

Darstellung und Selektive Komplexbildung von Bisorganylsulfiden auf [2.2.2]Paracyclophan-Basis

Christine Chartroux, Torsten Rambusch und Karsten Gloe*

Dresden, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität

Michael Horn und Fritz Vögtle

Bonn, Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität

Eingegangen am 16. September 1999

Herrn Prof. Dr. Egon Uhlig (Jena) zum 70. Geburtstag gewidmet

Synthesis and Selective Complexation of Bisorganyl Sulfides Based on the [2.2.2]Paracyclophane Skeleton

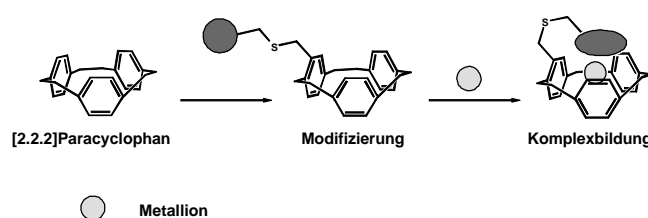
Keywords: Cyclophanes, Host-guest chemistry, Molecular modeling, Reagents, Silver

Abstract. The synthesis of a variety of novel functionalized bisorganyl sulfides **2–10** based on the [2.2.2]paracyclophane skeleton is described. The aim was to increase the endohedral silver(I) complexation of the unsubstituted [2.2.2]paracyclophane **1** by combining the cyclophane framework with a sulfur containing *pendant arm* bearing an additional π -donor. The complexation behaviour of the new ligands was stud-

ied by liquid–liquid extraction from aqueous into organic solution. The new ligands reveal a higher extraction with a decreased selectivity for silver(I) compared to **1** caused by preferential interactions with the sulfur donor atoms in the molecule. Molecular modeling calculations show the different coordination patterns for the 1:1-, 1:2- and 2:1-complexes (M:L) formed in the organic phase.

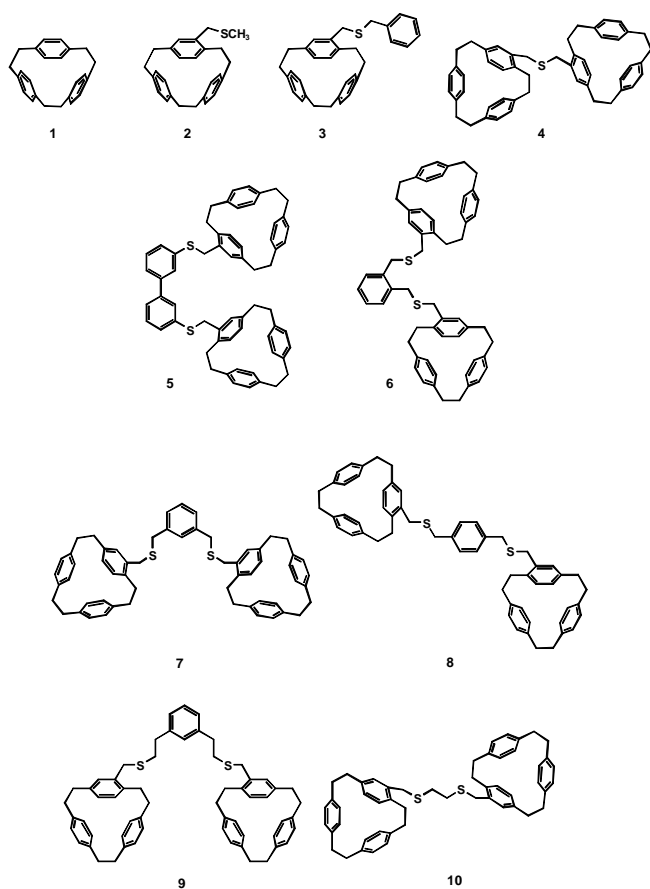
Das [2.2.2]Paracyclophan **1** ist lange bekannt und wurde wegen seiner besonderen chemischen Eigenschaften intensiv untersucht [1]. Neben den in jüngster Zeit publizierten exohedralen Komplexen des [2.2.2]Paracyclophans **1** [2] wurde auch gezeigt, daß im Hohlraum Ga^{I} , Ge^{II} oder Sn^{II} gebunden werden können [3]. Die π -elektronenreiche Kavität des [2.2.2]Paracyclophans **1** ist aber auch für eine endo-Koordination mit weichen Übergangsmetallkationen geeignet. Mit Ag^{I} konnte beispielweise eine Dreifachkoordination, allerdings nur η^2 über jeweils eine Kante der drei Areneinheiten, nachgewiesen werden [4]. Auch das bicyclische einfach verbürkte 5,12-Methano[2.2.2]paracyclophan sowie dessen Silber(I)-Komplex sind bekannt [5].

Daß Ag^{I} sowie einige andere Kationen die Tendenz zeigen, mit den weichen π -Systemen von Mehrfachbindungssystemen zu koordinieren, ist mehrfach beschrieben [6]. In früheren Arbeiten haben wir "konkave Kohlenwasserstoffe" [7] wie $\text{C}_{36}\text{H}_{36}$, $\text{C}_{54}\text{H}_{48}$, $\text{C}_{60}\text{H}_{52}$ und $\text{C}_{60}\text{H}_{60}$ hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Silberionen selektiv aus einer wäßrigen in eine organische Phase zu überführen, untersucht. Dabei erwies sich $\text{C}_{60}\text{H}_{60}$ als ausgesprochen selektiv. Durch Einführen von zusätzlichen Stickstoff-Donoratomen in derartige Käfigverbindungen konnten wir die Effektivität der Extraktion von Silberionen bei vergleichbarer Selektivität wesentlich erhöhen [8].



Schema 1 Erläuterung des *pendant arm*-Konzepts

Um die Bindungsfähigkeit des [2.2.2]Paracyclophans **1** gegenüber Silber(I) zu optimieren, haben wir dieses Gerüst, wie in Schema 1 dargestellt, mit einem *pendant arm* ausgestattet [9]. Für diesen Zweck wurde das Cyclophan-Gerüst über eine Thioetherfunktion mit einem weiteren Aren-Rest " π -funktionalisiert". Im Vergleich zum reinen [2.2.2]Paracyclophan **1** sollte die Wirt/Gast-Wechselwirkung durch das zusätzliche π -Donor-System begünstigt werden. So kann der Aren-Rest unter geeigneten sterischen Voraussetzungen als "Deckel" fungieren und über den Spacer, der dann als flexibles "Scharnier" wirkt, das Metallion im Cyclophan-Gerüst stabilisieren. Des Weiteren wurden Liganden mit zwei [2.2.2]Paracyclophan-Einheiten synthetisiert, die über einen Aren-Spacer miteinander verbunden sind. Im Idealfall könnte dann entweder Ag^{I} sandwichartig von beiden Seiten durch die Kohlenwasserstoff-Halbschalen

