

Polyol-Metall-Komplexe. 49¹⁾

μ -Dulcitolato- $O^{2,3,4,5}$ -Komplexe mit Amin-Kupfer(II)- und -Nickel(II)-Metallfragmenten

Sven Herdin, Peter Klüfers*, Thomas Kunte und Holger Piotrowski

München, Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Januar 2004.

Inhaltsübersicht. Der zweikernige Ethylendiamin-kupfer(II)-Komplex des Tetraanions des achiralen Alditols Dulcitol (Galactitol) ist als erster kristallin erhaltener Kohlenhydrat-Metall-Komplex bemerkenswert (W. Traube, G. Glaubitt, V. Schenck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 2083–2093). Obwohl seit Jahrzehnten bekannt, blieb seine Struktur aufgrund eines Kristallaufbaus, der die Bildung von Zwillingsdomänen fördert, unbekannt. Kristallisation bei niedriger Temperatur ergab nun kristalline Proben von $[(en)_2Cu_2-$

$(Dulc2,3,4,5H_{-4})] \cdot 7 H_2O$ (**1**), die sowohl die Strukturanalyse als auch die Untersuchung der Zwillingsbildung erlaubten. Verwandte Komplexstrukturen liegen in $[(tren)_2Ni_2(Dulc2,3,4,5H_{-4})] \cdot 20 H_2O$ (**2**) und $[(Me_3tren)_2Ni_2(Dulc2,3,4,5H_{-4})] \cdot 16 H_2O$ (**3**) vor. **3** enthält mit einem $O \cdots O$ -Abstand von 2.422 Å die kürzeste Wasserstoffbrückenbindung, die bislang bei einem Polyolat-Akzeptor gefunden wurde.

Polyol Metal Complexes. 49¹⁾

μ -Dulcitolato- $O^{2,3,4,5}$ Complexes with $Cu^{II}(en)$ and $Ni^{II}(tren)$ Metal Fragments

Abstract. The dinuclear ethylenediamine-copper(II) complex of the tetra-anion of the achiral alditol dulcitol (galactitol) is remarkable, since it was the first crystalline carbohydrate–metal complex ever reported (W. Traube, G. Glaubitt, V. Schenck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 2083–2093). Although its existence is recognized for many decades, its structure remained unknown due to a kind of crystal packing that promotes twinning. Crystal growth at low temperatures now yielded crystalline specimens of $[(en)_2Cu_2-$

$(Dulc2,3,4,5H_{-4})] \cdot 7 H_2O$ (**1**) that have allowed us to unravel both the crystal structure and the twinning law. Closely related molecular structures are adopted by $[(tren)_2Ni_2(Dulc2,3,4,5H_{-4})] \cdot 20 H_2O$ (**2**) and $[(Me_3tren)_2Ni_2(Dulc2,3,4,5H_{-4})] \cdot 16 H_2O$ (**3**), the latter showing the shortest hydrogen bond towards a polyolate acceptor ever found ($O \cdots O$ distance: 2.422 Å).

Keywords: Copper; Nickel; Dulcitol; Growth twins

Einleitung

In den 20er und 30er Jahren des vergangenen Jahrhunderts zog die Untersuchung wässrig-alkalischer Lösungen aus Kupfer(II)-hydroxid, Ammoniak oder einem Amin sowie einer Polyhydroxy-Verbindung wie Glycerin, einem Zuckeralkohol, einer on- oder einer ar-Säure großes Interesse auf sich. Damals hatte der Kupferseideprozess – die Regeneration von Cellulose über die Lösung in Schweizers Reagenz (Kupferhydroxid in wässrigem Ammoniak) – große technische Bedeutung für die Herstellung besonders feinfasriger „Kunstseide“, und man erhoffte sich von der Aufklärung der chemischen Grundlagen eine bessere Beherrschbarkeit des Prozesses. Ein besonderer Antrieb ergab sich jedoch aus

der kontrovers geführten Diskussion um den molekularen Aufbau der Cellulose im besonderen und der Polymere im allgemeinen. Als *Wilhelm Traube* im Jahr 1930 über die nach unserer Kenntnis erste kristallin erhaltene Verbindung dieses Typs berichtete – den „Cupri-en-cupri-dulcitol“ –, galt der Hexaol Dulcitol noch als eine der Cellulose nicht nur in ihren funktionellen Gruppen, sondern auch im molekularen Aufbau nahestehende Verbindung [1]. Erst später wurde die Vorstellung *Staudinger's* allgemein akzeptiert, dass das Polysaccharid aus kovalent miteinander verbundenen Monomer-Einheiten besteht und nicht aus einer losen Zusammenlagerung von Anhydroglucose-Einheiten, die zum Beispiel ähnlich wie Levoglucosan (1,6-Anhydro- β -D-glucose) hätten aufgebaut sein können.

