

sierung ist durch Verwendung von Anisol, Toluol, Xylolen sowie Fluorbenzolen als Aren-Komponente möglich.

Eingegangen am 13. Januar,
ergänzt am 12. März 1975 [Z 214]

CAS-Registry-Nummern:

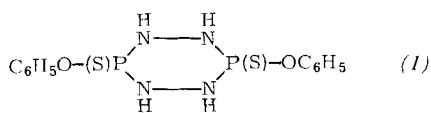
Vinylacetat: 108-05-4 / Benzol: 71-43-2 / (2): 23373-82-2 /
exo-(3) (6-Isomer): 55759-44-9 / endo-(3) (6-Isomer): 55821-05-1 /
exo-(3) (7-Isomer): 55759-45-0 / endo-(3) (7-Isomer): 55821-06-2 /
exo-(4) (6-Isomer): 55759-46-1 / endo-(4) (6-Isomer): 55821-07-3 /
exo-(4) (7-Isomer): 55821-08-4 / endo-(4) (7-Isomer): 24221-98-5 /
exo-(5) (6-Isomer): 55759-47-2 / endo-(5) (6-Isomer): 55821-09-5 /
exo-(5) (7-Isomer): 55759-48-3 / endo-(5) (7-Isomer): 55821-10-8.

- [1] K. E. Wilzbach u. L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. 88, 2066 (1966); D. Bryce-Smith, A. Gilbert u. B. H. Orger, Chem. Commun. 1966, 512.
- [2] a) D. Bryce-Smith, A. Gilbert, B. H. Orger u. H. M. Tyrrell, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 334; b) z. B.: R. Srinivasan, J. Am. Chem. Soc. 94, 8117 (1972); J. Phys. Chem. 76, 15 (1972); V. Y. Merritt, J. Cornelisse u. R. Srinivasan, J. Am. Chem. Soc. 95, 8250 (1973); D. Bryce-Smith, Pure Appl. Chem. 34, 193 (1973); zit. Lit.; c) zur 1,3-Photoaddition von 3,4-Dichlorcyclobuten an Benzol vgl. E. L. Allred u. B. R. Beck, J. Am. Chem. Soc. 95, 2393 (1973).
- [3] R. Srinivasan, IBM J. Res. Dev. 15, 34 (1971); D. Bryce-Smith, B. E. Foulger, A. Gilbert u. P. J. Twitchett, Chem. Commun. 1971, 794; D. Bryce-Smith, A. Gilbert u. B. E. Foulger, ibid. 1972, 664, 769.
- [4] K. E. Wilzbach u. L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. 93, 2073 (1971).
- [5] Die Untersuchung der Natur und Entstehungsweise dieser Produkte ist noch nicht abgeschlossen; ihre Massenspektren zeigen ein signifikant verschiedenes Fragmentierungsmuster.
- [6] Das Verhältnis von 1,2- zu 1,3-Addition an Benzol entspricht mit 0.135 ungefähr dem Wert, den man für ein Olefin wie Vinylacetat (Ionisationspotential 9.19 eV) erwartet [2a].
- [7] A. Gilbert, noch unveröffentlicht.
- [8] R. Srinivasan, Tetrahedron Lett. 1971, 4551.
- [9] F. W. McLafferty, Anal. Chem. 28, 306 (1956); 31, 82 (1959).

Twist- und Sesselkonformation von cis- bzw. trans-3,6-Diphenoxo-3,6-dithioxocyclodi(phosphadiazan) (Di-thio-dihydrazido-dimetaphosphorsäurediphenylester) [**]

Von Udo Engelhardt und Hans Hartl^[*]

Gesättigte sechsgliedrige Carbo- und Heterocyclen bevorzugen im allgemeinen die Sesselkonformation^[1], in der sterisch anspruchsvolle Substituenten vorzugsweise die äquatoriale Position einnehmen^[2]. Stabile Twist- oder Wannenformen werden in der Regel nur dann beobachtet, wenn exocyclische Doppelbindungen, ankondensierte Ringe, Wasserstoffbrücken oder direkte Brücken vorliegen^[3]. Erwartungen, daß auch in einfachen, gesättigten, cyclohexan-analogen Ringsystemen die Twistkonformation stabilisiert werden kann, wenn – z. B. durch 1,4-cis-Substitution – einer der sterisch anspruchsvollen Substituenten in der Sesselkonformation die ungünstige axiale Position einnehmen müßte, konnten nur in wenigen Ausnahmefällen bestätigt werden^[3a, 4].