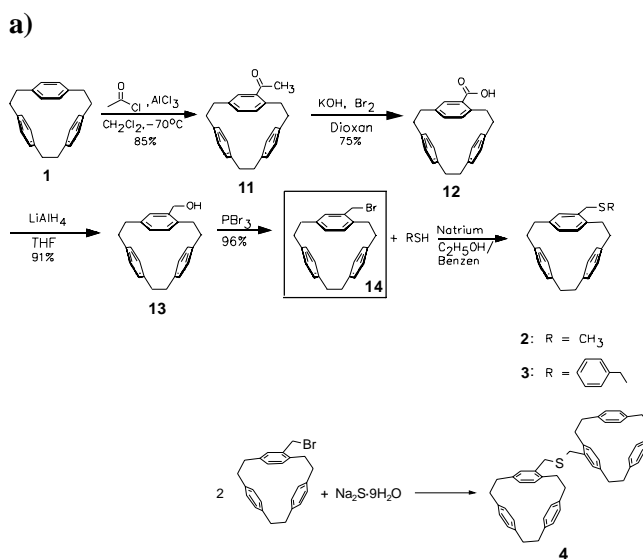


eingeschlossen werden, oder die Bildung von Zweikernkomplexen wird möglich. Die Einführung von Schwefel-Donoratomen in die Spacerfunktion sollte außerdem die Extrahierbarkeit für Silberionen erhöhen und zur Stabilisierung der gebildeten Silberkomplexe insgesamt beitragen.

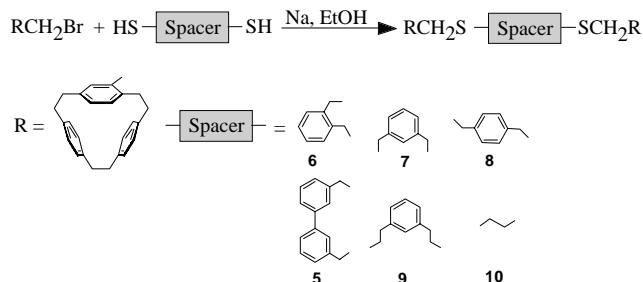
In der diskutierten Weise wurden durch unterschiedliche Funktionalisierung des [2.2.2]Paracyclophan-Gerüsts die Verbindungen **2–10** synthetisiert und ihre Extraktionseigenschaften im Zweiphasensystem Metallsalz–Pikrinsäure–H₂O/Ligand–Chloroform charakterisiert [10].

Synthese

Die Synthesewege für die Bisorganylsulfide **2–4** sind in Schema **2a**, für **5–10** in Schema **2b** zusammengefasst. Als Schlüsselbaustein zur Darstellung der mit einer schwefelhaltigen Seitenkette versehenen [2.2.2]Paracyclophan-Derivate **2–10** fungiert das 4-Brommethyl[2.2.2]paracyclophan (**14**), das in vier Stufen ausgehend vom [2.2.2]Paracyclophan (**1**) nach Hopf *et al.* zugänglich ist [1c]. Friedel–Crafts–Acylierung von **1** bei –70 °C ergibt 25-(4-[2.2.2]Paracyclophanyl)-ethanon (**11**) in 85% Ausbeute. Die anschließende Bromoform-Reaktion von **11** führt in 75%-iger Ausbeute zum 4-



b)



Schema 2 a) Darstellung der Bisorganylsulfide **2, 3** und **4**
 b) Synthese der Bis([2.2.2]paracyclophanyl)bissulfide **5–10**

Carboxy[2.2.2]paracyclophan (**12**), das mit Lithiumaluminiumhydrid in abs. THF zum 4-Hydroxymethyl[2.2.2]paracyclophan (**13**) reduziert wird (91% Ausbeute). Die weitere Umsetzung mit Phosphortribromid ergibt 4-Brommethyl[2.2.2]paracyclophan (**14**) mit 96% Ausbeute.

Komplexbildungseigenschaften der [2.2.2]Paracyclophan-Liganden

Das Extraktionsvermögen der [2.2.2]Paracyclophan-Derivate gegenüber Silber(I) und anderen Metallionen wurde durch Extraktionsexperimente untersucht. Dazu wurden wässrige Metallsalz-Lösungen in Anwesenheit von Pikrinsäure mit einer den Liganden enthaltenden Chloroform-Phase geschüttelt. Die Bestimmung der Metallkonzentration in beiden Phasen erfolgte unter Einsatz der Radiotracer-Technik [12]. Das Extraktionsverhalten wird dabei quantitativ durch das Verteilungsverhältnis $D_M = c_{M(\text{org})}/c_{M(\text{w})}$ bzw. die prozentuale Extrahierbarkeit $E[\%] = D/(D+1) \times 100$ charakterisiert.

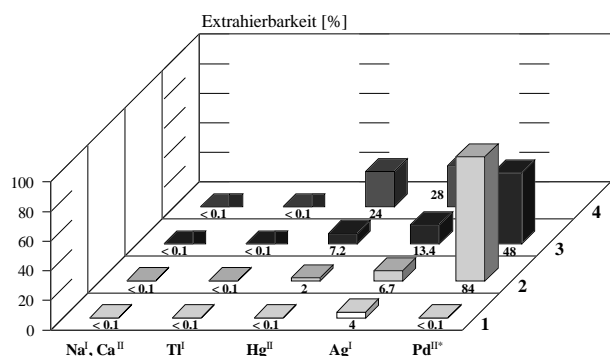


Abb. 1 Extraktion verschiedener Metallionen mit den Liganden **1–4** [$M(\text{NO}_3, \text{Cl})_n = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{HPic}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$; 30 min. Schüttelzeit; * 2 h Schüttelzeit für Pd(II); $[\text{Ligand}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ in CHCl_3

Die Extrahierbarkeiten der Liganden **1–4** für verschiedene Metallionen sind in Abb. 1 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß sowohl die Einführung eines Sulfid-schwefelatoms (**2**) als auch die gleichzeitige Einführung von Schwefel und einem zweiten Arensystem (**3, 4**) in einen Seitenarm des Paracyclophans **1** zu einer signifikanten Erhöhung der Extraktion von Ag^+ führen. Eine wesentliche Triebkraft dafür scheint dabei die zusätzliche weiche Schwefel-Donorstelle zu sein, denn analoge Strukturen mit Ethersauerstoff ($-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_6\text{H}_5$ anstelle von $-\text{SCH}_3$ bzw. $-\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) geben vergleichbare Extraktionsausbeuten wie die unsubstituierte Grundverbindung **1**. Ein ähnlicher Effekt wie mit Schwefel als Donorstelle im Seitenarm (**3**) konnte auch mit einer benzylaminsubstituierten Verbindung erzielt werden [10]. Allerdings geht die beobachtete Erhöhung der Extraktionsausbeuten für Ag^+ generell zu Lasten der Selektivität: Auch Hg^{2+} und Pd^{2+} werden zunehmend ex-