Die Präparation einer kristallinen und augenscheinlich homogenen Verbindung war auch damals von Bedeutung, da die Zuweisung einer Formel auf der Elementaranalyse beruhte, deren Zuverlässigkeit das Vorliegen eines Reinstoffes voraussetzte. Nach *Traube* werden blaue Kristalle erhalten, wenn Kupferhydroxid, Ethylendiamin und Dulcitol im Molverhältnis 2:2:1 in wässriger Lösung umgesetzt werden. Aus der Analyse wurde die Formel $[Cu(en)_2][Cu(DulcH_{-4})]$

* Prof. Dr. P. Klüfers

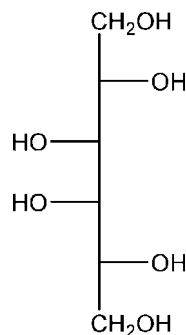
Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München,

Butenandtstraße 5-13, D-81377 München, Deutschland

Fax: Int + 49-(0)89/2180-77407

E-mail: kluef@cup.uni-muenchen.de

¹⁾ Teil 48: P. Klüfers, F. Kopp, M. Vogt, *Chem. Eur. J.*, im Druck.



Schema 1 Fischer-Projektion von Dulcitol (Galactitol), dem *meso*-konfigurierten Reduktionsprodukt der D- oder L-Galactose.

· 8 H₂O abgeleitet (Dulc = Dulcitol, siehe Schema 1). Die Formulierung als Kupfer-cuprat anstelle eines [(en)₂Cu₂(DulcH₋₄)] spiegelt einen Streit mit Hess wider, der sich Jahre zuvor entzündet hatte [2, 3]. Die Kristallform der neuen Verbindung wurde von Traube mit „wetzsteinförmig“ angegeben, als einzige physikalische Kennzahl wurde der Schmelzpunkt mit 116 °C (Zers.) bestimmt (die seinerzeit außerdem mögliche und übliche Bestimmung der bei Kohlenhydrat-Metall-Komplexen großen spezifischen Drehwerte der Lösungen musste entfallen, da Dulcitol eine *meso*-Verbindung ist).

Ergebnisse und Diskussion

Der Cu^{II}(en)-Komplex

Am Beginn unserer Arbeiten über Polyol-Metall-Komplexe hatten wir versucht, Traube's Vorschrift nachzuarbeiten und die Struktur der Verbindung zu bestimmen. Es gelang die Synthese von Agglomeraten, aus denen sich dreieckige Kristallplatten von bis zu 0.1 mm Dicke und 0.5 mm Kantenlänge gewinnen ließen. Neben der Kristallbeschreibung stimmte der Schmelzpunkt mit Traube's Wert überein. Die Strukturbestimmung an den stark gestörten Kristallen gelang allerdings ebenso wenig wie die Zucht weniger gestörter Kristalle, obwohl hierfür viel Mühe aufgewendet wurde, da es keine weiteren Berichte über kristalline Komplexe dieses Typs gab. Bei schonenderen Versuchsbedingungen, die kürzlich für Kupferkomplexe reduzierender Zucker ausgearbeitet worden waren [4], gelang jetzt jedoch die Herstellung kleiner „Wetzsteine“, deren Spitzen scharfe Röntgenreflexe ergaben. Die Strukturbestimmung zeigt in beispielhafter Weise, aufgrund welcher strukturellen Gegebenheiten bei einer Molekülverbindung Wachstums-Viellinge entstehen können.

Die Spitzen dunkelblauer Kristalle von [(en)₂Cu₂(Dulc_{2,3,4,5H₋₄)] · 7 H₂O (**1**) ergeben das Beugungsbild eines partiell pseudomeroedrischen Zwillings. Die Metrik der monoklinen Elementarzelle führt zur Überlagerung aller Reflexe mit geradem Index *l*. Zur Strukturanalyse wurden nur die nicht überlagerten Reflexe mit ungeradem Index *l* herangezogen, die aufgrund der zufriedenstellenden}

