

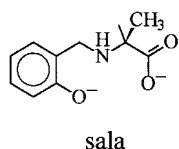
- [22] Die bei der Synthese des Disaccharids **15** erzielte niedrige Anomere-selektivität ist ein Nachteil der vorgestellten Strategie. Durch Verwendung der Bausteine **4**, **6** und Phenyl-3,4,6-tri-*O*-benzyl-2-*O*-lävulinoyl-1-thio- $\beta$ -D-galactopyranosid wurde die Verbindung **16** stereoselektiv und in hoher Gesamtausbeute erhalten. Diese Methode erfordert allerdings zwei zusätzliche Syntheseschritte (Einführung und Abspaltung des Lävulinoylrests).
- [23] a) R. R. Schmidt, J. Michel, *J. Carbohydr. Chem.* **1985**, *4*, 141–169; b) R. R. Schmidt, M. Behrendt, A. Toepfer, *Synlett* **1990**, 694–696; c) Y. D. Vankar, P. S. Vankar, M. Behrendt, R. R. Schmidt, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 9985–9988; d) R. R. Schmidt, H. Gaden, H. Jatzke, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 327–330.
- [24] Auch andere Autoren haben Glycopyranosylacetonnitriliumionen in der Kohlenhydratchemie genutzt, siehe z. B.: a) J. Pougny, P. Sinaÿ, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4073–4076; b) R. U. Lemieux, R. M. Ratcliffe, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 1244–1251; c) A. I. Rattcliffe, B. Fraser-Reid, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 747–750.
- [25] Ausgewählte NMR-Daten:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 800 MHz):  $\delta = 5.14$  (d,  $^3J$  (H,H) = 2.7 Hz, 1H; H-1'''), 4.80 (d,  $^3J$  (H,H) = 3.7 Hz, 1H; H-1''), 4.52 (d,  $^3J$  (H,H) = 7.7 Hz, 1H; H-1'''), 4.46 (d,  $^3J$  (H,H) = 7.7 Hz, 1H; H-1'''), 4.42 (2d,  $^3J$  (H,H) = 7.3 Hz, 8.1 Hz, 2H; H-1, H-1');  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 150 MHz):  $\delta = 103.9$  (C-1''), 103.2 (C-1, C-1'), 101.7 (C-1'''), 100.7 (C-1'), 99.5 (C-1''').

## Thermische Umwandlung einer Helixstruktur in ein dreidimensionales, chirales Gerüst\*\*

John D. Ranford,\* Jagadese J. Vittal,\* Daqing Wu und Xiandong Yang

Immer mehr Festkörper werden durch rationales Design nach den Prinzipien des Kristall-Engineerings entwickelt.<sup>[1]</sup> Das Ziel beim Kristall-Engineering ist die Synthese dreidimensionaler Strukturen mit bestimmten praktisch nutz-

baren Eigenschaften. Dabei konnten bisher einige metallorganische Verbindungen zur Synthese neuartiger Architekturen eingesetzt werden, die es in bisher bekannten, natürlich vorkommenden Festkörpern nicht gibt.<sup>[2]</sup> Wir interessieren uns gegenwärtig für die Synthese offener 3D-Gerüste mit großen, chiralen Hohlräumen; solche Festkörper mit chiralen Kanälen kann man z. B. vielleicht zur Enantiomerentrennung und zur Reinigung von Wirkstoffen einsetzen. Im Prinzip kann man diese chiralen Koordinationspolymere bei der Selbstorganisation chiraler oder achiraler Bausteine erhalten. Zaworotko



und Mitarbeiter beschrieben kürzlich die Bildung chiraler Architekturen aus achiralen molekularen Bausteinen<sup>[3]</sup> und wir die Strukturen zweier 3D-Gerüste, von denen eines über H-Brücken zusammengehalten wird und das andere, das sich aus einem  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Komplex mit einem chiralen Liganden bildet, über kovalente Bindungen.<sup>[4]</sup> Das über kovalente Bindungen geknüpfte Netzwerk konnte man auch bei der durch  $\text{N-H}\cdots\text{O-H}$ -Brücken unterstützten topochemischen Dehydratisierung des H-Brückennetzwerks erhalten.

