

Siderophore, III^[1]

Neutrale Koordinationspolymere aus Pyrrolinyl-enolen und Kupfer(II)-acetat durch spontane Selbstorganisation – Kristallstruktur von 2D-[CuL₂]_n

Rolf W. Saalfrank^{*a}, Oliver Struck^a, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^b

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^a,
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 21. Oktober 1992

Key Words: Pyrrolinyl enols / Chelate ligands, bi- and tridentate / Coordination polymers, 2D / Spontaneous self-assembly / Depolymerisation / Copper complexes

Siderophores, III^[1]. – Neutral Coordination Polymers from Pyrrolinyl Enols and Copper(II) Acetate by Spontaneous Self-Assembly – Crystal Structure of 2D-[CuL₂]_n

Contrary to tetrazole **1** (HL¹) structurally analogous pyrrolidines **3** (HL²) react with copper(II) acetate to give 2D-coordination polymers **4** ([CuL₂]_n), rather than 3D-coordination polymer **2** ([CuL₂]_n). The structure of **4a** is established by single-crystal X-ray diffraction. The formation of 2D-coordination polymer **4a** is understandable if **3a** or its enolate is considered as tridentate chelate ligand and if an intermediate formation of the coordinatively unsaturated copper(II) building block **5a**

is assumed. The monomers **5a** are bidentate coordinating with the two CN groups, which leads to linking of monomers and to coordinative saturation at the copper(II) center of **5a** with formation of 2D-**4a**. Depolymerisation of 2D-**4** with excess pyridine leads to racemic mononuclear tetragonally pyramidally coordinated copper(II) chelate complexes **6** (X-ray), whereas under the same conditions 3D-**2** yields octahedral bis(pyridine) complex CuL₂(Py)₂.

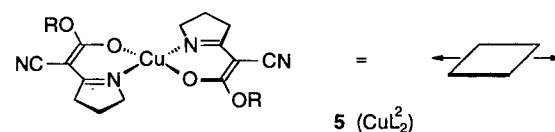
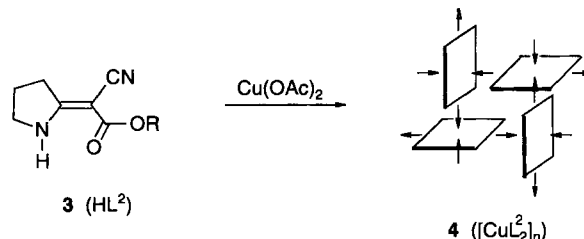
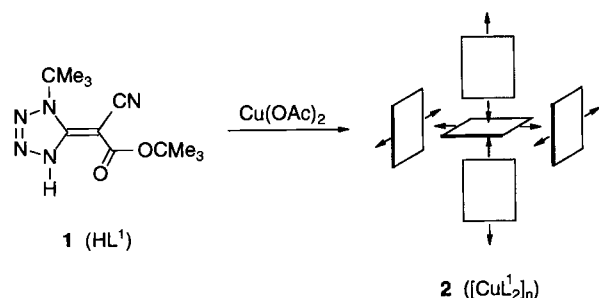
Im Interessensbereich der *Supramolekularen Chemie* sind polymere Übergangsmetallkomplexe als bioanorganische Modellsysteme^[2–4], wie auch aufgrund ihrer Materialeigenschaften (Leitfähigkeit, Magnetismus)^[5–9], Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.

Wir berichteten kürzlich über die erste Kristallstruktur des neutralen 3D-Koordinationspolymers **2** der allgemeinen Zusammensetzung [CuL₂]_n (HL¹ = **1**)^[1,10], das spontan aus einer methanolischen Lösung von Tetrazol **1** (HL¹) und Kupfer(II)-acetat entsteht.