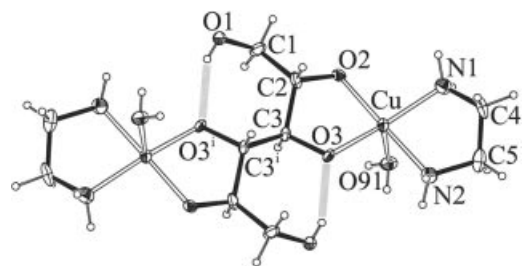


Abbildung 1 ORTEP-Darstellung (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 60 %) des C_s-symmetrischen Dulcitolato(4-) Komplexes in **1**. Abstände/Å und Winkel/°: von Cu zu: O2 1.933(4), O3 1.926(3), N1 2.025(4), N2 2.024(6), O91 2.411(4); O3-Cu-O2 86.0(1), N1-Cu-N2 84.1(2); zur Winkelspannung im O1-C1-C2C3-C3'-O3'-Bogen: O1-C1-C2 113.7(4), C1-C2-C3 117.4(4), C3'-C3-C2 115.4(5), C3-C3'-O3' 110.4(5); O2-C2-C3-O3: 50.2(5); intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung O1-H1...O3': O1-H1 0.70(5), H1...O3' 1.88(5), O1...O3' 2.526(5), O1-H1-O3' 153(6). Symmetrieschlüssel: ⁱ 3/2 - x, 1/2 - y, 2 - z.

Kristallgüte in hinreichender Zahl vorhanden waren. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur des zweikernigen Dulcitol-Komplexes [(H₂O)₂(en)₂Cu₂(Dulc_{2,3,4,5H₋₄)]. Zwei der sieben Wassermoleküle sind im Sinne einer 4+1-Koordination in größerer Entfernung an Kupfer(II)-Zentralatome gebunden als die übrigen Liganden. Dulcitol erweist sich trotz seiner Polyfunktionalität als berechenbarer Ligand: Dieselbe durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen festgelegte S-förmige Gestalt liegt auch im linearen Koordinationspolymer vor [5], aus dessen Kette **1** ein durch Ethylendiamin herausgeschnittener Baustein ist. Die Bindung eines fünften Liganden steht im Einklang mit verwandten heteroleptischen Kupfer(II)-Komplexen, während Bis(polyolato)cuprate(II) in aller Regel quadratisch-planar koordiniert vorliegen [4].}

Die untere Hälfte von Abbildung 2 zeigt die Projektion der Elementarzelle entlang [010]. Die Wassermoleküle sind zu einem Verband arrangiert, in dem Wasserstoffbrückenbindungen unendliche und cyclische kooperative Motive aufbauen. Entlang der Plättchennormale [100] fällt eine Besonderheit auf: Die Blöcke von Komplexmolekülen haben bei *x* = 0 und *x* = 1/2 keinen nennenswerten Kontakt. In diesen Regionen stehen sich Ethylengruppen der en-Liganden gegenüber, wobei die H-H-Abstände so groß sind, dass es nicht zu einem wirksamen van-der-Waals-Kontakt kommt. Der Kristallverbund wird daher in diesen Ebenen ausschließlich durch Wassermoleküle vermittelt, deren O-Atome in üblicher Weise tetraedrisch von den O-Atomen benachbarter Wassermoleküle umgeben sind. Man stelle sich nun vor, dass die Wachstumsfront des Kristalls von unten nach oben voranschreitet. Der Einbau der Wassermoleküle bei *x* = 1/2, 1, ... verankert eine H-Brücken-Donor- und eine Akzeptorfunktion nach unten im Kristall, also ein H-Atom und ein freies O-Elektronenpaar. Das verbleibende H-Atom wird nach oben in die Lösung weisen – entweder entsprechend der Raumgruppensymmetrie durch eine zweizählige Achse entlang [010] mit dem unteren H-

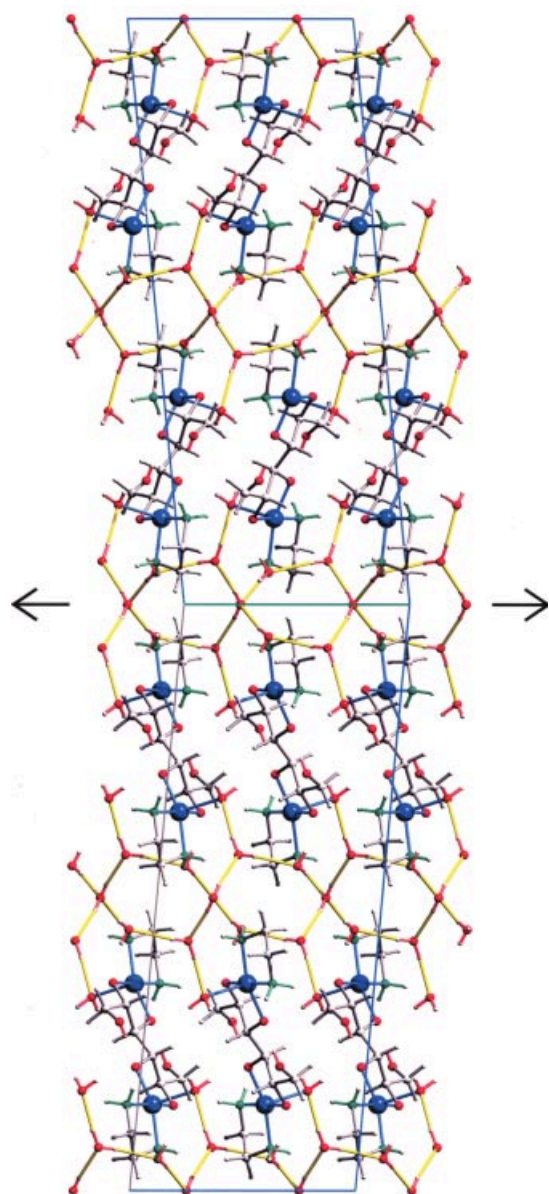
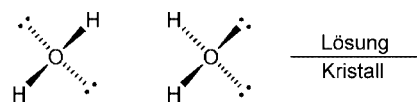