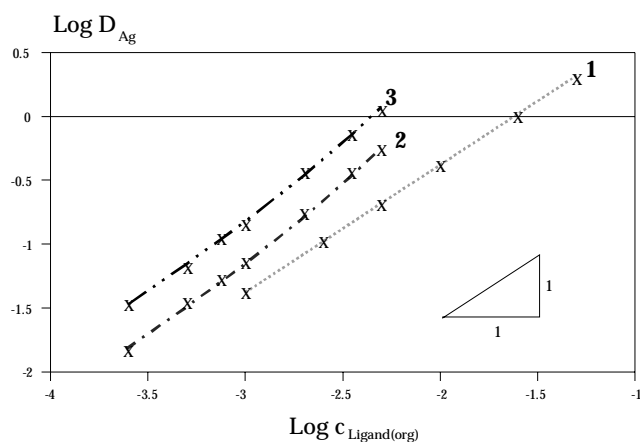


Abb. 2 Extraktion von Ag^+ mit den Liganden **1–3**: Abhängigkeit von der Ligandkonzentration [$\text{AgNO}_3 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{HPic}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{Ligand}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M} \dots 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ in CHCl_3

trahiert. Die Werte für Pd^{2+} liegen dabei deutlich über denen für Ag^+ . Erwartungsgemäß werden in allen Fällen harte Metallionen wie Alkali- oder Erdalkalitionen aber auch Tl^+ nicht extrahiert.

Untersuchungen zur Extraktion in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration ermöglichen Aussagen zur Stöchiometrie der gebildeten Metall-Ligand-Komplexe in der organischen Phase [13]. Für Ag^+ werden Ergebnisse entsprechender Untersuchungen in Abb. 2 gezeigt. Danach weist der Kurvenverlauf im $\text{Log } D_{\text{Ag}} - \text{Log } c_{\text{Ligand}}$ -Diagramm für **1** im gesamten Konzentrationsbereich sowie für **2** und **3** im Bereich von Ligandkonzentrationen $\leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ auf die Bildung von 1:1-Komplexen $[\text{Ag} \cdot \text{L}]^+$ hin. Bei höheren Ligandkonzentrationen werden offensichtlich zunehmend 1:2-Komplexe $[\text{Ag} \cdot \text{L}_2]^+$ in der organischen Phase gebildet. Wir gehen davon aus, daß das Silberion in den Bisorganylsulfiden **2** und **3** nicht wie beim reinen [2.2.2]Paracyclophan **1** im Inneren des Cyclophangerüsts eingeschlossen wird, sondern an das Brücken-Schwefelatom gebunden ist. Da Silber(I) eine lineare Anordnung mit der Koordinationszahl 2 bevorzugt, ist die Tendenz zur Bindung an ein weiteres Schwefelatom eines zweiten Ligandmoleküls relativ groß, und als Folge ergibt sich für den $[\text{Ag} \cdot \text{L}_2]^+$ -Komplex mit **2** die in Abb. 3 dargestellte Anordnung, die durch Molecular Modeling-Berechnungen auf DFT-Basis erhalten wurde. Die $\text{Ag} \cdots \text{S}$ -Abstände betragen nach dieser Rechnung 2,58 Å und liegen damit im Erwartungsbereich [14].

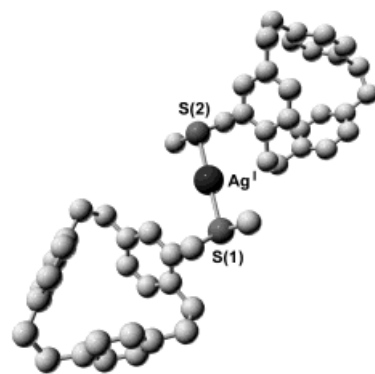


Abb. 3 Mit DFT (ADF 2.3) berechnete Struktur des Komplexes $[\text{Ag} \cdot \text{L}_2]^+$ mit Ligand **2**

Die Extraktionsergebnisse für die untersuchten Bis([2.2.2]paracyclophanyl)bissulfide sind in Abb. 4 zusammengefaßt. Alkali- und Erdalkalitionen sowie Tl^+ werden wiederum nicht extrahiert. Für Ag^+ und Hg^{2+} liegen die Extrahierbarkeiten mit **5–10** generell deutlich höher als mit **2–4**, was auf die Bedeutung des zweiten Schwefel-Donoratoms im Molekül für die Komplexbildung deutet. Im Falle von Pd^{2+} sind die Ergebnisse größenordnungsmäßig mit **2** und **3** vergleichbar. Interes-

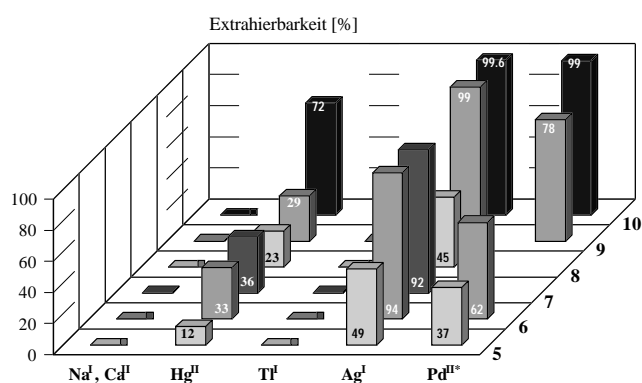


Abb. 4 Extraktion von Metallionen mit den Liganden **5–10** [$M(\text{NO}_3, \text{Cl})_n = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{HPic}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$; 30 min. Schüttelzeit; * 2 h Schüttelzeit für $\text{Pd}(\text{II})$; $[\text{Ligand}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ in CHCl_3

sant ist, daß Ag^{I} mit allen untersuchten Verbindungen besser als Hg^{II} und Pd^{II} extrahiert wird. Diese Tatsache weist auf mögliche strukturelle Unterschiede in den extrahierten Komplexen hin.

Die Reihenfolge steigender Extrahierbarkeit ergibt sich für Ag^{I} zu **5, 8 < 6, 7 < 9, 10**. In diesen Ergebnissen spiegeln sich anschaulich die strukturellen Besonderheiten der Liganden wider. Sind nämlich die beiden Schwefeldonorstellen durch den Spacer weitgehend getrennt, wie bei **5** und **8**, dann ist die Extraktionsausbeute im Vergleich zu den anderen Liganden geringer. Außerdem ist, wie Abb. 5 und Tab. 1 zeigen, die Bildung von 1:2-Komplexen $[\text{AgL}_2]^+$ gegenüber den entsprechenden 1:1-Komplexen $[\text{AgL}]^+$ hierbei bevorzugt.