Ergebnisse und Diskussion

Das von Eschenmoser et al. zum Aufbau corrinoider Systeme synthetisierte Pyrrolidin **3a** (HL²: R = Me)^[12] sollte aufgrund der ausgeprägten Strukturanalogie zu dem von uns untersuchten Tetrazol **1** (HL¹)^[1] gegenüber zweiwertigen Übergangsmetall-Ionen ebenfalls als tridentater Ligand fungieren.

Wir haben nun methanolische Kupfer(II)-acetat-Lösungen mit **3** (HL²: R = Me, Et) umgesetzt und erhielten grüne Niederschläge, die in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln nur schwer löslich sind. Nach der Mikroanalyse handelt es sich bei den erhaltenen Produkten um die Verbindungen **4**



	a	b
R	Me	Et

Stützt man sich allein auf die elementaranalytischen Daten von 3D-**2**, so stünden diese unter Beibehaltung einer oktaedrischen Koordination am Cu(II)-Zentrum auch mit einer zweidimensional verknüpften Struktur im Einklang. Während salzartige 2D-Cu(II)-Koordinationspolymere^[5,6,11] in der Literatur mehrfach beschrieben wurden, ist über entsprechende neutrale Vertreter wenig bekannt.

der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{CuL}_2]_n$ ($\text{HL}^2 = 3$, $\text{CuL}_2^2 = 5$).

Die Entstehung der Koordinationspolymere **4** läßt sich verstehen, wenn man von der intermediären Bildung der koordinativ ungesättigten Kupfer(II)-Bausteine **5** ausgeht.

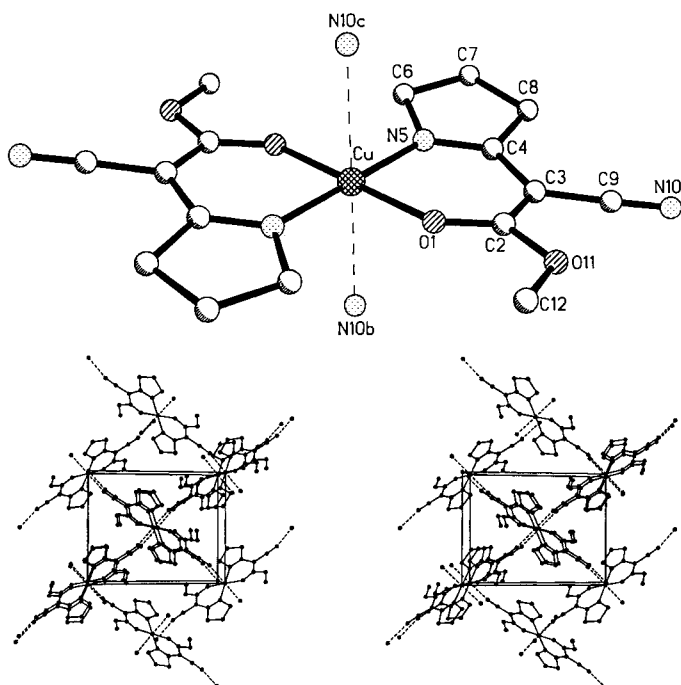


Abb. 1. Oben: Struktur von Monomer **5a** des Koordinationspolymers **4a** im Kristall (ohne H-Atome); ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Cu–O(1) 199.4(1), Cu–N(5) 194.9(2), Cu···N(10b) 344.5, Cu···N(10c) 355.5, Cu···Cu (coplanar) 831.3, Cu···Cu (interplanar) 810.9; O(1)–Cu–N(5) 90.2(1), O(1)–Cu–N(10b) 87.7, O(1)–Cu–N(10c) 92.3, N(5)–Cu–N(10b) 91.8, N(5)–Cu–N(10c) 88.2. Unten: Stereoansicht der Kristallpackung von **4a** (Ausschnitt: aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden nur zwei benachbarte Schichten dargestellt)