Abbildung 2 Untere Hälfte: SCHAKAL-Darstellung der Elementarzelle von **1**. Projektion entlang $[0\bar{1}0]$, horizontal: c-Achse, vertikal: a-Achse. H-Brückenbindungen sind nur zwischen Wassermolekülen gezeichnet, alle übrigen wurden weggelassen. Die obere Hälfte entsteht als Achsverzwilligung nach $[001]$; die erzeugende zweizählige Achse ist eingezeichnet ($y = 1/2$; die y -Werte der verknüpfenden Wasser-O-Atome weichen nur um $\Delta y \approx 0.04 = 0.36 \text{ \AA}$ von der C_2 -Achse ab).

Atom verbunden (Schema 2, links), oder in der zweiten Position, welche die Umgebung des O-Atoms zum Tetraeder ergänzt. Bei dieser zweiten Orientierung geht das obere H-Atom durch eine 180° -Drehung um $[001]$ aus dem unteren hervor (Schema 2, rechts). Eine entlang $[001]$ verlaufende zweizählige Achse gehört jedoch nicht zum monoklinen Kristallsystem – es kommt zur Zwillingsbildung (Abbildung 2, die obere Hälfte ist durch 180° -Drehung aus der unteren erzeugt). Die Abstände zwischen den Komplexmo-



Schema 2 1. Die beiden annähernd gleichwertigen Möglichkeiten, die bei $x = 0, 1/2, 1, \dots$ liegenden Wassermoleküle in den Kristallverband einzubauen (Orientierung wie in Abbildung 2). Werden die nach unten weisenden Wasserstoffbrückenbindungsdonor- und -akzeptor-Funktion als im Kristall fixiert betrachtet, so ist die linke Anordnung beim weiteren Wachstum nach oben mit der Raumgruppensymmetrie verträglich, während die rechte zur Zwillingsbildung führt.

lekülen diesseits und jenseits der Zwillingsenebene (100) sind fast genauso gross wie in der entsprechenden Ebene der regulären Struktur – bei beiden Ebenentypen tritt kein van-der-Waals-Kontakt zwischen den Komplexmolekülen auf.

Der $Ni^{II}(\text{tren})$ -Komplex

Die ohnehin schon kurze intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung in **1** lässt sich durch Erhöhung der Stärke des Akzeptors noch weiter verkürzen. Hierzu wurde das $Cu^{II}(\text{en})$ -Fragment durch den weniger Lewis-aciden Komplexrest $Ni^{II}(\text{tren})$ ($\text{tren} = \text{Tri}(2\text{-aminoethyl})\text{-amin}$) ersetzt. Die ungewöhnlich wasserreiche Verbindung $[(\text{tren})_2\text{Ni}_2(\text{Dulc}_{2,3,4,5}\text{H}_{-4})] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**) wird aus Lösungen von Dulcit im Celluloselösungsmittel „Ni-tren“ [6], einer wässrigen Lösung von $[(\text{tren})\text{Ni}(\text{OH})_2]$, in Form blauer Kristalle erhalten. Die Strukturbestimmung (Abbildung 3) zeigt für die Molekülstruktur das gleiche Bauprinzip wie bei **1**. Im Einklang mit der höheren Koordinationszahl des Nickels im Vergleich zu Kupfer sind die Metall-Sauerstoff-Abstände bei **2** merklich größer als bei **1**. Die geringere Lewis-Acidität des NiN_4 - im Vergleich zum CuN_2 -Fragment sollte aus **2-O3** den stärkeren Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptor machen. In beiden Strukturen tritt ein weiteres Wassermolekül als H-Brücken-Donor gegenüber O3 auf. Der Abstand der O-Atome ist fast derselbe (**1**: $2.707(6)$, **2**: $2.718(2) \text{ \AA}$) – man beachte, dass der tren-Ligand die Annäherung von Wasser stärker behindert als der kleinere en-Ligand –, so dass sich die vermutete Stärkung der Akzeptorfähigkeit von O3 nur in der intramolekularen H-Brücke äußern kann. Bei **2** liegt der O...O-Abstand in der Tat mit $2.454(2) \text{ \AA}$ bei dem kleinsten bisher gefundenen Wert für eine H-Brücke in einem Polyolato-Komplex. Man beachte, dass die Winkelspannung im C_6 -Gerüst des Dulcit-Liganden bei **2** größer als bei **1** ist. So vergrößern sich die weit über dem Tetraederwinkel liegenden endocyclischen Winkel an C1, C2 und C3 von **1** zu **2** noch weiter (Legende zu den Abbildungen 1 und 3).