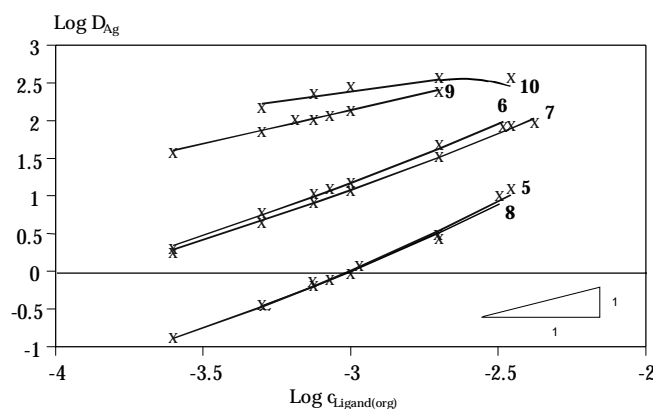


Abb. 5 Extraktion von Ag^{I} mit den Liganden **5–10**: Abhängigkeit von der Ligandkonzentration [$\text{AgNO}_3 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{HPic}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{Ligand}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M} \dots 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ in CHCl_3

Für **6** und **7** beobachtet man moderate Extraktionskonstanten sowohl für einen 1:1- als auch einen 1:2-Komplex (vgl. Tab. 1). Auch dieses Ergebnis unterstreicht wiederum die dominierende Stellung der Sulfid-Schwefelatome als Koordinationszentren. Die Pa-

Tab. 1 Berechnete Extraktionskonstanten für die AgI -Extraktion mit den Liganden **1–3** und **5–10** ^{a)}

Ligand	Extraktionskonstanten		
	$\log K_{\text{ex}2/1}$	$\log K_{\text{ex}1/1}$	$\log K_{\text{ex}1/2}$
1	–	3.6	–
2	–	3.8	6.1
3	–	4.1	6.4
5	–	4.6	7.9
6	–	6.1	8.8
7	–	6.0	8.6
8	–	4.6	7.9
9	14.37	7.1	–
10	15.50	–	–

^{a)} Extraktionsgleichgewichte: $\text{Ag}^+_{(\text{w})} + \text{Pic}^-_{(\text{w})} + s\text{L} \rightleftharpoons \text{AgL}_s\text{Pic}_{(\text{org})}$, $s = 1$ bzw. 2 für **1–7**; $2 \text{Ag}^+_{(\text{w})} + 2 \text{Pic}^-_{(\text{w})} + \text{L}_{(\text{org})} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{L}(\text{Pic})_{2(\text{org})}$ für **9, 10**; experimentelle Daten aus Abb. 4; Berechnung auf Grundlage eines modifizierten Marquardt-Verfahrens [13].

racyclophaneinheit spielt offensichtlich nur eine untergeordnete Rolle. Die Höhe der Extraktionsausbeuten sowie auch die Zusammensetzung der extrahierten Komplexe in der organischen Phase besitzen gewisse Parallelen zu Ergebnissen mit einfachen Bissulfiden [15].

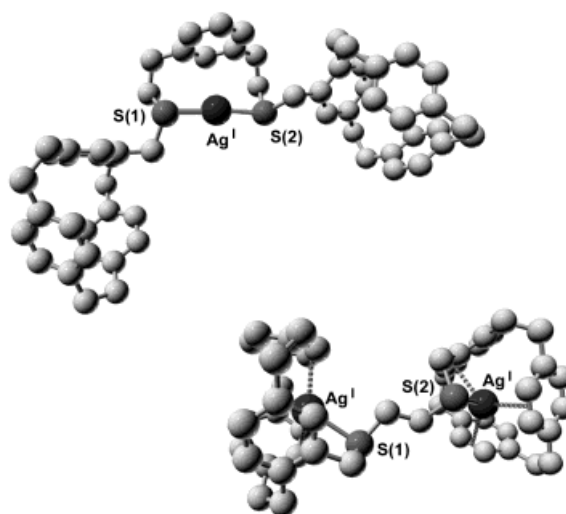


Abb. 6 Mit DFT (ADF 2.3) berechnete Strukturen des 1:1-Komplexes $[\text{Ag} \cdot \mathbf{9}]^+$ (oben) und des 2:1-Komplexes $[\text{Ag}_2 \cdot \mathbf{10}]^{2+}$ (unten)

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Ergebnissen zeigen die Liganden **9** und **10** einige Besonderheiten. So weisen die Untersuchungen zum Einfluß der Ligandkonzentration auf die Silberextraktion (vgl. Abb. 5 und Tab. 1) darauf hin, daß möglicherweise Zweikernkomplexe $[\text{Ag}_2\text{L}]^{2+}$ bei der Extraktion gebildet werden können. Im Falle von **9** besitzt allerdings auch der 1:1-Komplex $[\text{AgL}]^+$ eine hohe Extraktionskonstante (vgl. Tab. 1). Molecular Modeling-Rechnungen auf DFT-Basis zur Struktur des 1:1-Komplexes $[\text{Ag} \cdot \mathbf{9}]^+$ und des 2:1-Komplexes $[\text{Ag}_2 \cdot \mathbf{10}]^{2+}$ sind in Abb. 6 darge-

stellt. Es zeigt sich, daß Ag^{I} mit **9** nahezu linear durch beide Schwefel-Donorstellen im Molekül koordiniert werden kann. Die $\text{Ag}\cdots\text{S}$ -Abstände sind mit 2,46 und 2,47 Å relativ kurz, der Winkel $\text{S}-\text{Ag}-\text{S}$ liegt bei 168° . Eine zusätzliche Wechselwirkung zum aromatischen Spacer könnte eine weitere Stabilisierung des Systems bedingen, die Abstände $\text{Ag}\cdots\pi$ -Aren zu den drei nächsten C-Atomen liegen nämlich im Mittel bei 2,9 Å. Einen Hinweis auf die mögliche Beteiligung der Paracyclophaneinheiten an der Komplexbildung mit **10** liefert die Modellrechnung zum Zweikernkomplex $[\text{Ag}_2\text{-10}]^{2+}$. Als Minimumstruktur konnte eine Anordnung ermittelt werden, in der jedes Silberion durch ein Schwefel-Donoratom sowie einen Paracyclophanbaustein koordiniert wird. Die $\text{Ag}\cdots\text{S}$ -Abstände betragen 2,55 bzw. 2,56 Å, und das Ag^{I} befindet sich in einer vergleichbaren Anordnung (mittlerer $\text{Ag}\cdots\pi$ -Aren-Abstand in **3**- η^2 -Koordination 2,56 Å) wie im 1:1-Komplex von Ag^{I} mit [2.2.2]Paracyclophan [4].