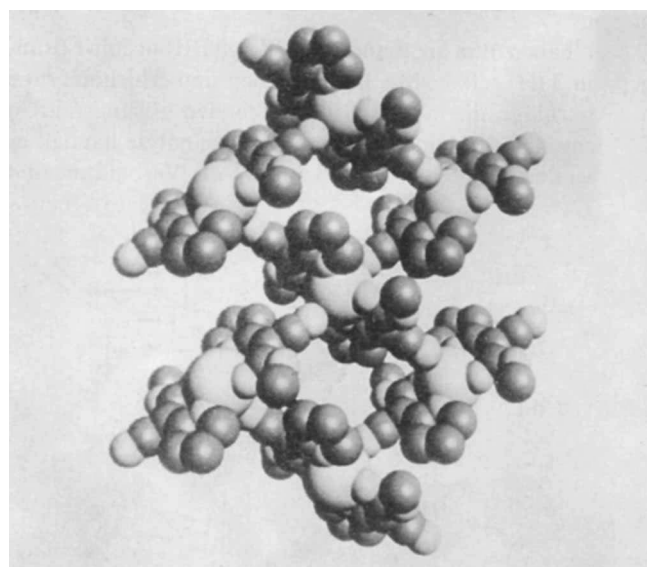


Abb. 2. Kalottengraphik einer Monoschicht von **4a** (Ausschnitt) erzeugt auf der Basis der Kristallstrukturdaten [ohne H-Atome, aus Gründen der besseren Anschaulichkeit wurde der Cu(II)-Radius größer gewählt]^[15,16]

Die Verknüpfung der aufgrund der beiden CN-Gruppen zweizähligen Monomere **5** untereinander sättigt die Kupfer(II)-Zentren von **5** koordinativ ab, wobei sich die entsprechenden Koordinationspolymere **4** bilden.

Die exakte Struktur von **4a** wurde röntgenographisch bestimmt. Demnach ist das zentrale Cu-Atom in Form einer verzerrten tetragonalen Bipyramide koordiniert. Aus den erhaltenen Strukturdaten geht ferner eindeutig hervor, daß **4a** im Kristall als 2D-Koordinationspolymer vorliegt (Abb. 1, 2). Die 2D-Verknüpfung erfolgt über die N-Atome der Cyan-Gruppen der Liganden L^2 ($\text{HL}^2 = \mathbf{3a}$); der Cu···NC-Abstand beträgt 344.5 bzw. 355.5 pm. Bestehend ist der durch *spontane Selbstorganisation*^[13] zu erzielende Ordnungsgrad der 2D-Verknüpfung der C_{2h} -symmetrischen Monomere **5a**. Bei idealisierender Betrachtung sind die Cu(II)-Ionen bzw. die Mittelpunkte der durch vier Cu(II)-Ionen (Cu···Cu-Abstand, coplanar: 831.3 pm) begrenzten Quadrate globale Inversionszentren. Die Schichten **4a** sind parallel gestapelt, wobei die Kupfer-Atome (Cu···Cu-Abstand, interplanar: 810.9 pm) auf Deckung angeordnet sind.

Depolymerisation der 2D-Koordinationspolymere **4** mit Pyridin im Überschuß liefert die racemischen pentakoordinierten Mono(pyridin)-Addukte **6** $[\text{CuL}_2(\text{Py})]$. Im Gegensatz dazu bildet das 3D-Koordinationspolymer **2** unter den selben Bedingungen den entsprechenden hexakoordinierten Bis(pyridin)-Komplex $\text{CuL}_2(\text{Py})_2$ ^[17]. Wir deuten diesen Befund mit der im Vergleich zu **4** höheren Lewis-Acidität des Cu(II)-Zentrums in **2**, was sich in den kürzeren Cu(II)···NC-Bindungslängen von **2** (251.9 pm)^[1] gegenüber den in **4** (ca. 350 pm) ermittelten Werten widerspiegelt.