Wir fanden mit Röntgen-Beugungsmethoden an Einkristallen, daß cis-3,6-Diphenoxo-3,6-dithioxocyclodi(phosphadiazan) cis-(1)^[5] in der Twist- (Abb. 1a) und das trans-Isomere trans-(1)^[5] in der Sesselkonformation vorliegt (Abb. 1b).

Beide Verbindungen kristallisieren monoklin. cis-(1): Raumgruppe C2/c; $a = 18.559 \pm 0.007$, $b = 7.334 \pm 0.002$,

[*] Prof. Dr. U. Engelhardt [+] und Prof. Dr. H. Hartl
Institut für Anorganische Chemie FB-21, WE-1 der Freien Universität
1 Berlin 33, Fabeckstraße 34-36

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

$c = 13.073 \pm 0.005$ Å, $\beta = 113.24 \pm 0.03^\circ$; $Z = 4$; 1345 beobachtete Reflexe; $R = 3.7\%$. Die Moleküle besitzen eine zweizählige Symmetriechse und sind chiral. Die Elementarzelle enthält je zwei der Enantiomeren. trans-(1): Raumgruppe P2₁/c; $a = 7.605 \pm 0.002$, $b = 5.773 \pm 0.002$, $c = 18.538 \pm 0.007$ Å, $\beta = 104.68 \pm 0.03^\circ$; $Z = 2$; 1358 beobachtete Reflexe; $R = 4.2\%$. Die Moleküle besitzen ein Symmetriezentrum. Die Schwefelatome nehmen die äquatorialen, die Phenoxy-Gruppen die axialen Positionen ein.

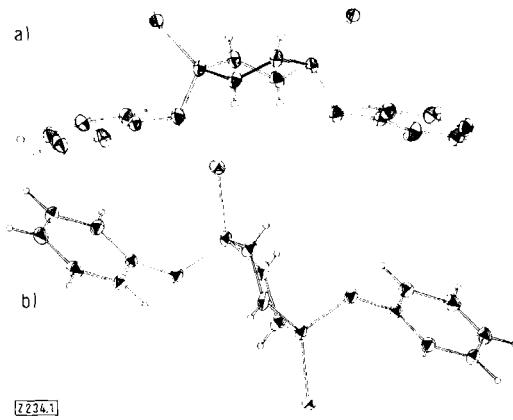


Abb. 1. a) Molekülstruktur von cis-3,6-Diphenoxo-3,6-dithioxocyclodi(phosphadiazan) cis-(1); b) Molekülstruktur des isomeren trans-(1).

Bindungsabstände und Bindungswinkel sind erwartungsgemäß in beiden Isomeren sehr ähnlich. Die Abstände sind mit Ausnahme der für Einfachbindungen verhältnismäßig kurzen NN-Abstände [cis-(1): 1.400 ± 0.003 Å; trans-(1): 1.422 ± 0.004 Å] innerhalb der Standardabweichungen gleich. Sie entsprechen mit r_{PN} zwischen 1.645 und 1.662 Å und mittleren Abständen $r_{PS} = 1.910$, $r_{PO} = 1.600$ und $r_{CO} = 1.413$ Å den Erwartungen. In beiden Isomeren haben je zwei gegenüberstehende symmetriäquivalente Stickstoffatome Bindungswinkel von ca. 120° [cis-(1): $120.3 \pm 0.3^\circ$, trans-(1): $120.9 \pm 0.2^\circ$], während die Winkel an den beiden anderen Stickstoffatomen nur 116.5 ± 0.3 bzw. $115.6 \pm 0.2^\circ$ betragen. Die Phosphoratome besitzen in beiden Verbindungen leicht verzerrt-tetraedrische Umgebung.

Die Torsionswinkel zeigen, daß die Sesselkonformation von trans-(1) abgeflacht ist ($\tau_{PN} = \pm 41.9$ und $\mp 44.5^\circ$, $\tau_{NN} = \pm 47.9^\circ$; Cyclohexan: $\pm 54.5^\circ$). Die Torsionswinkel von cis-(1) entsprechen dagegen nahezu denen einer hypothetischen Twistkonformation des Cyclohexans ($\tau_{PN} = +33.0$ und $+27.1^\circ$, $\tau_{NN} = -63.0^\circ$; Cyclohexan: $+31$, $+31$ bzw. -65°). Der maximale Torsionswinkel ϕ_{\max} beträgt 62° , der Pseudorotationsparameter $\Delta = -56.8^{[6]}$.