Die Selbstorganisation von Supramolekülen mit helicalen Strukturen durch einfaches Mischen von Liganden mit Metallionen war bisher einer der Schwerpunkte der supramolekularen Chemie.<sup>[5]</sup> In den meisten Fällen führt die Selbstorganisation von Metallionen mit mehrzähligen Liganden zur Bildung kovalent verknüpfter ein- bis drei- und sogar viersträngiger Metallohelicate.<sup>[5, 6]</sup> Der Einsatz helicaler, metallorganischer Polymere als Bausteine für 3D-Netzwerke scheint allerdings bisher nicht untersucht worden zu sein.<sup>[7]</sup> Wir beschreiben hier die Herstellung eines neuartigen, einsträngigen, helicalen Koordinationspolymers aus  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen mit einfachen chiralen Aminosäurederivaten. Diese helicalen Polymermoleküle sind im festen Zustand parallel zueinander angeordnet. Beim Erhitzen verlieren die einsträngigen Helices Wasser und werden untereinander zu einem chiralen, offenen Netzwerk quervernetzt. Dies ist das erste Beispiel für die Umwandlung eines helicalen 1D-Stranges in eine chirale Gerüststruktur. Mit dieser thermischen Umwandlung, die offenbar durch  $\text{N-H}\cdots\text{O-H}$ -Brücken unterstützt wird, geht eine Dehydratisierung einher.

Die meisten Metallionen gehen in Gegenwart von dreizähligen Liganden bevorzugt zu zwei dieser chelatisierenden Einheiten eine Bindung ein und bilden dabei eine oktaedrische Einheit. Die Koordinationssphäre um  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ist dabei jedoch verzerrt, und wenn der Ligand nicht besonders flexibel ist, bindet  $\text{Cu}^{\text{II}}$  nur einen Liganden. Die verbleibende(n) Bindungsstelle(n) wird (werden) vom Lösungsmittel, von Anionen oder von verbrückenden Liganden besetzt. Wir verwendeten die letztere Variante zur Herstellung Phenolat-verbrückter, dimerer  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexe mit *N*-(2-Hydroxybenzyl)-L-alanin ( $\text{H}_2\text{sala}$ ). Dieser Ligand kontrolliert im Fall von  $\text{Cu}^{\text{II}}$  die Donoren der axialen Koordinationsstellen. Gibt man Kupfer(II)-acetat zu  $\text{H}_2\text{sala}$ , entsteht ein Polymer aus Dimeren,  $[\{\text{Cu}(\text{sala})_2(\text{H}_2\text{O})\}_n]$  **1**, wie durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde (Abbildung 1).<sup>[8]</sup>

Die Liganden besetzen die Koordinationsstellen in der quadratischen Ebene des quadratisch-pyramidalen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zentrums mit dem Phenolat-O-Atom, dem Carboxylat-O-Atom und dem sekundären Amin-N-Atom und bilden so ein Phenolat-verbrücktes Dimer. Die beiden apicalen Koordinationsstellen sind entweder von Wasser oder von Carboxylatbrücken besetzt, und je nachdem, wie diese Stellen besetzt sind, sieht auch die supramolekulare Architektur aus. Wenn das Amin-N-Atom eine Koordinationsbindung eingeht, entsteht ein neues chirales Zentrum, d. h., der sala-Ligand liegt im Komplex als ein Diastereomer vor, in dem das H-Atom am sekundären N-Atom und das am  $\alpha$ -Atom wegen sterischer Wechselwirkungen bezüglich der C-N-Bindungsachse *trans* zueinander stehen.<sup>[9]</sup> Eine axiale Bindungsstelle im Dimer ist mit einem Wassermolekül besetzt (Bindungsstelle B), die

