten sind angegeben): $C_{19}H_{25}O_3\text{Cl}$ ($M_r = 336.86$); farbloses Öl; DC: $R_f = 0.55$ (Kieselgel, Dichlormethan/Aceton/Methanol (85/15/5)); ^[a] IR (KBr): $\nu = 1711, 1654, 1154\text{ cm}^{-1}$; UV/VIS (Methanol): λ_{max} (log ϵ) = 205 (4.25), 224 nm (4.22); ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.29$ (q, $J = 7.2\text{ Hz}$, 2H, 3-H), 5.22 (dt, $J = 12.1, 7.2\text{ Hz}$, 1H, 4-H), 6.26 (d, $J = 12.1\text{ Hz}$, 1H, 5-H), 5.14 (ü, 1H, 8-H), 2.14 (m, 4H, 9-H, 10-H), 5.41 (m, 5H, 11-, 12-, 14-, 15-, 17-H), 2.74 (m, 2H, 13-H); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 178.5$ (C-1), 34.3 (C-2), 22.5 (C-3), 110.3 (C-4), 143.2 (C-7), 141.5 (C-8), 109.7 (C-8), 27.3 (C-9), 26.4 (C-10), 129.0 (C-11), 128.6 (C-12), 30.4 (C-13); DCI-MS (NH_3): m/z 336.1449, 338 (ber. für $[M(^{35}\text{Cl})]^-$: 336.1492) |
|--|---|

[a] Detektion mit Vanillin/Schwefelsäure, violett-rote Anfärbung beim Erhitzen auf 120°C .

wobei ein Gemisch der beiden Isomere im Verhältnis von (7*E*):(7*Z*) = 1.7:1.0 erhalten wurde.^[9] Erst durch den Vergleich der NMR-Daten beider Isomere mit den nach einem Inkrementsystem berechneten ^1H -Verschiebungen^[8b] war eine Zuordnung der (7*Z*)-Konfiguration für den von uns isolierten Naturstoff Maracen **2** möglich. Darüber hinaus belegt das Ergebnis der HCl-Addition an **1**, daß es sich bei **2** um einen echten Naturstoff und nicht um ein Artefakt handelt. In Umkehrung der HCl-Addition konnte aus beiden Stereoisomeren von **2** durch Behandeln mit Lithiumdiisopropylamid wieder Maracin **1** erhalten werden.^[10] Bei der säurekatalysierten Umsetzung von **1** und **2** mit Wasser konnte neben verschiedenen Spaltungsprodukten erwartungsgemäß der Vinylester **3** isoliert werden.^[11] Allerdings verläuft die Hydrolyse von **1** deutlich langsamer als die von Ethoxyacetylen, einem bei Peptidsynthesen verwendeten Reagens zur Aktivierung von Carbonsäuren.^[12]

Für die biogenetische Entstehung der Ethergruppe in **1** und **2** gibt es bisher keine Vorbilder in der Natur. Erste Fütterungsversuche mit ^{13}C -markiertem Acetat ergaben für **1** und **2** dasselbe Einbaumuster aus neun intakten Acetateinheiten sowie einer Carboxygruppe, die aus dem Atom C-2 eines weiteren Acetatbausteins hervorgeht (Abb. 1). Die Einschlebung des Ethersauerstoffatoms in die C-5,C-6-Bindung einer intermediären C_{19} -Fettsäure könnte nach einem der Biosynthese von Divinylechtern^[13] verwandten Mechanismus über die Fragmentierung und Hock-Umlagerung^[14] eines bisallylischen 6-Hydroperoxids erfolgen. Bemerkenswert ist, daß der einzige bisher bekannte natürliche Ethinylether, das Sesquiterpen Lactiflorasin aus *Artemisia lactiflora*,^[15] wie **1** ebenfalls ein Ethinyl-*trans*-vinylether ist. α -Chlordivinyliether waren als Naturstoffe bisher nicht bekannt.