Eingegangen am 16. April 1975 [Z 234]

CAS-Registry-Nummern:

cis-(1): 28831-66-5 / trans-(1): 28941-59-5.

[1] F. R. Jensen u. C. H. Bushweller, Advan. Alicyclic Chem. 3, 139 (1971); F. G. Ridell, Quart. Rev. Chem. Soc. 21, 364 (1967); P. L. Durette u. D. Horton, Advan. Carbohyd. Chem. Biochem. 26, 49 (1971); C. Romers, C. Altona, H. R. Buys u. E. Hovinga, Top. Stereochem. 4, 39 (1969).

[2] A. Hirsch, Top. Stereochem. 1, 199 (1967); E. L. Eliel, Angew. Chem. 77, 784 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 761 (1965); H. Feltkamp u. N. C. Franklin, Angew. Chem. 77, 798 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 774 (1965); E. L. Eliel, Angew. Chem. 84, 779 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 739 (1972).

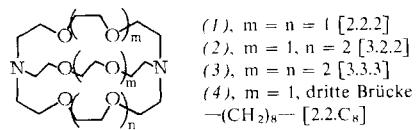
[3] a) G. M. Kellie u. F. G. Ridell, Top. Stereochem. 8, 225 (1974); b) U. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 382, 110 (1971); c) B. Hesper, H. J. Geise u. C. Romers, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 871 (1969); d) J. A. Heitmann, G. F. Richards u. L. R. Schroeder, Acta Crystallogr. B 30, 2322 (1974).

- [4] A. Haaland u. L. Schäfer, Acta Chem. Scand. 21, 2474 (1967); C. H. Bushwell, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6019 (1969); A. Kobayashi, F. Marumo u. Y. Saito, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 777 (1971).
 [5] U. Engelhardt, Z. Naturforsch. 24b, 1486 (1969); 28b, 357 (1973).
 [6] H. R. Buys u. H. J. Geise, Tetrahedron Lett. 1968, 5619; R. Bucourt Top. Stereochem. 8, 159 (1974).

Selektiver Transport von Alkalimetall-Kationen mit makrobicyclischen Carriern durch flüssige Membranen^[1]

Von Michèle Kirch und Jean-Marie Lehn^[*]

Kationen werden bekanntlich mit Hilfe von Antibiotika oder synthetischen makrocyclischen Polyäthern durch Lipid-Membranen transportiert. Wir fanden, daß die makrobicyclischen Liganden (*Kryptanden*) (1)–(4), welche mit Metall-Kationen *kryptat*-artige Einschlußkomplexe bilden^[2], beim Transport von Na^+ -, K^+ - und Cs^+ -Ionen durch flüssige Membranen (Chloroform) als selektive Carrier wirken. Mit diesen modifizierbaren Liganden können der Transportprozeß und die Selektivität in Abhängigkeit von der Ligandenstruktur untersucht werden^[2].



Die eingesetzten Alkalimetallpikrate wurden mit Hilfe der Kryptanden (1)–(4)^[2] von der „inneren“ in die „äußere“ wässrige Phase durch Chloroform als flüssige Membran transportiert. Das Pikrat-Ion ist in Chloroform besser löslich als z. B. das Chlorid-Ion und begünstigt damit die Aufnahme in die Membran als Kationkryptat-Pikrat-Ionenpaar (vgl. ^[3]). Wenn der Carrier der Membran zugesetzt wird, verteilt sich das Alkalimetallpikrat (aus der „inneren“ Wasserphase) im Chloroform, und sowohl Kationen- als auch Pikrat-Konzentration in der „äußeren“ Wasserphase nehmen zu.

Tabelle 1. Geschwindigkeit und Selektivität des Transportes von Alkalimetall-Kationen über Kryptat-Komplexe [4]. Die Kationen-Konzentrationen in der Membran wurden am Schluß des Experiments gemessen und können wegen der geringfügigen pH-Änderung (ca. 0.1–0.2 pH-Einheiten) etwas kleiner ($\leq 5\%$) als die Anfangskonzentrationen sein.