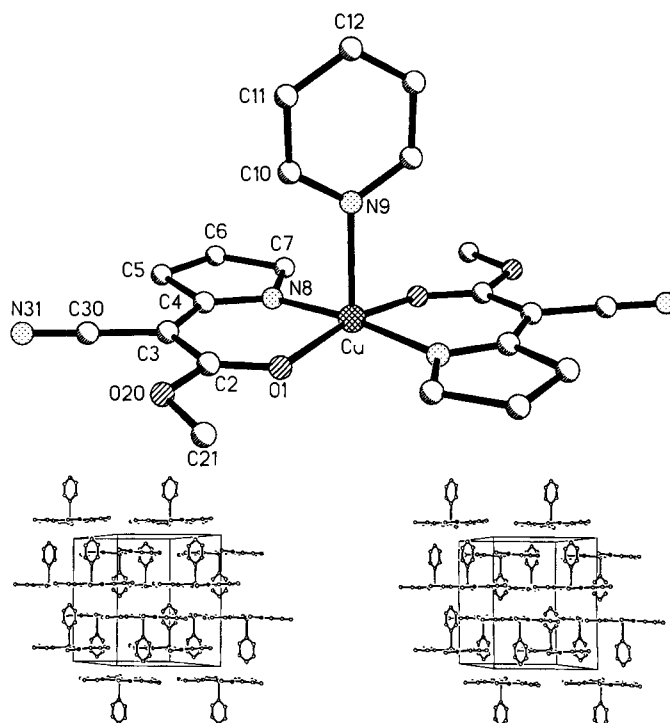
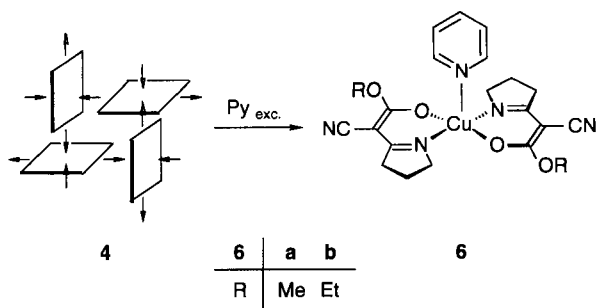


Abb. 3. Oben: Molekülstruktur von **6a** (ohne H-Atome); ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Cu–O(1) 199.9(1), Cu–N(8) 196.8(2), Cu–N(9) 227.0(2); O(1)–Cu–O(1a) 166.8(1), O(1)–Cu–N(9) 96.6(1), N(8)–Cu–N(9) 93.9(1), N(8)–Cu–N(8a) 172.1(1). Unten: Stereoansicht der Kristallpackung von **6a**



Der Kristallstruktur zufolge hat der Molekülkomplex **6a** C_2 -Symmetrie (Abb. 3). Das zentrale Cu-Atom ist tetragonal pyramidal koordiniert und ragt um 18.2 pm aus der Chelatenebene heraus. Der Pyridin-Ring und die C(4)–Cu–C(4')-Achse liegen in einer Ebene. Die Kupfer(II)-Komplexe **6a** sind so gestapelt, daß sich je zwei Schichten derart gegenüberliegen, daß die Pyridin-Ringe entweder einander zugewandt sind (*syn*) oder in die entgegengesetzte Richtung zeigen (*anti*).

Diese Arbeit wurde durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie gefördert. O. S. dankt dem Freistaat Bayern für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Bock Monoskop VS. – IR: Beckman Acculab 1, 3 und 8. – UV/Vis: Beckman DU-64. – $^1\text{H-NMR}$: Jeol JNM-GX-400-FT (TMS int.). – $^{13}\text{C-NMR}$: Jeol JNM-GC-400-FT (100.5 MHz, TMS int.). – MS: Varian-MAT CH-48 (Direkteinlaß, 70 eV). – Die Elementaranalysen führte Frau R. Schmidt mit einem Heraeus CHN-Mikroautomat durch.