[\*] Dr. J. D. Ranford, Dr. J. J. Vittal, D. Wu, X. Yang  
Department of Chemistry  
National University of Singapore  
Lower Kent Ridge Road, 119260 Singapore (Singapur)  
Fax: (+65) 779-1691  
E-mail: chmjdr@nus.edu.sg  
chmjv@nus.edu.sg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National University of Singapore unterstützt (RP970614 für J.D.R. und RP970618 für J.J.V.).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

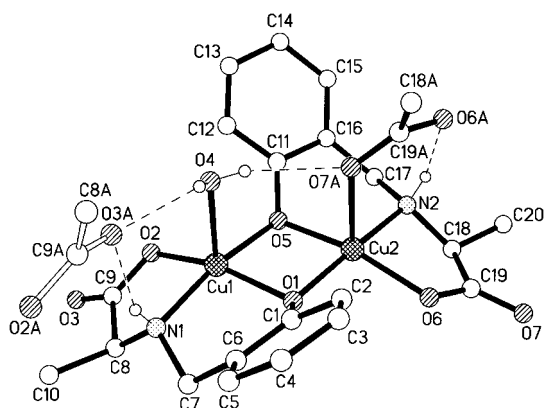


Abbildung 1. Perspektivische Ansicht der Struktur der Zweikernverbindung **1**; H-Brücken sind durch gestrichelte Linien dargestellt. Die an die C-Atome gebundenen H-Atome sind der besseren Übersicht wegen weggelassen. Ausgewählte Teile benachbarter Moleküle, die an H-Brücken beteiligt sind, sind mit weißen Bindungen dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Cu1...Cu2 2.9496(6), Cu1-O1 1.975(3), Cu1-O2 1.928(3), Cu1-O4 2.288(4), Cu1-N1 1.984(4), Cu2-O1 1.936(3), Cu2-O5 1.977(3), Cu2-O6 1.958(3), Cu2-N2 1.984(3), Cu2-O7a 2.258(3), C9-O2 1.274(5), C9-O3 1.227(5), C19-O6 1.282(5), C19-O7 1.237(5); Cu1-O1-Cu2 97.9(1), Cu1-O5-Cu2 96.7(1), O1-Cu1-O5 82.1(1), O1-Cu2-O5 82.9(1), O1-Cu1-N1 93.8(1), O5-Cu2-N2 94.5(1), O2-C9-O3 123.8(5), O6-C19-O7 124.2(4).

andere (Bindungsstelle A) ist über ein O-Atom einer Carboxylatgruppe mit einem benachbarten Dimer verbunden (Abbildung 1), so daß insgesamt ein helicales Polymer resultiert, das sich aus apical miteinander verknüpften Dimeren aufbaut.<sup>[10]</sup> Die helicalen Stränge werden außerdem durch O-H...O- und N-H...O-Wasserstoffbrücken gestützt (Abbildung 2).<sup>[11]</sup> Das Wassermolekül und der Carboxylatligand sind jeweils an der gleichen Seite an die Cu<sup>II</sup>-Zentren gebunden und werden durch H-O-H...O-C-Wasserstoffbrücken gestützt. Darüber hinaus ist das H-Atom am N-Atom des Liganden an der Bindungsstelle A Teil einer H-Brücke zu einem O-Atom der verbrückenden Carboxylatgruppe. Dieses kovalent verknüpfte helicale Koordinationspolymer erinnert mit seinen als Stützen dienenden H-Brücken zwischen den Liganden des Gerüsts an  $\alpha$ -Helices von Peptiden.<sup>[12]</sup>

