

(8) jedoch nicht fassen, sondern wandelt sich im Gegensatz zu (3) bereits in situ unter CO-Abspaltung in das Thioketonoxid (9) um.

Eingegangen am 18. Juli 1977 [Z 796]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 54439-99-5 / (1b): 16797-75-4 / (1c): 54440-00-5 / (2a): 6931-11-9 / (2b): 10135-38-3 / (3a): 63702-81-8 / (3b): 63702-82-9 / (3c): 63702-83-0 / (4): 63702-84-1 / (5): 63702-85-2 / (6): 63702-85-2 / (7): 63702-87-4 / (8): 63702-88-5 / (9): 63702-89-6.

- [1] I. Lengyel, J. C. Sheehan, *Angew. Chem.* 80, 27 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 25 (1968).  
 [2] a) R. Wheland, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 6057 (1970); b) W. Adam, J.-C. Liu, O. Rodriguez, *J. Org. Chem.* 38, 2269 (1973).  
 [3] E. Schaumann, W. Walter, *Chem. Ber.* 107, 3562 (1974).  
 [4] E. Schaumann, W.-R. Klein, unveröffentlicht.  
 [5] a = 1139.1(5), b = 911.7(4), c = 962.1(4) pm,  $\beta = 146.69(1)^\circ$ , Raumgruppe Cm, Z = 2, 656 unabhängige Beugungsdaten ( $F > 3\sigma$ );  $R = 0.047$ . Messung:  $\theta/2\theta$ -Scan-Technik an einem Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer (Hilger-Watts) mit monochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Lösung: Paterson-Methode.  
 [6] D. St. C. Black, R. F. Crozier, V. C. Davis, *Synthesis* 1975, 205.

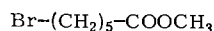
## Einschluß von Anionen in makrotricyclische quartäre Ammoniumsalze<sup>[\*\*]</sup>

Von Franz P. Schmidtchen<sup>[\*]</sup>

Im Gegensatz zur Vielfalt<sup>[1]</sup> der Einschlußkomplexbildner für Kationen sind nur wenige synthetische Gastgerbmoleküle (abiotische Rezeptoren<sup>[2]</sup>) für organische und anorganische Anionen bekannt<sup>[3]</sup>. Da mindestens zwei Drittel aller Enzyme negativ geladene Substrate oder Cofaktoren umsetzen, läßt die Konstruktion und das Komplexierungsverhalten abiotischer Rezeptoren für Anionen interessante Vergleichsmöglichkeiten mit der Substratbindung in Enzymtaschen und an Zellwandrezeptoren erwarten.

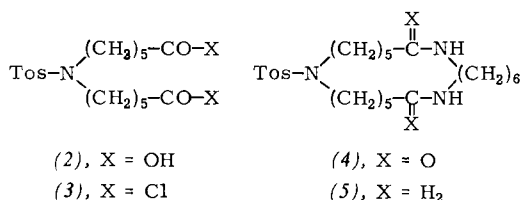
In den Gastgerbmolekülen (12) bis (14) sollte die Bindung von Anionen vorwiegend elektrostatischer Anziehung zuzuschreiben sein.

Während (12) durch Quarternisierung (*p*-Toluolsulfonsäuremethylester) des bekannten<sup>[4]</sup> Aminopolyethers erhalten wurde, synthetisierten wir die quartären Ammoniumsalze (13) und (14) nach folgendem Schema: Alkylierung von Tosylamid mit dem  $\epsilon$ -Bromester (1) (NaH/DMSO) und anschließende



(1)

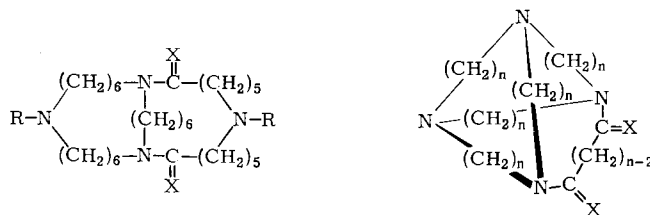
Hydrolyse ergab die Dicarbonsäure (2) (50 %), die mit Oxalylchlorid in das Säurechlorid (3) (95 %) übergeführt wurde. Kondensation von (3) mit Hexamethyldiamin unter Anwendung des Verdünnungsprinzips lieferte das cyclische Amid (4) (40 %), das mit Diboran in THF zum Amin (5) reduziert wurde (95 %). Kondensation von (5) mit (3) in großer Ver-



[\*] Dr. F. P. Schmidtchen  
 Lehrstuhl für organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität  
 Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

dünnung ergab das bicyclische Amid (6) (50 %). Nacheinander wurden mit Diboran die Carbonsäureamidgruppen reduziert [(7), 90 %] und die Tosylgruppen mit Lithium in flüssigem Ammoniak abgespalten [(8), (90 %)]. Ringschluß zwischen



(6), X = O, R = Tos

(7), X = H<sub>2</sub>, R = Tos

(8), X = H<sub>2</sub>, R = H

(9), X = O, n = 6

(10), X = H<sub>2</sub>, n = 6

(11), X = H<sub>2</sub>, n = 8

den beiden sekundären Aminofunktionen in (8) wurde durch Reaktion mit Adipinsäurechlorid zum tricyclischen Amid (9) erreicht (40 %), das wiederum mit Diboran/THF zum tetraedrischen Tetraamin (10) reduziert werden konnte (65 %). Auf dem gleichen Weg wurde das Tetraamin (11) erhalten. Die Struktur dieser Käfigmoleküle ist durch Elementaranalyse, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR- und Massenspektren gesichert.