A) (*Z*)-2-Cyan-2-(pyrrolidin-5-ylidene)essigsäure-alkylester **3**. – Allgemeine Arbeitsweise analog Lit.^[12,18]: Unter N_2 werden 11.3 g (100 mmol) 5-Ethoxy-3,4-dihydro-2H-pyrrol und 400 mmol frisch destillierter Cyanessigsäure-alkylester 24 h bei 100°C intensiv gerührt. Das während der Reaktion entstehende Ethanol wird durch Destillation entfernt. Zur Vervollständigung der beginnenden Kristallisation kühlt man auf –20°C, isoliert den Niederschlag, wäscht mit Hexan und wenig Diethylether und kristallisiert aus Chloroform/Petrolether um.

(*Z*)-2-Cyan-2-(pyrrolidin-5-ylidene)essigsäure-methylester (**3a**)^[12]: Ansatz: 11.3 g (100 mmol) 5-Ethoxy-3,4-dihydro-2H-pyrrol und 39.6 g (400 mmol) Cyanessigsäure-methylester; Ausb. 14.3 g (86%) farblose Nadeln, Schmp. 137–138°C (Lit.^[12] 137°C). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3300\text{ cm}^{-1}$ (NH), 2180 (CN), 1650 (C=O), 1585 (C=C). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 277 nm (4.29). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.15$ (quint, $J \approx 8$ Hz, 2H, CH_2), 2.96 (t, $J \approx 8$ Hz, 2H, CH_2), 3.73 (t, $J \approx 7$ Hz, 2H, NCH₂), 3.75 (s, 3H, CH_3), 8.98 (br. s, 1H, NH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.85$ (CH_2), 33.19 (=CCH₂), 49.04 (NCH₂), 51.30 (CH_3), 66.94 (=CCN), 118.68 (CN), 168.24 und 173.89 (C=O und =C-NH). – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 166 (83.6) [M^+].

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (166.2) Ber. C 57.82 H 6.07 N 16.86
Gef. C 57.64 H 6.07 N 16.81

(*Z*)-2-Cyan-2-(pyrrolidin-5-ylidene)essigsäure-ethylester (**3b**): Ansatz: 11.3 g (100 mmol) 5-Ethoxy-3,4-dihydro-2H-pyrrol und 45.2 g (400 mmol) Cyanessigsäure-ethylester; Ausb. 15.6 g (87%) farblose Nadeln, Schmp. 153–154°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3330\text{ cm}^{-1}$ (NH), 2180 (CN), 1660 (C=O), 1610 (C=C). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ)

= 277 nm (4.28). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.31$ (t, $J \approx 7$ Hz, 3H, CH_3), 2.15 (quint, $J \approx 8$ Hz, 2H, CH_2), 2.95 (t, $J \approx 8$ Hz, 2H, CH_2), 3.73 (t, $J \approx 7$ Hz, 2H, NCH₂), 4.20 (q, $J \approx 7$ Hz, 2H, OCH₂), 8.99 (br. s, 1H, NH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.30$ (CH_3), 20.85 (CH_2), 33.18 (=CCH₂), 48.98 (NCH₂), 60.12 (OCH₂), 67.23 (=CCN), 118.74 (CN), 167.89 und 173.80 (C=O und =C-NH). – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 180 (88.6) [M^+].

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (180.2) Ber. C 59.99 H 6.71 N 15.55
Gef. C 59.90 H 6.78 N 15.84

B) Kupfer(II)-2D-Koordinationspolymere **4**. – Allgemeine Arbeitsweise: Eine Lösung von 0.20 g (1.00 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 40 ml absolutem Methanol versetzt man mit 2.00 mmol **3** und rührt intensiv 3 h bei Raumtemperatur. Die entstehenden spektroskopisch reinen Mikrokristalle werden auf einer P4-Fritte gesammelt, mit wenig Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Bis[2-cyan-1-methoxy-2-(3,4-dihydro-2H-pyrrol-5-yl)ethen-1-olato- O,N']kupfer(II), 2D-Polymer (**4a**): Ansatz: 0.20 g (1.00 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 0.33 g (2.00 mmol) **3a**; Ausb. 0.36 g (91%) hellgrüne Mikrokristalle, nicht unzersetzt schmelzbar. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2200\text{ cm}^{-1}$ (CN), 1620 (C=N), 1545 (C=C). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 412 nm (2.66), 281 (4.39), 231 (4.39). – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 393 (17.1) [M^+ , Monomer **5a**], 425 (5.0) [$\text{M}^+ + ^{63}\text{Cu} - \text{OMe}$], 456 (10.7) [$\text{M}^+ + ^{63}\text{Cu}$].