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß durch Modifizierung des [2.2.2]Paracyclophan-Gerüsts das Koordinationmuster bei der Komplexbildung wesentlich beeinflusst werden kann. Da die $\text{Ag}\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkung allein nur schwach ist, wurde versucht, durch Schwefeldonatoren die Bindungseigenschaften des Grundsystems zu verbessern. Eine derartige Kombination führte aber in der Mehrzahl der betrachteten Fälle zu einer Dominanz des Schwefels und damit zu einem drastischen Selektivitätsverlust bezüglich der Silberextraktion. Keine Anhaltspunkte gab es für die Bildung von Sandwich-Komplexen des Ag^{I} durch zwei Paracyclophaneinheiten. Lediglich für Ligand **10** erscheint es möglich, das konzipierte Ziel einer konzertierten Aktion von Schwefel- und π -Aren-Donorfunktionen zur Bindung von Ag^{I} zu erreichen. Allerdings sind zur weiteren Aufklärung dieser Befunde ausführliche Strukturuntersuchungen bzw. vergleichende Molecular Modeling-Rechnungen notwendig.

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung bei der Durchführung der Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

NMR-Spektren wurden auf dem Gerät AM 400 (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100,6 MHz) der Firma Bruker, Analytische Meßtechnik GmbH, Karlsruhe aufgenommen. Massenspektren: MS-30 und MS-50 (Ionisierungsenergie 70 eV) der Firma A.E.I., Manchester, GB. MALDI-Spektren: MALDI-TofSpec-E der Firma Micromass, Manchester, GB (Matrix: 9-Nitroanthracen (9-NA) und 2,5-Dihydroxybenzoesäure (2,5-DHB)). GC-MS-Spektren: Gaschromatograph HP 5890 Serie und Massenspektrometer HP 5989A der Hewlett Packard Company, Palo Alto, USA.

Allgemeines Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger pendant arm-substituierter [2.2.2]Paracyclophane 2–4

Zu einer Lösung von 0,2 g (0,50 mmol) 4-Brommethyl-[2.2.2]paracyclophan (**14**) in 15 ml Benzol werden 0,345 g (0,50 mmol) Natriumthiomethylat in 15 ml Benzol getropft (Schema 2a). Die Reaktionslösung wird 1 h bei *RT* gerührt und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird dann mit 50 ml Wasser sowie 50 ml Dichlormethan versetzt. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird die wäßrige Phase mit Dichlormethan je dreimal gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verbleibt ein gelbliches Öl, das säulenchromatographisch an Kieselgel (63–100 μm) mit Dichlormethan/Cyclohexan 2:1 gereinigt wird. Ähnlich wird **3** synthetisiert: Zunächst werden 0,04 g (2,00 mmol) Natrium in 20 ml Ethanol gelöst und mit 0,123 g (1,00 mmol) Benzylthiol versetzt. Die farblose Lösung wird 15 min bei *RT* gerührt und zu einer Lösung von 0,6 g (1,00 mmol) 4-Brommethyl[2.2.2]paracyclophan (**14**) in 40 ml Benzol getropft. Die Reaktionslösung wird 1 h bei *RT* gerührt und 10 h unter Rückfluß erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog zu **2**. **4** wird wie folgt synthetisiert: Eine Lösung von 0,078 g (1,00 mmol) Natriumsulfid-Nonahydrat in 20 ml Wasser wird mit 0,3 g (0,74 mmol) 4-Brommethyl[2.2.2]paracyclophan (**14**) gelöst in 50 ml Ethanol, versetzt. Nach beendeter Zugabe wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Die farblose Reaktionslösung wird auf 150 ml Eiswasser gegeben, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der verbleibende Feststoff wird säulenchromatographisch an Kieselgel (63–100 μm) mit Dichlormethan/Cyclohexan (1:1) gereinigt.

4-(Methylthiomethyl)-[2.2.2]paracyclophan (**2**)

$R_f = 0,73$ (Dichlormethan/Cyclohexan $v/v = 2:1$); Ausb. 77%. (farbloses Öl). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 20°C): $\delta/\text{ppm} = 1,95$ (s, 3H, CH_3), 2,75–3,05 (m, 12H, CH_2), 3,60 (br, 2H, CH_2), 6,40 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7,87$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1,97$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{ar}-7}$), 6,57 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,87$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{ar}-8}$), 6,58–6,90 (m, 8H, CH_{ar}), 6,77 (d, $^4J(\text{H,H}) = 1,97$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{ar}-5}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 20°C): $\delta/\text{ppm} = 15,10$ (CH_3), 29,63 (CH_2), 32,75 (CH_2), 33,45 (CH_2), 33,62 (CH_2), 33,87 (CH_2), 35,98 (CH_2S), 127,85 (CH_{ar}), 128,43 (CH_{ar}), 129,53 (CH_{ar}), 129,89 (CH_{ar}), 134,87 (C_q), 136,51 (C_q), 136,61 (C_q), 136,63 (C_q), 136,67 (C_q). – GCMS, $R_t = 13,28$ min, m/z (%) = 372 (13%) [M^+], 357 (11%) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 324 (100%) [$\text{M}^+ - \text{SCH}_3$], $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{S}$: (372,57).

4-(Methylthiobenzyl)[2.2.2]paracyclophan (**3**)

$R_f = 0,74$ (Dichlormethan/Cyclohexan $v/v = 2:1$); Ausb. 54%. (farbloses Öl). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 20°C): $\delta/\text{ppm} = 2,65$ –3,20 (m, 12H, CH_2), 3,52 (br, 2H, CH_2S), 3,65 (s, 2H, CH_2S), 6,40 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7,87$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1,97$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{ar}-7}$), 6,53 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,87$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{ar}-8}$), 6,56–6,73 (m, 8H, CH_{ar}), 6,74 (d, $^4J(\text{H,H}) = 1,97$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{ar}-5}$), 7,25–7,38 (m, 5H, CH_{ar}). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 20°C): $\delta/\text{ppm} = 30,05$ ($\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 32,82 (CH_2), 33,41 (CH_2), 33,50 (CH_2), 33,59 (CH_2), 33,66 (CH_2), 33,74 (CH_2), 36,25 (CH_2S), 127,01 (CH_{ar}), 127,08 (CH_{ar}), 127,73 (C_{ar}), 128,41 (CH_{ar}), 128,51 (CH_{ar}), 128,57 (CH_{ar}), 129,02 (CH_{ar}), 129,14 (CH_{ar}), 129,75 (CH_{ar}), 129,83 (CH_{ar}), 134,40 (C_q), 134,91 (C_q), 136,55 (C_q), 136,63 (C_q), 136,70 (C_q), 138,48 (C_q). – MS, m/z (%) = 448,2

(6%) [M]⁺, 357,2 (8%) [M⁺-C₇H₇], 324,2 (60%) [M⁺-C₇H₇S], 91,0 (100%) [(M⁺-C₂₄H₂₅CH₂S), C₃₂H₃₂S: (448,67).