Die Kristallstruktur von **2** ist für einen Polyolato-Metall-Komplex recht ungewöhnlich. Die Regel in dieser Verbindungsklasse ist der Einbau von Wassermolekülen in einer Menge, welche die Koordination der Alkoxo-Funktionen mit Wasserstoffbrückenbindungs-Donoren sicherstellt. Im Kristall liegen dann üblicherweise hydrophile und hydro-

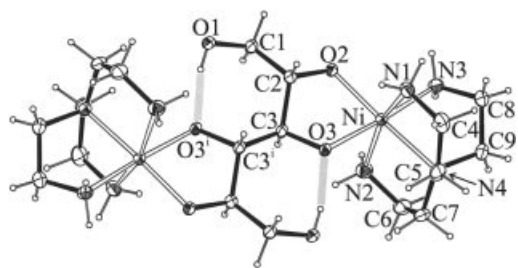


Abbildung 3 ORTEP-Darstellung (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 40 %) des C_s -symmetrischen Dulcitolato(4-) Komplexes in **2**. Abstände/Å und Winkel/°: von Ni zu: O2 2.015(1), O3 2.093(1), N3 2.101(2), N4 2.114(2), N2 2.155(2), N1 2.165(2); O2-Ni-O3 81.32(4); zur Winkelspannung im O1-C1-C2-C3-C3'-O3'-Bogen: O1-C1-C2 114.8(2), C1-C2-C3 118.6(1), C3'-C3-C2 117.1(2), C3-C3'-O3' 110.3(2); O2-C2-C3-O3 55.3(2); intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung O1-H801...O3ⁱ: O1-H801 0.89(2), H801...O3ⁱ 1.58(3), O1...O3ⁱ 2.454(2), O1-H1-O3ⁱ 167(2). Symmetrieschlüssel: ⁱ $1/2-x, 1/2-y, 1-z$.

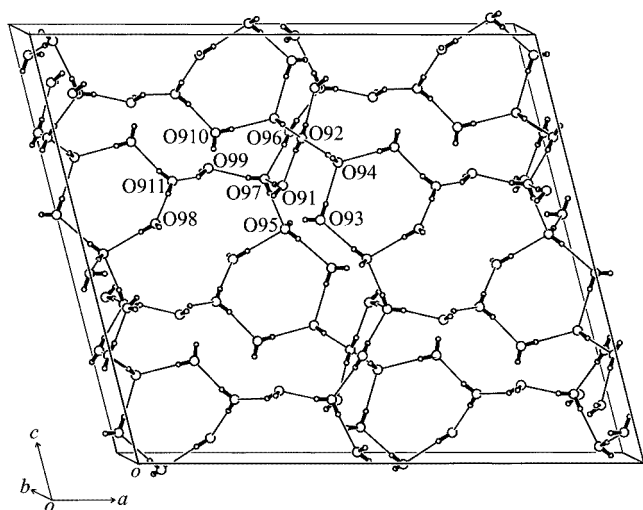


Abbildung 4 ORTEP-Darstellung des kohärenten 3D-Wassernetzwerks im 20-Hydrat **2**.

phobe Bauelemente separiert voneinander vor. **1** ist ein Beispiel für dieses Aufbauprinzip; der resultierende Wasseranteil ist typisch. Der Wassergehalt von **2** ist dagegen mit 38-Masse-% sehr hoch. Im Kristall bleibt die Separierung hydrophober Baublöcke aus, und die gestreckten Moleküle des Nickelkomplexes haben kaum van-der-Waals-Kontakt untereinander. Die Kristallstruktur wird stattdessen von einem dreidimensional kohärenten Wassernetzwerk aufgebaut, in dem die einzelnen Komplexmoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen verankert sind. Es entsteht der Eindruck einer geordnet erstarrten Lösung. Das Wassernetzwerk ist in Abbildung 4 dargestellt. Die untersuchten Kristalle von **2** waren von guter Qualität, so dass es gelang, die Wasserstofflagen mit großer Sicherheit zu bestimmen und ihre Einordnung in ein kooperatives System von Wasserstoffbrückenbindungen zu erkennen. Tabelle 1 gibt metrische Einzelheiten der Wasser-Teilstruktur wieder.