Die helicalen Stränge liegen entlang der *a*-Achse parallel zueinander und sind außerdem in der *bc*-Ebene jeweils miteinander über H-Brücken verknüpft (Abbildung 3). Ferner bildet das Carbonyl-O-Atom des Liganden an der Bindungsstelle B mit N-H und O-H zwei intermolekulare H-Brücken. Auf diese Weise entstehen chirale Kanäle entlang der *a*-Achse mit einer Größe von ca.  $4 \times 9$  Å (bezogen auf den Abstand der Nichtwasserstoffatome). Die Ansicht in Abbildung 3 ähnelt dem honigwabentypigen, H-verbrückten chiralen Netzwerk, das wir für  $[\text{Zn}(\text{sala})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **2** bereits beschrieben haben.<sup>[4a]</sup> Die Kanäle in **1** sind sehr eng verglichen mit denen in **2**, doch können sie immer noch kleine Gastmoleküle wie Wasser aufnehmen. Die räumliche Nähe der Carboxylatgruppen zu den Cu<sup>II</sup>-Ionen der Bindungsstellen B erscheint günstig für topologische Reaktionen. Der kurze Cu...O-Abstand (3.70 Å) wird durch das H-Brückennetzwerk in den *bc*-Ebenen gewährleistet. Entfernt man das Wassermolekül an der Bindungsstelle A, ist zu erwarten,

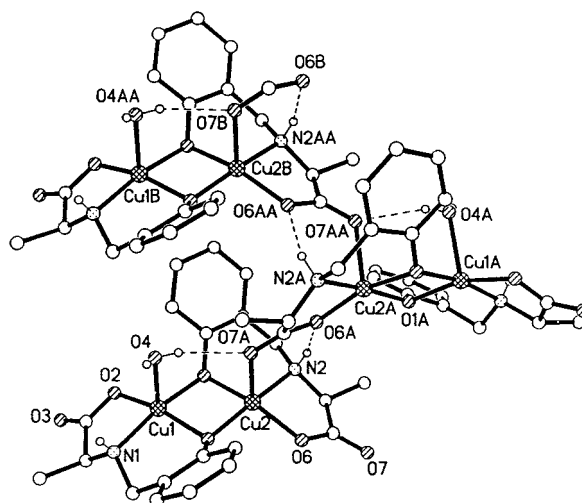


Abbildung 2. Oben: Das H-Brückenmuster innerhalb des helicalen Koordinationspolymers **1**. Unten: Ein Ausschnitt aus der Helixwindung von **1** entlang der *a*-Achse.

daß der Carboxylatligand aufgrund seiner topochemischen Geometrie an das Cu-Ion bindet.

Wenn man das Wassermolekül in **1** durch Erhitzen entfernt,<sup>[13]</sup> entsteht wie erwartet wasserfreies  $[\text{Cu}(\text{sala})]_n$  **3** (Schema 1), in dem das aus Dimeren gebildete Grundgerüst erhalten bleibt, sich aber nun ein poröses 3D-Netzwerk eines Koordinationspolymers gebildet hat. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[14]</sup> von **3** (Abbildung 4) ergab, daß diese Architektur isomorph und isostrukturell zum analogen Zn<sup>II</sup>-Komplex  $[\text{Zn}(\text{sala})]_n$  **4** ist.<sup>[4a]</sup> Die Anordnung der dimeren Einheiten in der Festkörperstruktur von **3** ähnelt der von **1** und von **4**. Die Bildung von **3** geht mit dem Verlust von H-Brücken zum Wassermolekül einher, die N-H...O-Wasserstoffbrücke bleibt jedoch wie in **4** erhalten.<sup>[15]</sup> Obwohl nur eine minimale