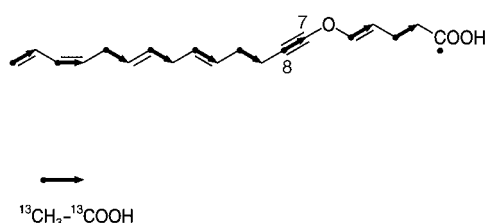


Abb. 1. Biogenese von Maracin **1** aus $[1,2\text{-}^{13}\text{C}_2]$ Acetat. Der ^{13}C -markierte C2-Baustein wird durch einen Pfeil symbolisiert (Anfangspunkt: Methyl-C-Atom, Spitze: Carboxy-C-Atom).

Nach ersten Ergebnissen sind Maracin und Maracen in vitro auch gegen den Erreger der Tuberkulose aktiv ($\text{IC}_{99} < 12.5 \mu\text{g mL}^{-1}$),^[16] ob sie auch in vivo wirken, muß sich noch erweisen. Mit einer In-vitro-Toxizität von $\geq 24 \mu\text{g mL}^{-1}$ gegen die Mäusefibroblasten-Linie L929 sind sie als wenig toxisch für höhere Organismen einzustufen und möglicherweise für eine medizinische Anwendung geeignet.

Eingegangen am 12. November 1997 [Z11152]

Stichwörter: Antibiotica • Myxobakterien • Naturstoffe • Strukturaufklärung • Alkinylether

- [1] G. Rasch, *Bundesgesundheitsblatt* **1996**, 9, 347–352.
- [2] *Tuberculosis–Pathogenesis, Protection, and Control* (Hrsg.: B. R. Bloom), ASM Press, Washington, DC, **1994**; P. Scheinert, *Biotech* **1997**, 1, 48–50.
- [3] T. P. Gillis, R. C. Hastings in *Encyclopedia of Microbiology*, Vol. 2 (Hrsg.: J. Lederberg), Academic Press, New York, **1992**, S. 601–610.
- [4] C. M. Nolan, *J. Infect. Dis.* **1997**, 176, 748–751.
- [5] Die Trivialnamen Maracin und Maracen wurden vom Fundort des Stammes Soce880, Massai Mara (Kenia), abgeleitet.
- [6] Neben den Hauptkomponenten wurden folgende Nebenbestandteile isoliert: Soce880: Maracin B (95 mg, 19,20-Dihydroderivat von **1**), Maracin C (15 mg, (17Z)-Isomer von **1**), Maracin D (20 mg, (17Z)-Isomer von Maracin B), Maracin E (3 mg, (4Z)-Isomer von Maracin B); Soce1128: Maracen B (186 mg, 19,20-Dihydroderivat von **2**), Maracen C (66 mg, (17Z)-Isomer von **2**), Maracen D (62 mg, (17Z)-Isomer von Maracen B).
- [7] Die Kopplungskonstante $J_{4\text{-H},5\text{-H}}$ beträgt im Fall des *cis*-Vinylethers (Maracin E)^[6] 5.7 Hz.
- [8] a) Vgl. den Wert von 216.5 Hz in Ethoxyacetylen: Lit.^[8c], S. 151; b) (7Z)-**2**: $\delta(8\text{-H}) = 5.23$ (ber.; Lit.^[8c], S. 118), 5.14 (gef.); (7E)-**2**: $\delta(8\text{-H}) = 4.88$ (ber.; Lit.^[8c], S. 118), 5.02 (gef.); c) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1991**.
- [9] Die Umsetzung von **1** mit LiCl (Überschuß) in Essigsäure lieferte in 3 h bei Raumtemperatur eine Mischung von (7E)-**2** und (7Z)-**2** in einer Ausbeute von 35%.
- [10] Vgl. P. J. Stang, V. V. Zhdankin in *Supplement C2: The Chemistry of Triple-bonded Functional Groups* (Hrsg. S. Patai), Wiley, New York, **1994**, S. 1146–1147; die Umsetzung von **2** mit Lithiumdiisopropylamid in THF lieferte in 30 min bei 0°C **1** in 20% Ausbeute.
- [11] **3** (nur von **1** abweichende Daten): IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1749, 1711, 1676, 1150 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.41$ (überlagert, 1H, 4-H), 7.12 (d, $J = 12.4 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 2.39 (ü, 2H, 8-H), 1.70 (quint., $J = 7.2 \text{ Hz}$, 2H, 9-H), 2.08 (q, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 2H, 10-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 112.8$ (C-4), 136.5 (C-5), 170.9 (C-7), 33.4 (C-8), 24.5 (C-9), 26.4 (C-10); DCI-MS (NH_3): m/z 317.1715 (ber. für $[\text{M} - \text{H}]^-$: 317.1753).
- [12] J. Nieuwenhuis, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1958**, 77, 1153.
- [13] T. Galliard, D. R. Phillips, *Biochem. J.* **1972**, 129, 743–753; L. Crombie, D. O. Morgan, E. H. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1991**, 567–575; Z.-D. Jiang, W. H. Gerwick, *Lipids* **1997**, 32, 231–235.