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{CuN}_4\text{O}_4$ (393.8) Ber. C 48.80 H 4.61 N 14.23
Gef. C 48.59 H 4.66 N 14.17

Bis[2-cyan-1-ethoxy-2-(3,4-dihydro-2H-pyrrol-5-yl)ethen-1-olato- O,N']kupfer(II), 2D-Polymer (**4b**): Ansatz: 0.20 g (1.00 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 0.36 g (2.00 mmol) **3b**; Ausb. 0.27 g (64%) olivgrüne Mikrokristalle, nicht unzersetzt schmelzbar. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2200\text{ cm}^{-1}$ (CN), 1610 (C=N), 1535 (C=C). – UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 412 nm (2.65), 281 (4.45), 232 (4.44). – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 421 (89.3) [M^+ , Monomer **5b**], 439 (11.8) [$\text{M}^+ + ^{63}\text{Cu} - \text{OEt}$], 484 (25.7) [$\text{M}^+ + ^{63}\text{Cu}$].

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{CuN}_4\text{O}_4$ (421.9) Ber. C 51.24 H 5.26 N 13.28
Gef. C 51.45 H 5.17 N 13.42

Kristallstrukturanalyse^[19] von **4a**: Grüne Parallelepiped aus Dichlormethan/Diethylether. Einkristall mit $0.45 \times 0.50 \times 0.15$ mm. Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{CuN}_4\text{O}_4$; Molmasse: 393.83. $a = 1317.7(3)$, $b = 1013.7(2)$, $c = 665.0(1)$ pm; $\beta = 103.78(2)^\circ$; $V = 862.7(3) \times 10^6$ pm³; $Z = 2$; $d(\text{ber.}) = 1.516\text{ g cm}^{-3}$. Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: $P2_1/a$. Diffraktometer: Siemens R3m/V.

Tab. 1. Ortsparameter ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten U_{eq} ($\times 10^{-1}$) [pm^2] von **4a** ($U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \alpha_i \alpha_j$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cu	0	0	0	36(1)
O(1)	1184(1)	346(2)	2436(2)	39(1)
C(2)	1948(2)	1088(2)	2522(3)	35(1)
C(3)	2082(2)	1961(2)	966(3)	35(1)
C(4)	1294(2)	2149(2)	-898(3)	35(1)
N(5)	446(1)	1468(2)	-1476(3)	36(1)
C(6)	-187(2)	1957(3)	-3466(4)	55(1)
C(7)	408(2)	3100(3)	-4094(5)	69(1)
C(8)	1397(2)	3229(2)	-2395(4)	51(1)
C(9)	3019(2)	2711(2)	1225(3)	41(1)
N(10)	3757(2)	3337(2)	1343(3)	56(1)
O(11)	2724(1)	1109(2)	4263(2)	45(1)
C(12)	2607(2)	253(3)	5920(3)	49(1)