Tabelle 1 Wasserstoffbrückenbindungen der Wassermoleküle in **2** (Abstände in Å, Winkel in Grad). H-Lagen wurden mit *restraints* verfeinert (1 gemeinsamer O-H-Abstand, $\sigma = 0.01$; H-O-H = 105°, $\sigma = 0.02$). Standardabweichung D...A: 0.002 Å.

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O91	H911	O97	0.78	2.10	2.857	164
O91	H912	O1	0.78	2.02	2.750	156
O92	H921	O91 ⁱ	0.79	1.95	2.721	168
O93	H931	O94	0.78	2.01	2.789	176
O93	H932	O1	0.79	1.99	2.770	170
O94	H941	O96 ⁱⁱ	0.79	2.06	2.829	167
O94	H942	O92	0.78	1.94	2.720	176
O95	H951	O93	0.78	1.99	2.773	174
O95	H952	O93 ⁱⁱⁱ	0.79	2.09	2.868	169
O96	H961	O97	0.78	2.05	2.815	168
O97	H971	O95 ^{iv}	0.80	2.06	2.853	176
O97	H972	O99 ^{iv}	0.78	1.96	2.736	171
O98	H981	O95 ^v	0.79	2.08	2.861	178
O98	H982	O3	0.79	1.94	2.718	169
O99	H991	O2	0.79	1.89	2.682	173
O99	H992	O911	0.78	2.02	2.746	154
O910	H903	O94 ⁱ	0.78	2.07	2.842	170
O910	H904	O2	0.80	1.78	2.574	172
O911	H913	O910 ^{vi}	0.78	1.90	2.670	171
O911	H914	O98 ⁱⁱ	0.79	1.89	2.677	175

Symmetrieschlüssel: ⁱ $1-x, y, 3/2-z$; ⁱⁱ $x, 1-y, z$; ⁱⁱⁱ $1-x, -y, 1-z$; ^{iv} $x, 1+y, z$; ^v $1/2-x, 1/2-y, 1-z$; ^{vi} $1/2-x, y-1/2, 3/2-z$.

Der Ni^{II}(Me₃tren)-Komplex

Bei Versuchen, die Charakteristika von Polysaccharid-Lösungsmitteln zu verändern, experimentierten wir mit einem Analogon von Ni-tren, bei dem an Stelle des tren-Liganden dessen Tri(*N*-methyl)-Derivat eingesetzt wurde (Me₃tren). Nach Zusatz von Dulcit zu solchen Lösungen wurden Kristalle von [(Me₃tren)₂Ni₂(Dulc2,3,4,5H₄)] · 16 H₂O (**3**) erhalten, die den zu **2** analogen Zweikernkomplex enthalten (Abbildung 5). Während die Molekülstrukturen von **2** und **3** wenig Unterschiede zeigen, sind die Kristallstrukturen hinsichtlich der Einbettung der Moleküle in die jeweilige – auch bei **3** dreidimensional kohärente – Wasser-Teilstruktur verschieden. In **3** ist der seltene Fall realisiert, dass der starke Akzeptor O3 lediglich an *einer* Wasserstoffbrückenbindung teilnimmt und zwar an der intramolekularen Brücke. Wegen des Fehlens zusätzlicher Bindungen zu Wassermolekülen ist die auch in **2** schon sehr kurze H-Brückenbindung noch etwas weiter verkürzt und erreicht mit einem O...O-Abstand von nur noch 2.422 Å den bislang kleinsten Wert in einem Polyol-Metall-Komplex. Man beachte, dass die Winkelspannung im Dulcit-Rückgrat in **2** am höchsten ist, dass also keine Korrelation mit dem O...O-Abstand vorliegt.