Bis(4,4'-[2.2.2]paracyclophanyl)methyl)sulfid (4)

*R*_f = 0,61 (Dichlormethan/Cyclohexan v/v = 1:1); Ausb. 33%. (farbloser Feststoff). – ¹H-NMR (CDCl₃, 20 °C): δ/ppm = 2,70–3,20 (m, 24H, CH₂), 3,55 (br, 4H, CH₂S), 6,43 ('dd', ³J(H,H) = 7,88 Hz, 2H, CH_{ar-7/7'}), 6,55 (d, ³J(H,H) = 7,88 Hz, 2H, CH_{ar-8/8'}), 6,58–6,78 (m, 16H, CH_{ar}), 6,82 ('d', 2H, CH_{ar}). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 20 °C): δ/ppm = 30,28 (CH₂S), 32,96 (CH₂), 33,39 (CH₂), 33,53 (CH₂), 33,58 (CH₂), 33,62 (CH₂), 34,32 (CH₂), 127,66 (CH_{ar}), 128,37 (CH_{ar}), 129,86 (CH_{ar}), 128,41 (CH_{ar}), 128,51 (CH_{ar}), 128,57 (CH_{ar}), 134,75 (CH_{ar}), 134,94 (CH_{ar}), 136,57 (C_q), 136,58 (C_q), 136,65 (C_q), 136,67 (C_q), 136,69 (C_q). – MALDI-TOF-MS: *m/z* (%) = 705,4 [M+Na]⁺, 721,3 [M+K]⁺, C₅₀H₅₀S: (683,01).

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Bis([2.2.2]paracyclophanyl)bissulfide mit zwei [2.2.2]Paracyclophan-Einheiten 5–10

0,016 g (0,7 mmol) Natrium werden in 10 ml Ethanol gelöst und mit 0,127 mol *n,n'*-Bis(thioalkyl)benzol versetzt. Die Lösung wird 15 min bei RT gerührt und zu einer Lösung von 0,2 g (0,50 mmol) 4-Brommethyl[2.2.2]paracyclophan (**14**) in 40 ml Benzol getropft. Die Reaktionslösung wird 1 h bei RT gerührt und 9 h unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte leicht gelbliche Lösung wird mit 50 ml Wasser sowie 50 ml Dichlormethan versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Dichlormethan je dreimal gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel, wird im Vakuum entfernt. Es verbleibt ein gelbliches Öl, das säulenchromatographisch an Kieselgel (63–100 µm) mit Dichlormethan/Cyclohexan 2:1 gereinigt wurde.

Bis(4,4'-[2.2.2]paracyclophanyl)methyl)-3,3'-bis(thiomethyl)-biphenyl (5)

*R*_f = 0,67 (Dichlormethan/Cyclohexan v/v 2:1); Ausb. 37%. (farbloser Öl). – ¹H-NMR (CDCl₃, 20 °C): δ/ppm = 2,75–3,20 (m, 24H, CH₂), 3,55 (br, 4H, BiphenCH₂S), 3,70 (s, 4H, CH₂S), 6,39 (dd, ³J(H,H) = 7,88 Hz, ⁴J(H,H) = 1,97 Hz, 2H, CH_{ar-7/7'}), 6,53 (d, ³J(H,H) = 7,88 Hz, 2H, CH_{ar-8/8'}), 6,56–6,74 (m, 16H, CH_{ar}), 6,76 (d, ⁴J(H,H) = 1,97 Hz, 2H, CH_{ar-5/5'}), 7,35 (dt, ³J(H,H) = 7,63 Hz, ⁴J(H,H) = 1,72 Hz, 2H, BiphenCH_{ar}), 7,44 (t, ³J(H,H) = 7,63 Hz, 2H, BiphenCH_{ar}), 7,54 (dt, ³J(H,H) = 7,63 Hz, ⁴J(H,H) = 1,72 Hz, 2H, BiphenCH_{ar}), 7,61 (t, ⁴J(H,H) = 1,72 Hz, 2H, BiphenCH_{ar}). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 20 °C): δ/ppm = 30,11 (BiphenCH₂S), 32,84 (CH₂), 33,40 (CH₂), 33,49 (CH₂), 33,60 (CH₂), 33,63 (CH₂), 33,85 (CH₂), 36,39 (CH₂S), 125,88 (CH_{ar}), 127,78 (CH_{ar}), 127,87 (CH_{ar}), 128,10 (CH_{ar}), 128,41 (CH_{ar}), 128,95 (CH_{ar}), 129,79 (CH_{ar}), 129,86 (CH_{ar}), 134,35 (CH_{ar}), 134,94 (CH_{ar}), 136,53 (C_q), 136,63 (C_q), 136,71 (C_q), 139,05 (C_q), 141,28 (C_q, Biphen). – MALDI-TOF-MS: *m/z* (%) = 917,80 (76%) [M+Na]⁺, 933,80 (100%) [M+K]⁺; C₆₄H₆₂S₂: (895,32).

Bis(4,4'-[2.2.2]paracyclophanyl)methyl)-1,2-bis(thiomethyl)benzol (6)

*R*_f = 0,78 (Dichlormethan/Cyclohexan v/v 2:1); Ausb. 35%. (farbloser Öl). – ¹H-NMR (CDCl₃, 20 °C): δ/ppm = 2,65–

3,20 (m, 24H, CH₂), 3,55 (br, 4H, CH₂S), 3,80 (s, 4H, CH₂S), 6,41 (dd, ³J(H,H) = 7,88 Hz, ⁴J(H,H) = 1,72 Hz, 2H, CH_{ar-7/7'}), 6,53 (d, ³J(H,H) = 7,88 Hz, 2H, CH_{ar-8/8'}), 6,56–6,75 (m, 16H, CH_{ar}), 6,77 (d, ⁴J(H,H) = 1,72 Hz, 2H, CH_{ar-5/5'}), 7,25–7,32 (m, 4H, CH_{ar}). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 20 °C): δ/ppm = 30,23 ((SCH₂)₂C₆H₄), 32,89 (CH₂), 33,39 (CH₂), 33,51 (CH₂), 33,60 (CH₂), 33,71 (CH₂), 34,38 (CH₂S), 127,29 (CH_{ar}), 127,76 (CH_{ar}), 128,40 (CH_{ar}), 129,80 (CH_{ar}), 129,82 (CH_{ar}), 130,70 (CH_{ar}), 134,45 (CH_{ar}), 134,84 (CH_{ar}), 136,51 (C_q), 136,56 (C_q), 136,60 (C_q), 136,64 (C_q), 136,68 (C_q), 136,80 (C_q). – MALDI-TOF-MS: *m/z* (%) = 927,31 (92%) [M+Ag]⁺, 1183,18 (11%) [M+Ag+AgOTf]⁺; C₅₈H₅₈S₂: (819,22).