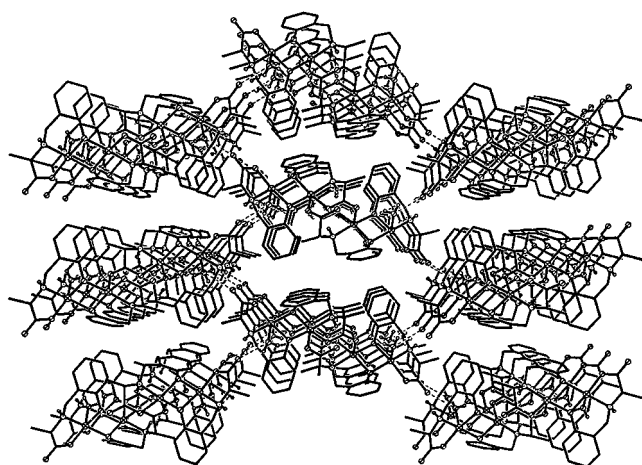
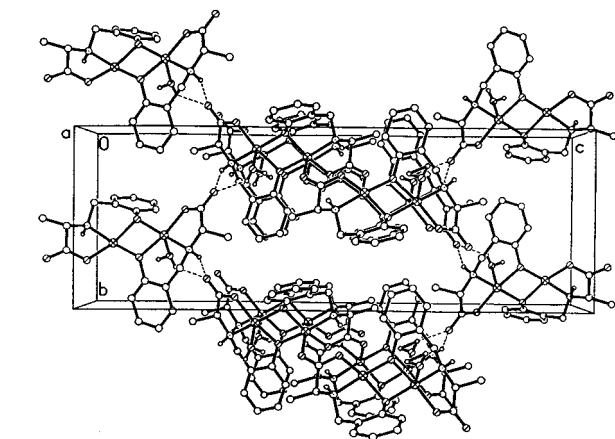
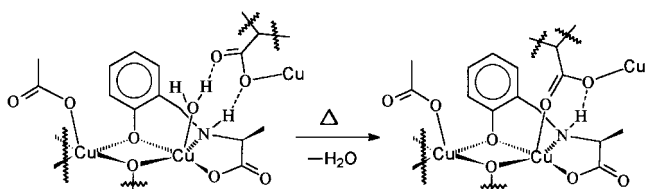


Abbildung 3. Oben: Elementarzelle mit dem H-Brückennetzwerk von **1** in der *bc*-Ebene. Unten: Blick entlang der *a*-Achse in **1** mit den Kanälen eines 3D-Netzwerks eines Koordinationspolymers.



Schema 1. Schematische Darstellung der Koordinationsumgebung des hydratisierten **1** (links) und des dehydratisierten **3** (rechts), die den Wechsel von H-Brücken zu kovalenten Bindungen erkennen läßt.

Verschiebung der Atome und geringe Konformationsänderungen ausreichen, um aus der Struktur **1** die Struktur **3** zu erhalten, ist diese Umwandlung doch mit einem Wechsel im Kristallsystem und der Raumgruppe verbunden. Außerdem wird der Einkristall von **1** pulvrig, wenn man ihn auf 100 °C erhitzt. Eine Rehydratisierung von **3** zu **1** gelingt nicht, dieser Prozeß scheint also wie erwartet irreversibel zu sein. Die chiralen Kanäle in **3** sind nur etwas kleiner als die in **4**. Die Versuche zur Rehydratisierung ergaben jedoch keinerlei Produkt, das Wasser in diesen Hohlräumen als Gastmolekül aufnimmt.

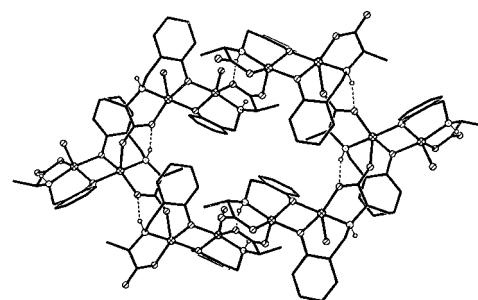
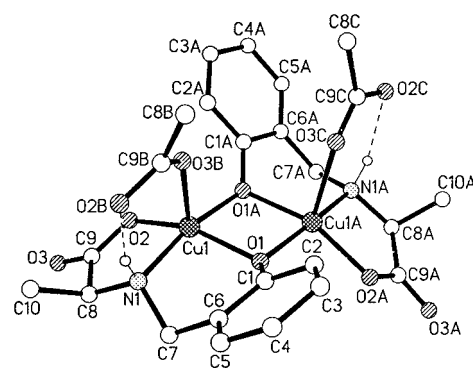


Abbildung 4. Oben: Perspektivische Ansicht von **3**, die die Koordinationsgeometrie am Cu-Ion und die H-Brücken erkennen läßt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Cu1...Cu1A 3.0310(5), Cu1-O1 1.948(1), Cu1-O2 1.951(1), Cu1-N1 1.986(2), Cu1-O3B 2.341(2), C9-O2 1.290(2), C9-O3 1.237(2); Cu1-O1-Cu1A 101.02(6), O1-Cu1-O1A 78.97(6), O1-Cu1-N1 94.03(6), O2-C9-O3 124.5(2). Unten: Ausschnitt aus dem dreidimensionalen Netzwerk von **3** zur Darstellung der starken Ähnlichkeit mit **1**.