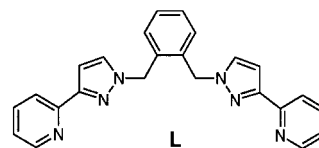
- [14] H. Hock, S. Lang, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1944**, 77, 257.
- [15] C. Xu, X. Sun, J. Yang, D. Yu, Q. Li, Y. Zhang, S. Dou, *Yaoxue Xuebao* **1986**, 21, 772 [*Chem. Abstr.* **1986**, 106, 135232e].
- [16] Tuberculosis Antimicrobial Acquisition & Coordinating Facility des National Institute of Allergy and Infectious Diseases, Birmingham, AL, USA; Rifampicin weist in diesem Test einen IC_{98} -Wert von $0.25 \mu\text{g mL}^{-1}$ auf.

Anionengesteuerter Aufbau eines supramolekularen Käfigkomplexes**

James S. Fleming, Karen L. V. Mann, Charles-Antoine Carraz, John C. Jeffery, E. Psillakis, Jon A. McCleverty* und Michael D. Ward*

Ein aktuelles Ziel in der supramolekularen Koordinationschemie ist es, zu verstehen, wie der Selbstorganisationsprozeß zwischen labilen Metallionen und flexiblen mehrzähligen Liganden gesteuert wird.^[1–11] In einigen Fällen kann der Verlauf der Selbstorganisation durch Verwendung relativ starrer Liganden gesteuert werden, bei denen die Symmetrie der Anordnung von Bindungsstellen nur ein Ergebnis des Selbstorganisationsprozesses mit einem Metallion einer vorgegebenen stereoelektronischen Präferenz zuläßt. Dieser Ansatz wird durch zahlreiche „molekulare Gitter“^[2] veranschaulicht sowie durch einige tetraedrische Komplexe, die von Saalfrank et al.^[3] sowie Raymond et al.^[4] hergestellt wurden. In anderen Fällen können aus einer Metall/Ligand-Kombination zwei oder mehr unterschiedliche Strukturen entstehen, in denen alle Komponenten die gleiche Stöchiometrie aufweisen (nach Lehn eine „virtuelle kombinatorische Bibliothek“).^[5–7] Welches Produkt in solchen Fällen entsteht, ist daher oft unmöglich vorherzusagen und kann von subtilen Faktoren wie Stapel-Wechselwirkungen zwischen Liganden^[8] und der Mitwirkung von nichtkovalent gebundenen Anionen^[7, 9, 11] oder Kationen^[3, 10] im resultierenden Aggregat abhängen.

Hier beschreiben wir die Komplexe $[\text{Co}_4\text{L}_6][\text{BF}_4]_8$ **1** und $[\text{Ni}_2\text{L}_3][\text{BF}_4]_4$ **2** mit dem neuen Liganden L, der zwei zweizählige, durch einen *o*-Xylyl-Spacer getrennte Pyridylpyrazol-Bindungsstellen aufweist.^[12] Die beiden Komplexe haben



die gleiche Metall-Ligand-Stöchiometrie, aber verschiedene Strukturen. In Anbetracht der sehr ähnlichen Eigenschaften

[*] Prof. J. A. McCleverty, Dr. M. D. Ward, Dr. J. S. Fleming
K. L. V. Mann, C.-A. Carraz, Dr. J. C. Jeffery, Dr. E. Psillakis
School of Chemistry, University of Bristol
Cantock's Close, Bristol BS8 1TS (Großbritannien)
Fax: (+44) 117-929-0509
E-mail: mike.ward@bristol.ac.uk

[**] Wir danken dem Engineering and Physical Sciences Research Council (Großbritannien) für die finanzielle Unterstützung.