Bis(4,4'-[2.2.2]paracyclophanyl)methyl)-1,3-bis(thiomethyl)benzol (7)

*R*_f = 0,74 (Dichlormethan/Cyclohexan v/v 2:1); Ausb. 41%. (farbloser Öl). – ¹H-NMR (CDCl₃, 20 °C): δ/ppm = 2,70–3,20 (m, 24H, CH₂), 3,55 (br, 4H, CH₂S), 3,80 (s, 4H, CH₂S), 6,41 (dd, ³J(H,H) = 7,87 Hz, ⁴J(H,H) = 1,72 Hz, 2H, CH_{ar-7/7'}), 6,53 (d, ³J(H,H) = 7,87 Hz, 2H, CH_{ar-8/8'}), 6,56–6,75 (m, 16H, CH_{ar}), 6,77 (d, ⁴J(H,H) = 1,72 Hz, 2H, CH_{ar-5/5'}), 7,25–7,32 (m, 4H, CH_{ar}). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 20 °C): δ/ppm = 30,22 ((SCH₂)₂C₆H₅), 32,88 (CH₂), 33,39 (CH₂), 33,51 (CH₂), 33,59 (CH₂), 33,70 (CH₂), 34,37 (CH₂S), 127,29 (CH_{ar}), 127,76 (CH_{ar}), 128,39 (CH_{ar}), 129,80 (CH_{ar}), 129,82 (CH_{ar}), 130,70 (CH_{ar}), 134,45 (CH_{ar}), 134,84 (CH_{ar}), 136,51 (C_q), 136,56 (C_q), 136,60 (C_q), 136,64 (C_q), 136,68 (C_q), 136,80 (C_q). – MALDI-TOF-MS: *m/z* (%) = 842,98 (100%) [M+Na]⁺, 859,11 (37%) [M+K]⁺, 927,27 (18%) [M+Ag]⁺; C₅₈H₅₈S₂: (819,22).

Bis(4,4'-[2.2.2]paracyclophanyl)methyl)-1,4-bis(thiomethyl)benzol (8)

*R*_f = 0,72 (Dichlormethan/Cyclohexan v/v 2:1); Ausb. 37%. (farbloser Öl). – ¹H-NMR (CDCl₃, 20 °C): δ/ppm = 2,75–3,20 (m, 24H, CH₂), 3,60 (br, 4H, CH₂S), 3,75 (s, 4H, CH₂S), 6,40 (dd, ³J(H,H) = 7,87 Hz, ⁴J(H,H) = 1,96 Hz, 2H, CH_{ar-7/7'}), 6,54 (d, ³J(H,H) = 7,87 Hz, 2H, CH_{ar-8/8'}), 6,56–6,75 (m, 16H, CH_{ar}), 6,76 (d, ⁴J(H,H) = 1,96 Hz, 2H, CH_{ar-5/5'}), 7,45 (s, 4H, CH_{ar}). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 20 °C): δ/ppm = 30,04 ((SCH₂)₂C₆H₅), 32,79 (CH₂), 33,38 (CH₂); 33,46 (CH₂), 33,58 (CH₂), 33,66 (CH₂), 33,81 (CH₂), 35,97 (CH₂S), 127,73 (CH_{ar}), 128,36 (CH_{ar}), 129,12 (CH_{ar}), 129,74 (CH_{ar}), 129,79 (CH_{ar}), 134,34 (CH_{ar}), 134,87 (CH_{ar}), 136,50 (C_q), 136,51 (C_q), 136,61 (C_q), 136,63 (C_q), 136,68 (C_q), 137,19 (C_q). – MALDI-TOF-MS: *m/z* (%) = 842,86 (100%) [M+Na]⁺, 858,28 (38%) [M+K]⁺, 927,41 (25%) [M+Ag]⁺; C₅₈H₅₈S₂: (819,22).

Bis(4,4'-[2.2.2]paracyclophanyl)methyl)-1,3-bis(thioethyl)benzol (9)

*R*_f = 0,69 (Dichlormethan/Cyclohexan 2:1); Ausb. 41%. (farbloser Öl). – ¹H-NMR (CDCl₃, 20 °C): δ/ppm = 2,60–2,70 (m, 4H, C₆H₄(CH₂CH₂S)₂), 2,75–3,20 (m, 24H, CH₂), 3,25 (br, 4H, C₆H₄(CH₂CH₂S)₂), 3,65 (br, 4H, CH₂S), 6,40 (dd, ³J(H,H) = 7,87 Hz, ⁴J(H,H) = 1,73 Hz, 2H, CH_{ar-7/7'}), 6,55 (d, ³J(H,H) = 7,87 Hz, 2H, CH_{ar-8/8'}), 6,77 (d, ⁴J(H,H) = 1,73 Hz, 2H, CH_{ar-5/5'}), 6,60–6,90 (m, 16H, CH_{ar}), 7,04 (d, ⁴J(H,H) = 1,73 Hz, 1H, CH_{ar-28}), 7,09 (d, ³J(H,H) = 7,63 Hz, 2H, CH_{ar-30/32}), 7,28 (t, ³J(H,H) = 7,63 Hz, 1H, C₆H_{4ar-31}). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 20 °C): δ/ppm = 29,87 (C₆H₄(CH₂CH₂S)₂), 32,82 (CH₂), 33,09 (CH₂), 33,45 (CH₂), 33,48 (CH₂), 33,65

(CH₂), 33,77 (CH₂), 33,99 (CH₂), 34,50 (C₆H₄(CH₂CH₂S)₂), 36,27 (CH₂S), 126,52 (CH_{ar}), 126,62 (CH_{ar}), 126,68 (CH_{ar}), 126,92 (CH_{ar}), 127,86 (CH_{ar}), 128,42 (CH_{ar}), 128,62 (CH_{ar}), 128,91 (CH_{ar}), 128,95 (CH_{ar}), 129,10 (CH_{ar}), 129,67 (CH_{ar}), 129,81 (CH_{ar}), 134,71 (CH_{ar}), 134,84 (CH_{ar}), 136,48 (C_q), 136,58 (C_q), 136,63 (C_q), 136,69 (C_q), 140,26 (C_q), 140,96 (C_q), 141,03 (C_q). – MALDI-TOF-MS: *m/z* (%) = 846,40 (8%) [M]⁺, 869,40 (100%) [M+Na]⁺, 885,40 (87%) [M+K]⁺; C₆₀H₆₂S₂: (847,27).