Wir fassen die Ergebnisse und ihre Bedeutung wie folgt zusammen:

- 1) Erstmals diente ein helicales Koordinationspolymer als Baustein für ein 3D-Koordinationsgerüst mit chiralen Kanälen.
- 2) Es ist das zweite bisher bekannte Beispiel für eine Umwandlung einer bestimmten Art von Netzwerk im festen Zustand in ein anderes Netzwerk durch thermische Dehydratisierung. Die Gegenwart komplementärer H-Brücken spielt in beiden Fällen eine wichtige Rolle.
- 3) Der zu  $[\{Zn(sala)(H_2O)\}_2]$  analoge dimere Hydratkomplex  $[\{Cu(sala)(H_2O)\}_2]$  mit zwei Wassermolekülen wurde nicht isoliert. Obwohl der zu **1** analoge Zn-Hydratkomplex mit einem Wassermolekül nicht bekannt ist, würde man erwarten, daß der Zn-Komplex mit zwei Wassermolekülen bei der Dehydratisierung ähnlich wie **1** ein Monohydrat als Zwischenstufe durchläuft. Die thermische Dehydratisierung von  $[\{Zn(sala)(H_2O)\}_2]$  scheint sich jedoch in einem einzigen Schritt zu vollziehen (worauf auch die Ergebnisse der Differentialthermoanalyse (DTA) hindeuten).<sup>[4a]</sup>
- 4) Im Zn-System wurde das kovalente Netzwerk **4** aus einem ähnlichen H-verbrückten Netzwerk **2** erhalten. In der vorliegenden Arbeit konnte das gleiche chirale Netzwerk **3** (jedoch mit Cu) aus anderen helicalen Bausteinen **1** synthetisiert werden. Dies scheint das erste Beispiel einer wahren „supramolekularen Synthese im Festkörper“ bzw.

einer „Synthese im Kristall“ („solid-state supramolecular synthesis“ bzw. „crystal synthesis“; diese Begriffe wurden von Desiraju<sup>[16]</sup> geprägt) eines anorganischen Systems über zwei unterschiedliche Synthesewege zu sein.

## Experimentelles

H<sub>2</sub>sala wurde analog einer Vorschrift synthetisiert, wie sie für andere Liganden in Lit. [9] beschrieben ist.

**1:** H<sub>2</sub>sala (195 mg, 1.00 mmol) und LiOH (24 mg, 1.00 mmol) wurden in Wasser (10 mL) 30 min gerührt, danach wurde die Reaktionsmischung filtriert. Zum Filtrat wurde eine Lösung von Cu(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (200 mg, 1.00 mmol) in Wasser (10 mL) gegeben. Nach wenigen Minuten bildeten sich dann dunkelgrüne Kristalle, die abdekantiert und an Luft getrocknet wurden. Ausbeute: 196 mg (74 %). C, H, N-Analyse (%): ber. für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: C 45.2, H 4.6, N 5.3; gef.: C 45.0, H 4.7, N 5.2; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1624 (s,  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ ), 1483 (s,  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ ), 1275 cm<sup>-1</sup> (s,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ).

**3:** **1** (200 mg, 0.75 mmol) wurde 2 h auf 115 °C erhitzt, um das Wasser zu entfernen. Die wasserfreie Substanz wurde aus Wasser umkristallisiert, dabei erhielt man für eine Röntgenbeugung geeignete Kristalle. Ausbeute: 93 mg (48 %). Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: C 46.8, H 4.3, N 5.5; gef.: C 46.8, H 4.4, N 5.3; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1609 (s,  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ ), 1477 (s,  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ ), 1288 cm<sup>-1</sup> (s,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ). Dieses Produkt entsteht auch aus dem Filtrat von **1**. Beide Synthesemethoden sprechen dafür, daß **3** das „thermodynamische“ Produkt dieser Reaktion ist.