Fazit

Die Zucht ungestörter Kristalle gelingt im Bereich der Kohlenhydrat-Metall-Komplexe nicht immer. Die erste als kristallin beschriebene Verbindung, Traube's „Cupri-en-cupridulcit“ (**1**) ist ein Beispiel für einen Zuckeralkohol-Komplex, dessen Kristalle meist Beugungsdiagramme ergeben, die eine Fernordnung nur in zwei Dimensionen anzeigen. Die jetzt vorliegende Strukturbestimmung an **1** zeigt als

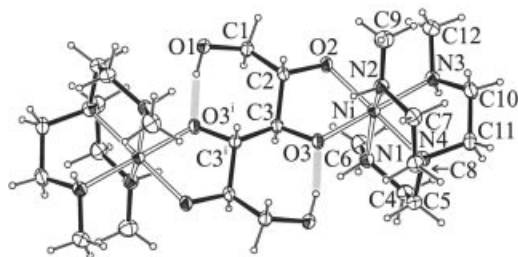


Abbildung 5 ORTEP-Darstellung (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50 %) des C_5 -symmetrischen Dulcitolato(4-) Komplexes in **3**. Abstände/Å und Winkel/°: von Ni zu: O2 2.018(1), O3 2.050(1), N3 2.110(2), N4 2.128(2), N1 2.162(2), N2 2.220(2); O2-Ni-O3 81.83(5); zur Winkelspannung im O1-C1-C2-C3-C3ⁱ-O3ⁱ-Bogen: O1-C1-C2 114.1(2), C1-C2-C3 116.5(1), C3ⁱ-C3-C2 116.1(2), C3-C3ⁱ-O3ⁱ 109.8(2); O2-C2-C3-O3 50.1(2); intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung O1-H811...O3ⁱ: O1-H801 0.83(3), H811...O3ⁱ 1.61(3), O1...O3ⁱ 2.422(2), O1-H1-O3ⁱ 169(3). Symmetrieschlüssel: i 2-x, -y, -z.

molekulare Ursache der Störung eine energetische Entartung zweier Möglichkeiten, an der Wachstumsfront der Kristalle Wassermoleküle einzubauen.

Polyole verfügen durch ihre zahlreichen Hydroxylgruppen über ebenso zahlreiche Metallbindungsstellen. Dulcitol ist ein Beispiel dafür, dass Polyfunktionalität aber nicht notwendigerweise Unberechenbarkeit bedeutet. Durch seine C_1 -Symmetrie und durch die Bedeutung intramolekularer H-Brücken wird Dulcitol zum nahezu planaren Bis(diolato)-Ligand, dessen vollständige Deprotonierung und Einbeziehung der terminalen Funktionen in die Metallkoordination mit den hier untersuchten Lewis-aciden Metall-Fragmenten nicht gelingt. Dulcitol („Galactit“) ist daher als Polyolato-Ligand seinem 1,6-oxidierten Analogen Galactarat [7] sehr ähnlich.

Experimentelles

1: Dulcitol (1.82 g, 1.00 mmol) wird mit Kupfer(II)-hydroxid (1.95 g, 2.00 mmol) in Wasser (5 mL) suspendiert. Nach Zugabe von Ethylendiamin (0.24 g, 4.00 mmol) bildet sich eine tiefblaue Lösung, die für 3 h bei 4 °C gerührt wird. Eindiffusion von Acetondämpfen führt innerhalb 1 Woche zur Bildung von Agglomeraten blauer Kristallplättchen. Man beachte, dass das jetzt gefundene Heptahydrat nicht schlechter zu den von Traube publizierten Analysewerten [1] passt als das von ihm formulierte Octahydrat.

2: Herstellung von Ni-tren: Nickel(II)-hydroxid wird aus einer wässrigen Lösung von Nickel(II)-nitrat-Hexahydrat mit Natriumhydroxid gefällt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nickel-hydroxid (9.27 g, 0.100 mol) wird in einer Lösung von Tri(2-aminoethyl)-amin (15.36 g, 15.70 mL, 0.105 mol) in Wasser (50 mL) suspendiert, anschließend wird für 5 h bei 50 °C unter Stickstoff gerührt. Es wird für 24 h bei Zimmertemperatur weitergerührt, anschließend wird von ungelöstem Hydroxid abfiltriert. Nach Bestimmung des Nickelgehaltes der Lösung (≈ 96 – 98 %), wird die gewünschte Konzentration mit Wasser eingestellt. Die erhaltenen Lösungen sind stark alkalisch und absorbieren Kohlendioxid beim Kontakt mit Luft; bei ca. 5 °C können sie längere Zeit gelagert werden. – Dulcitol (0.10 g, 0.55 mmol) wird in 1 M Ni-tren (1.9 mL, 1.9 mmol Ni) unter Stickstoff und Eiskühlung gerührt, anschließend wird bis

zur Bildung eines Sirups eingengt. Blaue Kristalle von **2** bildeten sich innerhalb 2 d im Exsiccator.