Bis(4,4'-[2.2.2]paracyclophanyl-methyl)-1,2-bis(thio)ethan (10)

R_f = 0,58 (Dichlormethan/Cyclohexan v/v 2:1); Ausb. 57%. (farbloses Öl). – ¹H-NMR (CDCl₃, 20 °C): δ/ppm = 2,18 (s, 4H, CH₂CH₂), 2,75–3,15 (m, 24H, CH₂), 3,65 (br, 4H, CH₂SCH₂CH₂SCH₂), 6,40 (dd, ³*J*(H,H) = 7,88 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1,72 Hz, 2H, CH_{ar-7/7'}), 6,55 (d, ³*J*(H,H) = 7,88 Hz, 2H, CH_{ar-8/8'}), 6,58–6,86 (m, 16H, CH_{ar}), 6,74 (d, ⁴*J*(H,H) = 1,72 Hz, 2H, CH_{ar-5/5'}). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 20 °C): δ/ppm = 29,87 (CH₂S), 30,99 (CH₂), 31,45 (CH₂), 32,80 (CH₂), 33,45 (CH₂), 33,63 (CH₂), 33,77 (CH₂), 34,46 (CH₂), 38,70 (CH₂S), 127,98 (CH_{ar}), 128,03 (CH_{ar}), 128,45 (CH_{ar}), 129,73 (CH_{ar}), 129,77 (CH_{ar}), 129,80 (CH_{ar}), 134,40 (CH_{ar}), 134,54 (CH_{ar}), 134,83 (CH_{ar}), 136,48 (C_q), 136,53 (C_q), 136,65 (C_q), 136,74 (C_q), 136,76 (C_q), 136,80 (C_q). – MALDI-TOF-MS: *m/z* (%) = 765,40 (100%) [M+Na]⁺, 781,40 (53%) [M+K]⁺; C₅₂H₅₄S₂: (743,12).

Flüssig-Flüssig-Extraktionsuntersuchungen

Sie erfolgten bei 25 °C in Mikroreaktionsgefäßen (2 cm³) mit Hilfe einer Überkopfschüttelapparatur. Das Phasenverhältnis V_(org)/V_(w) betrug 1:1 und die Schütteldauer 30 Minuten für alle Metalle außer Palladium, dessen Gleichgewichtseinstellung 2 Stunden dauerte. Die Phasen wurden anschließend getrennt und zentrifugiert. Die Konzentration in beiden Phasen wurde radiometrisch unter Einsatz von Radionucliden ermittelt. Zur Messung der γ -Strahlung (^{110m}Ag, ²⁰³Hg, ²²Na, ¹⁰⁹Pd, ⁶⁵Zn) wurde ein NaI(Tl)-Szintillationsmeßgerät (Cobra II, Canberra Packard) eingesetzt, zur Messung der β -Strahlung (⁴⁵Ca, ²⁰⁴Tl) ein Flüssigkeitsszintillationszähler (Tricarb 2500, Canberra Packard).

Molecular Modeling

Die Molecular Modeling-Berechnungen wurden unter Einsatz von DFT mit dem Programmpaket ADF 2.3 [BP86/V(TZ+ PP)] auf einer SGI Cray Origin 2000 durchgeführt [16]. Das Softwarepaket CERIU² 1.6.2 wurde für die graphische Darstellung und die Startkonformation verwendet.

Literatur

- [1] a) I. Tabushi, H. Yamada, K. Matsushita, Z. Kuroda, R. Oda, *Tetrahedron* **1971**, 27, 4845; b) F. Vögtle, W. Kießner, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2538; F. Vögtle, F. Ley, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 300; c) P. G. Jones, F. R. Heitzler, H. Hopf, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 213; d) P. G. Jones, P. Bubenitschek, F. R. Heitzler, H. Hopf, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 357
- [2] *Exohedrale Komplexe des [2.2.2]Paracyclophans*: a) C. Eilschenbroich, J. Schneider, M. Wünsch, J.-L. Pierre, P. Baret, P. Chautemps, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 177; b) H. Schmid-

baur; R. Hager; B. Huber; G. Müller, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1341; c) T. Probst, O. Steigelmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1990**, 124, 1089; d) P. J. Dyson, D. G. Humphrey, J. E. McGrady, P. Suman, D. Tochter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1601; e) P. Schooler, B. F. G. Johnson, C. M. Martin, P. J. Dyson, S. Parsons, *Chem. Commun.* **1998**, 795; f) B. F. G. Johnson, C. M. Martin, P. Schooler, *Chem. Commun.* **1998**, 1239

- [3] a) H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 354; b) T. Probst, O. Steigelmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1471
- [4] a) J.-L. Pierre, P. Baret, P. Chautemps, M. Armand, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2986; b) C. Cohen-Addad, P. Baret, P. Chautemps, J.-L. Pierre, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, 39, 1346; c) H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1979 d) F. R. Heitzler, H. Hopf, P. G. Jones, P. Bubenitschek, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1079; e) P. G. Jones, P. Bubenitschek, F. Heitzler, H. Hopf, *Acta Cryst.* **1996**, C52, 1380; f) P. G. Jones, F. Heitzler, H. Hopf, *Acta Cryst.* **1996**, C52, 1384
- [5] a) F. Imashiro, Z.-I. Yoshida, I. Tabushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 529; b) I. Tabushi, Z.-I. Yoshida, F. Imashiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5709; c) F. R. Heitzler, H. Hopf, P. G. Jones, P. Bubenitschek, V. Lehne, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2781
- [6] π -Wechselwirkungen: a) R. Leppkes, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 215; b) M. Iyoda, Y. Kuwatani, T. Yamauchi, M. Oda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 65; c) A. Ikeda, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3102; d) A. Ikeda, H. Tsuzuki, S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1994**, 2073; e) M. Mascall, J.-L. Kerdelhué, A. J. Blake, P. A. Cooke, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2094; f) M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, K. Sugimoto, I. Ino, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 373; g) G. L. Ning, L. P. Wu, K. Sugimoto, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2529
- [7] a) J. Groß, G. Harder, F. Vögtle, H. Stephan, K. Gloe, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 523; b) J. Gross, G. Harder, A. Siepen, J. Harren, F. Vögtle, H. Stephan, K. Gloe, B. Ahlers, K. Camman, K. Rissanen, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1585
- [8] F. Vögtle, S. Ibach, M. Nieger, C. Chartroux, T. Krüger, H. Stephan, K. Gloe, *Chem. Commun.* **1997**, 1809
- [9] M. Horn, Dissertation, Universität Bonn 1998
- [10] C. Chartroux, Dissertation, TU Dresden 1999
- [11] a) I. Tabushi, H. Yamada, K. Matsushita, Z. Kuroda, R. Oda, *Tetrahedron* **1971**, 27, 4845; b) F. R. Heitzler, H. Hopf, V. Lehne, *Liebigs Ann.* **1995**, 1521
- [12] K. Gloe, P. Mühl, *Isotopenpraxis* **1979**, 15, 236; *Isotopenpraxis* **1983**, 19, 257
- [13] M. Petrich, L. Beyer, K. Gloe, P. Mühl, *Anal. Chim. Acta* **1990**, 228, 229
- [14] T. Rambusch, K. Hollmann-Gloe, K. Gloe, *J. Prakt. Chem.* **1999**, 341, 202
- [15] O. Heitzsch, K. Gloe, H. Stephan, E. Weber, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1994**, 12, 475
- [16] ADF Version 2.3, Scientific Computing & Modelling, Chemistry Department Vrije Universiteit, De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam, The Netherlands

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. K. Gloe
Technische Universität Dresden
Institut für Anorganische Chemie
D-01062 Dresden
Fax: Internat. code (0)351-4637287
e-Mail: karsten.gloe@chemie.tu-dresden.de