Eingegangen am 17. Juni 1999 [Z13576]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3498–3501

**Stichwörter:** Chiralität • Helicale Strukturen • Kristall-Engineering • Kupfer • Supramolekulare Chemie

- [1] Siehe z. B. a) G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **1997**, 1475–1482; b) *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Materials Science Monographs 54, Elsevier, Amsterdam, **1989**; c) J. J. Wolff, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2339–2341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2195–2197; d) G. R. Desiraju, *J. Mol. Struct.* **1996**, 374, 191–198; e) M. E. Davis, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1745–1750.
- [2] Siehe z. B. a) R. Robson in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J. M. Lehn), Pergamon, Oxford, **1996**, Kap. 22, S. 733–755; b) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1558–1595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1460–1494; c) M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, *Adv. Inorg. Chem.* **1999**, 46, 173–303; d) S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 357–401; e) D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1375–1405; f) A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W. S. Li, M. A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 183, 117–138; g) M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 283–288; h) R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu, *Supramolecular Architecture*, ACS, Washington DC, **1992**, S. 256–273.
- [3] K. Biradha, C. Seward, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 584–587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 492–495.
- [4] a) J. D. Ranford, J. J. Vittal, D. Wu, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1159–1162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1114–1116; siehe auch den Highlight-Beitrag: b) M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1269–1171; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1211–1213.
- [5] Siehe z. B. a) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2005–2062; b) J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [6] a) A. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 15–19; b) E. C. Constable in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J. M. Lehn), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 213.
- [7] a) M. E. Brown, M. D. Hollingsworth, *Nature* **1995**, 376, 323–326; b) R. Hoss, O. König, V. Kramer-Hoss, U. Berger, P. Rogin, J. Hulliger, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1774; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1664.
- [8] a) Kristallstrukturanalyse von [Cu(sala)]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>: **1**: orthorhombisch, Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, *a* = 7.3850(2), *b* = 10.0669(2), *c* = 28.6676(8) Å, *V* = 2131.27(9) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.65 g cm<sup>-3</sup>. Alle H-Atome konnten lokalisiert werden. Für die H-Atome im koordinierenden Wassermolekül wurden die fraktionellen Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter verfeinert, bei den übrigen H-Atomen wurden Reitermodelle angewandt. Bei den abschließenden Verfeinerungszyklen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $|F|^2$  konvergierte das Modell bei *R*<sub>1</sub> = 0.0505, *wR*<sub>2</sub> = 0.0694 und GOF = 1.039 für 3483 Reflexe mit *F*<sub>o</sub> > 4σ(*F*<sub>o</sub>) und 288 Parametern und bei *R*<sub>1</sub> = 0.1004 und *wR*<sub>2</sub> = 0.0820 für alle 5262 Daten. Der Flack-Parameter *x* wurde bis auf –0.01(2) verfeinert. b) Allgemeines zu den Kristallstrukturanalysen: Die Daten wurden auf einem Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer mit Graphitmonochromator (MoK<sub>α</sub>-Strahlung) und verschlossenem Rohr (2.4 kW) bei 23 °C gesammelt. Absorptionskorrekturen mit dem SADABS-Programm (G. M. Sheldrick, Göttingen, **1996**); für alle Berechnungen wurde das Kristallographie-Softwarepaket SHELXTL (SHELXTL Reference Manual, Version 5.03, Wisconsin, **1996**) verwendet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-133087 (**1**) und -133088 (**3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] L. L. Koh, J. D. Ranford, W. T. Robinson, J. O. Svensson, L. C. Tan, D. Wu, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6466–6472.
- [10] Die Strukturen von Helices, die mit Cu<sup>II</sup> und den Liganden *N*-(2-Hydroxybenzyl)-L-tyrosin, *N*-(2-Hydroxybenzyl)glycin und D-H<sub>2</sub>sala erhalten wurden, wurden ebenfalls durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen gelöst. Mit dem letzteren Liganden handelt es sich um das Enantiomer von **1**: J. D. Ranford, W. T. Robinson, J. O. Svensson, J. J. Vittal, D. Wu, X. Yang, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] Enge intermolekulare H-Brückenkontakte zwischen zwei (Abstand in Å) und drei Zentren (Winkel in °): H2...O6<sup>i</sup> 2.01(4), H4A...O7<sup>i</sup> 2.19(3), H1...O3<sup>ii</sup> 2.27(4), H4B...O3<sup>ii</sup> 2.10(5), N2...O6<sup>i</sup> 2.903(5), O4...O7<sup>i</sup> 2.898(4), N1...O3<sup>ii</sup> 2.98(6), O4...O3<sup>ii</sup> 2.655(4); N2-H2...O6<sup>i</sup> 161(3), O4-H4A-O7<sup>i</sup> 161(6), N1-H1-O3<sup>ii</sup> 156(4), O4-H4B-O3<sup>ii</sup> 143(5); die N1-H1-, N2-H2-, O4-H4A- und O4-H4B-Abstände betragen 0.75(4), 0.93(4), 0.74(3) bzw. 0.74(3) Å. Der H4A-O4-H4B-Winkel beträgt 100(6)°. Symmetrieeoperatoren: i: *x* + ½, –*y* + ½, –*z* + 1; ii: –*x* + 1, *y* + ½, *z* + ½.
- [12] Siehe z. B.: H. Lodish, D. Baltimore, A. Berk, S. L. Zipursky, P. Matsudaira, J. Darnell, *Molecular Cell Biology*, 3. Aufl., Scientific American Books, New York, **1996**.
- [13] Die thermogravimetrische Analyse von **1** ergab einen Massenverlust von 3.7 % im Temperaturbereich von 70–90 °C, entsprechend einem Verlust von einem Molekül Wasser pro Dimer (erwarteter Massenverlust: 3.4 %) und der Bildung der wasserfreien Verbindung **3**. Das Muster des Röntgenpulverdiagramms dieser wasserfreien Substanz war das gleiche wie das von **3**. **1** und **3** beginnen sich bei etwa 240 °C zu zersetzen und zeigen das gleiche Zersetzungsmuster. Die Strukturen von **1** und **3** wurden durch Vergleich ihrer Röntgenpulverdiagramme mit denen der entsprechenden Einkristalle bestätigt. **3** wurde auch auf unabhängigem Weg hergestellt. Die Kristallstruktur wurde anhand eines bei der Synthese (siehe Experimentelles) erhaltenen Einkristalls bestimmt.
- [14] Kristallstrukturanalyse von [[Cu(sala)]<sub>n</sub>]: **3**: Tetragonal, Raumgruppe *P*<sub>4</sub><sub>3</sub>2<sub>1</sub>, *a* = 8.8790(1), *c* = 24.9879(2) Å, *V* = 1969.96(4) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.731 g cm<sup>-3</sup>. Alle H-Atome konnten lokalisiert werden. Es wurden Reitermodelle angewandt. Bei den abschließenden Verfeinerungszyklen gegen  $|F|^2$  konvergierte das Modell bei *R*<sub>1</sub> = 0.0226, *wR*<sub>2</sub> = 0.0517 und GOF = 1.00 für 2371 Reflexe mit *F*<sub>o</sub> > 4σ(*F*<sub>o</sub>) und 137 Parametern und bei *R*<sub>1</sub> = 0.0257 und *wR*<sub>2</sub> = 0.0529 für alle 2526 Daten. Der Flack-Parameter *x* wurde bis auf –0.016(13) verfeinert.<sup>[8b]</sup>
- [15] Abstände und Winkel der H-Brücken: H1...O2<sup>i</sup> 2.03(2) Å, N1...O2<sup>i</sup> 2.93(2) Å, and N1-H1...O2<sup>i</sup> 164(2)°. Symmetrieeoperatoren: i: *x* + 0.5, –*y* + 0.5, –*z* + 0.25.
- [16] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311–2327.