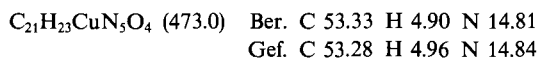
Tab. 2. Ortsparameter ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten U_{eq} ($\times 10^{-3}$) [pm^2] von **6a** ($U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \alpha_i \alpha_j$)

	x	y	z	U_{eq}
Cu	5000	8690(1)	2500	31(1)
O(1)	6676(1)	8841(1)	3066(1)	43(1)
C(2)	7260(2)	8794(1)	2441(2)	34(1)
C(3)	6834(2)	8742(1)	1147(2)	38(1)
C(4)	5653(2)	8743(1)	405(2)	35(1)
C(5)	5235(2)	8692(2)	-973(2)	52(1)
C(6)	3959(2)	8746(2)	-1414(2)	61(1)
C(7)	3719(2)	8763(2)	-255(2)	45(1)
N(8)	4833(1)	8779(1)	785(1)	35(1)
N(9)	5000	7195(2)	2500	37(1)
C(10)	5780(2)	6736(2)	2269(2)	44(1)
C(11)	5818(2)	5831(2)	2276(2)	49(1)
C(12)	5000	5367(2)	2500	47(1)
O(20)	8388(1)	8791(1)	2996(1)	46(1)
C(21)	8876(2)	8866(2)	4320(2)	58(1)
C(30)	7606(2)	8701(2)	566(2)	50(1)
N(31)	8208(2)	8673(2)	72(2)	79(1)

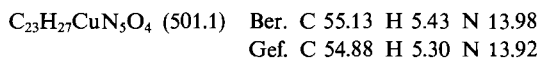
Strahlung: Mo- K_{α} , $\lambda = 71.073$ pm; Programmsystem: Siemens SHELXTL PLUS (Micro VAXII); Monochromator: Graphit. — Meßmethode: Wyckoff-Scan; Meßbereich: $1.75^\circ \leq \Theta \leq 27.5^\circ$. Ausschnitt des reziproken Gitters: $h = 0$ bis 17, $k = 0$ bis 13, $l = -8$ bis 8. Anzahl der gemessenen Intensitäten: 2178; Anzahl der unabhängigen Reflexe: 1982; Anzahl der Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$: 1780. Linearer Absorptionskoeffizient: 1.29 mm^{-1} . Absorptionskorrektur: Ψ -Scan. Verhältnis von F /Parametern: 15.35, $R = 0.032$, $R_w = 0.032$, $w = 1/\sigma^2(F)$. Ortsparameter und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten enthält Tab. 1.

C) Monomerisierung der Kupfer(II)-2D-Koordinationspolymere **6**. — Allgemeine Arbeitsweise: Eine Suspension von 1.00 mmol Kupfer(II)-Koordinationspolymer **4** in 5 ml (62.0 mmol) Pyridin wird unter Rühren 10 min zum Rückfluß erhitzt (klare grüne Lösung). Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen, rührt weitere 30 min, saugt das spektroskopisch reine Produkt mit einer P4-Fritte ab und wäscht mit Diethylether nach.

Bis[2-cyan-1-methoxy-2-(3,4-dihydro-2H-pyrrol-5-yl)ethen-1-olato- O, N'](pyridin- N)kupfer(II) (**6a**): Ansatz: 0.39 g (2.00 mmol) **4a**; Ausb. 0.39 g (82%) grüne Mikrokristalle, nicht unzersetzt schmelzbar. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2190 \text{ cm}^{-1}$ (CN), 1600 (C=N), 1525 (C=C). — UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 412 nm (2.51), 281 (4.43), 230 (4.50). — EI-MS (70 eV): m/z (%) = 79 (100) [Py^+] und m/z -Werte von **4a**^[20].



Bis[2-cyan-1-ethoxy-2-(3,4-dihydro-2H-pyrrol-5-yl)ethen-1-olato- O, N'](pyridin- N)kupfer(II) (**6b**): Ansatz: 0.42 g (2.00 mmol) **4b**; Ausb. 0.42 g (84%) grüne Mikrokristalle, nicht unzersetzt schmelzbar. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2180 \text{ cm}^{-1}$ (CN), 1595 (C=N), 1510 (C=C). — UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 411 nm (2.72), 282 (4.46), 232 (4.52). — EI-MS (70 eV): m/z (%) = 79 (100) [Py^+] und m/z -Werte von **4b**^[20].