Carrier	Kation	$\log K_s$ [mol ⁻¹] [a]	Kationen-Konz. in der Membran [μmol/l] [b]	Carrier- Sättigung [%] [c]	Anfangs- transport- geschwindigkeit [μmol/h]	Transport- selektivität $\text{K}^+ : \text{Na}^+ : \text{Cs}^+ : \text{K}^+$
(1)	Na^+	7.2 [d]	1400	95	0.6	1:20 1:0.01
	K^+	9.7 [d]	≥ 1400	≥ 95	0.03	
	Cs^+	4.4	130	20	2.9	
(2)	Na^+	5.0	750	60	2.4	1:3.5 1:1.25
	K^+	7.0 [d]	1100	75	0.7	
	Cs^+	7.0 [d]	≥ 1450	≥ 95	0.6	
(3)	Na^+	2.7	110	10	1.5	1:0.55 1:0.9
	K^+	5.4	950	65	2.7	
	Cs^+	5.9	1250	85	3.0	
(4)	Na^+	3.5	140	15	1.6	1:0.45 1:50
	K^+	5.2	850	80	3.6	
	Cs^+	2.7	7	0.7	0.07	

[a] K_s = Stabilitätskonstante des Kryptat-Komplexes in Methanol [2].

[b] $\text{K}^+, \text{Cs}^+ : \pm 5\% ; \text{Na}^+ : \pm 10\%$.

[c] Bei den schwächsten Komplexen können sich die Kationen- und Pikrat-Konzentrationen deutlich unterscheiden, da die Extraktion des Kations mit der Protonierung des Carriers konkurriert. Die angegebene Sättigung bezieht sich auf unprotonierten Carrier. Der Anteil an protoniertem Carrier ergibt sich aus der Differenz von Pikrat- (UV) und Kationen-Konzentration (Atomabsorption) in mol.

[d] Gemessen in Methanol mit 5% Wasser. In reinem Methanol sollten die Werte etwas höher sein (ca. $\pm 0.5 \log K_s$).

Tabelle 1 unterrichtet über Geschwindigkeit und Selektivität des Kationentransports^[4]. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt deuten:

1. Die Kryptanden (1)–(4) wirken als Kationen-Carrier, indem sie das Alkalimetallpikrat als 1:1-Kationkryptat-Pikrat-Ionenpaar in die Membran überführen und an der Grenzfläche Membran/„äußere“ Wasserphase freisetzen. Der Transport geschieht durch carrier-vermittelte erleichterte Diffusion entlang dem Konzentrationsgradienten. In Abwesenheit des Carriers ist kein Transport nachweisbar.

2. Wenn der Carrier mit dem Kation einen sehr stabilen Kryptat-Komplex bildet, kommt es auch zu einer wirkungsvollen Extraktion des Salzes in die organische Phase.

3. Die Transportgeschwindigkeit hängt stark vom Kation und vom Carrier ab (Anioneneffekte werden hier nicht berücksichtigt). Sie liegt in der gleichen Größenordnung wie beim antibiotika-vermittelten Transport durch eine flüssige Membran^[6].

4. Die Selektivität des Transports ist bei jedem der Carrier (1)–(4) sehr verschieden. In allen Fällen ist sie jedoch geringer als die Selektivität der Komplexbildung in Methanol.

5. Im Gegensatz zu den Beobachtungen beim antibiotika-vermittelten Transport sind die *relativen Transportgeschwindigkeiten* nicht der Stabilitätskonstante und der Extraktionswirkung proportional. Im Falle von (1) sind sie sogar entgegengesetzt. So transportieren 12 μmol (1), dessen K^+ -Kryptat sehr stabil ist, in 100 h nur 3 μmol Kaliumpikrat! Geschwindigkeitsbestimmend für den Transport ist entweder ein Diffusions-Schritt oder die heterogene Grenzflächenreaktion^[8].

6. Unter den vorliegenden Bedingungen gibt es eine *optimale Stabilität* des Kryptat-Komplexes für einen wirkungsvollen Transport: $\log K_s \approx 5$. So zeigen (2) und (3) für Na^+ und K^+ dieselbe Komplexierungsselektivität, aber eine entgegengesetzte Transportselektivität. Beim guten natürlichen K^+ -Carrier Valinomycin beträgt dieser Wert interessanterweise 4.9 (in Methanol^[7]).

7. Schließlich zeigt der Vergleich der Carrier-Eigenschaften von (1) und (4) die Auswirkungen einer einfachen Strukturän-

derung auf die Sequenz der Stabilitätskonstanten K_s und Transportgeschwindigkeiten. (4) befördert Na^+ und K^+ viel schneller als (1) das kann; die sehr hohe $\text{Cs}^+ : \text{K}^+$ -Selektivität von (4) übersteigt diejenige der üblichen Antibiotika^[9]. Dies

[*] M. Kirch und Prof. Dr. J. M. Lehn
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur
4, Rue Blaise Pascal, F-67 Strasbourg (Frankreich)
ERA 265 du CNRS.