3: Zu einer Lösung von Nickelsulfat-Hexahydrat (0.13 g, 0.5 mmol) in Wasser (10 mL) wird Me_3tren (0.094 g, 0.5 mmol) getropft (Stickstoffatmosphäre). Anschließend wird Dulcitol (0.041 g, 0.23 mmol) zugegeben. Nach 10-minütigem Rühren wird 0.05 M Bariumhydroxid-Lösung (10 mL, 0.5 mmol) zugesetzt und weitere 10 min gerührt. Es wird vom ausgefallenen Bariumsulfat abfiltriert und das Filtrat auf ca. 1 mL eingengt. Bei weiterem Einengen über festem KOH werden innerhalb 2 Wochen blaue Kristalle von **3** erhalten.

Für die Röntgenstrukturanalyse wurde bei **1** und **3** ein Stoe-IPDS mit Feinokularröhre (MoK α -Strahlung, Aufnahmeleistung 2.75 kW), bei **2** ein Enraf-Nonius KappaCCD mit Drehanode (MoK α -Strahlung, Aufnahmeleistung 4.125 kW) verwendet. Weitere Einzelheiten: **1:** $C_{10}H_{40}Cu_2N_4O_{13}$, $M_r = 551.54$ g mol⁻¹, monokliner Achsenzwillung nach [001] ($0.17 \times 0.12 \times 0.02$ mm), $C2/c$, $a = 26.360(5)$, $b = 8.356(5)$, $c = 9.982(5)$ Å, $\beta = 95.333(5)$, $V = 2189.2(18)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 1.673$ g cm⁻³, $T = 200(2)$ K, $\mu(MoK\alpha) = 2.010$ mm⁻¹, numerische Absorptionskorrektur, θ -Bereich: 3.2–22.4°, 4301 überdeckungsfreie Refl. (nur ungerade l), 1020 unabhängig, 601 mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R_{int} = 0.078$, Mittelwert $\sigma(I)/I = 0.0861$, 158 Parameter, $R(F_{obs}) = 0.029$, $R_w(F^2) = 0.056$, $S = 0.788$, max./min. Restdichte: 0.210 / -0.211 e Å⁻³, $shifterror_{max} = 0.001$. **2:** $C_{18}H_{86}N_8Ni_2O_{26}$, $M_r = 948.301$, monokliner Kristall ($0.40 \times 0.35 \times 0.25$ mm), $C2/c$, $a = 23.7574(3)$, $b = 9.65470(10)$, $c = 20.5750(2)$ Å, $\beta = 104.7904(8)$, $V = 4562.93(9)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 1.381$ g cm⁻³, $T = 200(2)$ K, $\mu(MoK\alpha) = 0.912$ mm⁻¹, numerische Absorptionskorrektur, θ -Bereich: 2.9–27.5°, 24174 Refl., 5185 unabhängig, 4190 mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R_{int} = 0.041$, Mittelwert $\sigma(I)/I = 0.038$, 310 Parameter, $R(F_{obs}) = 0.034$, $R_w(F^2) = 0.089$, $S = 1.035$, max./min. Restdichte: 0.552 / -0.420 e Å⁻³, $shifterror_{max} = 0.001$. **3:** $C_{24}H_{90}N_8Ni_2O_{22}$, $M_r = 960.399$ g mol⁻¹, monokliner Kristall ($0.14 \times 0.11 \times 0.09$ mm), $P2_1/n$, $a = 8.46880(10)$, $b = 11.01450(10)$, $c = 24.5325(3)$ Å, $\beta = 99.7046(6)$, $V = 2255.63(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 1.41406(3)$ g cm⁻³, $T = 200(2)$ K, $\mu(MoK\alpha) = 0.917$ mm⁻¹, numerische Absorptionskorrektur, θ -Bereich: 3.2–27.5°, 49751 Refl., 5145 unabhängig, 4157 mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R_{int} = 0.063$, Mittelwert $\sigma(I)/I = 0.042$, 306 Parameter, $R(F_{obs}) = 0.034$, $R_w(F^2) = 0.082$, $S = 1.057$, max./min. Restdichte: 0.603 / -0.707 e Å⁻³, $shifterror_{max} = 0.001$ [8].

Literatur

- [1] W. Traube, G. Glaubitt, V. Schenck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 2083–2093.
- [2] W. Traube, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, *55*, 268–274.
- [3] K. Hess, W. Weltzien, E. Messmer, *Liebigs Ann. Chemie* **1924**, *435*, 1–144.
- [4] P. Klüfers, T. Kunte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *6*, 1285–1289.
- [5] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1839–1841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1742–1744.
- [6] J. Burger, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Macromol. Symp.* **1995**, *99*, 113–126.
- [7] P. Klüfers, G. Kramer, H. Piotrowski, J. Senker, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 1446–1453.
- [8] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (UK) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-227972 (**1**), 227973 (**2**) und 227974 (**3**) angefordert werden.