Kristallstrukturanalyse^[19] von **6a**: Grüne Parallelepiped aus Pyridin/Diethylether. Einkristall mit $0.35 \times 0.35 \times 0.25$ mm. Sum-

menformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{CuN}_5\text{O}_4$; Molmasse: 472.99. $a = 1285.1(1)$, $b = 1518.7(2)$, $c = 1188.9(1)$ pm; $\beta = 113.41(1)^\circ$; $V = 2129.5(4) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 4$; $d(\text{ber.}) = 1.475 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$. Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: $C2/c$. Diffraktometer: Siemens R3m/V. Strahlung: Mo- K_{α} , $\lambda = 71.073$ pm; Programmsystem: Siemens SHELXTL PLUS (Micro VAXII); Monochromator: Graphit. — Meßmethode: Wyckoff-Scan; Meßbereich: $1.75^\circ \leq \Theta \leq 27.5^\circ$. Ausschnitt des reziproken Gitters: $h = 0$ bis 16, $k = 0$ bis 19, $l = -15$ bis 14. Anzahl der gemessenen Intensitäten: 2643; Anzahl der unabhängigen Reflexe: 2450; Anzahl der Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$: 2178. Linearer Absorptionskoeffizient: 1.08 mm^{-1} . Absorptionskorrektur: Ψ -Scan. Verhältnis von F /Parametern: 15.23, $R = 0.033$, $R_w = 0.032$, $w = 1/\sigma^2(F)$. Ortsparameter und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten enthält Tab. 2.

- [1] II. Mitteilung: R. W. Saalfrank, O. Struck, K. Nunn, C.-J. Lurz, R. Harbig, K. Peters, H. G. von Schnering, E. Bill, A. X. Trautwein, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2331–2335.
- [2] R. H. Petty, B. R. Welch, L. J. Wilson, L. A. Bottomley, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 611–620.
- [3] D. B. Brown, J. W. Hall, H. M. Helis, E. G. Walton, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2675–2680.
- [4] M. Julve, G. De Munno, G. Bruno, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3160–3165.
- [5] D. W. Phelps, D. B. Losee, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3147–3152.
- [6] J. Darriet, M. S. Haddad, E. N. Duesler, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2679–2682.
- [7] O. Guillou, R. L. Oushoorn, O. Kahn, K. Boubekeur, P. Batail, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 658–660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 626–628.
- [8] M. Hanack, A. Hirsch, H. Lehmann, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1499–1501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1467–1468.
- [9] F. Vögtle; *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1989**, S. 368 ff.
- [10] R. W. Saalfrank, C.-J. Lurz, K. Schobert, O. Struck, E. Bill, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1499–1501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1494–1496.
- [11] M. Sekizaki, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr., Cryst. Chem.* **1973**, *B29*, 327–331.
- [12] Y. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Löliger, R. Keese, K. Müller, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 301–306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 343–348.
- [13] Bildung des thermodynamisch stabilsten Produktes spezieller Struktur unter den richtigen Randbedingungen (Konzentration, Temperatur, Lösungsmittel) aus labilen, einkernigen Metallkomplexen und mehrzähligen Liganden^[14].
- [14] J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1121–1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1095–1097; L. A. Ibers, R. H. Holm, *Science* **1980**, *209*, 223–235; K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1179–1198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1153–1172; R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 878–880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 851–853; 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.
- [15] Wir danken B. Wiedel und F. Hampel, Institut für organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, für die Unterstützung bei der Erstellung der Kalottengraphik.
- [16] T. Clark, Programm TRAMP, Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.
- [17] R. W. Saalfrank, O. Struck, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] H. Fritschi, U. Leutenegger, K. Siegmann, A. Pfaltz, W. Keller, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1541–1552.
- [19] Weitere Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen von **4a** und **6a** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56720, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [20] Mit zunehmender Meßzeit polymerisieren **6a**, **b** zu **4a**, **b** durch Dekoordination des Pyridin-Liganden.

[396/92]