Quarternisierung mit Fluoroschwefelsäuremethylester oder *p*-Toluolsulfonsäuremethylester in Nitromethan überführte (10) und (11) in die Tetraammoniumsalze (13) und (14), die entweder kristallin (Fluorosulfate) oder als farblose Öle (Tosylate) erhalten wurden. Durch Anionenaustausch ließen sich aus den Ölen die kristallinen Tetrafluorborate gewinnen.

Die „Höhlenmoleküle“ (12), (13) und (14) bieten erstmalig die Möglichkeit, die Einschlußkomplexbildung mit Anionen unabhängig von Konfigurations- und Protonierungsgleichgewichten an den Stickstoffatomen<sup>[3]</sup> zu untersuchen. Modellbetrachtungen zeigen, daß bei den maximal möglichen Höhlenradien [(12) 1.95 Å; (13) 2.3 Å; (14) 3.8 Å] von den Halogeniden (Ionen-Radien: Cl<sup>-</sup> 1.81 Å; Br<sup>-</sup> 1.96 Å; I<sup>-</sup> 2.26 Å) die Verbindung (12) Chlorid und Bromid binden könnte, während (13) und (14) auch Iodid aufnehmen sollten.

Bei Zugabe von 100 Mol-% Alkalimetallhalogenid zu Lösungen der Käfigmoleküle (12), (13) und (14) in Wasser

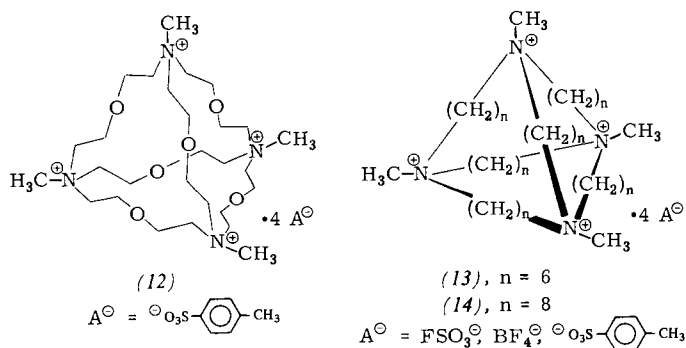


Tabelle 1. Stabilitätskonstanten (lg K<sub>s</sub>) der Einschlußkomplexe [a] von Halogeniden mit (12), (13) und (14) in Wasser und 95proz. Methanol.

Anion	Lösungs- mittel	(12)	Komplex mit (13)	(14)
Cl <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	1.0 [b]	1.3 [b]	<0.5 [c]
Br <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	1.8 [b]	2.45 [b]	2.45 [c]
	95 % CH <sub>3</sub> OH	2.7 [c]	3.7 [c]	3.9 [c]
I <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O		2.2 [c]	2.4 [c]
	95 % CH <sub>3</sub> OH		3.1 [c]	5.0 [c]

[a] Gemessen mit Hilfe von Halogenid-Elektroden bei Ligandenkonzentrationen von 5 · 10<sup>-3</sup> mol/l.

[b] KNO<sub>3</sub> als Leitelektrolyt.

[c] KF als Leitelektrolyt.

oder 95proz. Methanol bildeten sich rasch die 1:1-Komplexe. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet man eine Verschiebung der Resonanzen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylengruppen zu kleinerem Feld, wogegen die Signale der Methylgruppen eine geringfügige diamagnetische Verschiebung erfahren. Die Signale spalten jedoch nicht auf, das heißt die Symmetrie der Liganden bleibt im komplexierten Zustand erhalten. In wäßriger Lösung bindet (13) auch Acetat-Ionen, und (14) bindet das Anion  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Der Vergleich der Stabilitätskonstanten der Halogenidkomplexe (Tabelle 1) zeigt, daß die Bromid- und Iodidkomplexe erheblich beständiger sind als die Chloridkomplexe. Da beim Eintritt des Anions in die Moleküelhöhle die Solvathülle abgestreift werden muß, sollte das stärker solvatisierte Anion die labileren Komplexe bilden. Die beobachtete Stabilitätsabstufung entspricht also den Erwartungen. Der gleiche Effekt ist sicher auch teilweise verantwortlich für die höhere Beständigkeit der Komplexe im schwächer solvatisierenden Lösungsmittel (95proz. Methanol). Die geringe Selektivität der Komplexbildung von Bromid und Iodid mit (13) und (14) läßt andererseits vermuten, daß auch Konformationsänderungen der Liganden Einfluß auf die Stabilität ausüben. Offenbar sind (13) und (14) keine völlig starren Käfige, und auch elektrostatische Anziehung ist anscheinend nicht die einzige Triebkraft für die Komplexbildung, denn sonst müßten die Halogenidkomplexe von (14) schwächer als die von (13) sein. Vermutlich ist besonders (14) recht flexibel, so daß sich seine Gleichgewichtskonformation beim Übergang in ein weniger polares Lösungsmittel als Wasser drastisch ändert. Die Bromid- und Iodidkomplexe von (13) und (14) sind die bislang stabilsten Einschlußverbindungen der beiden Anionen in wäßriger Lösung.

Eingegangen am 27. Juni 1977 [Z 797]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 14273-90-6 / (2): 63702-61-4 / (3): 63730-77-8 / (4): 63702-62-5 / (5): 63702-63-6 / (6): 63702-64-7 / (7): 63702-65-8 / (8): 63730-74-5 / (9): 63702-66-9 / (10): 63702-67-0 / (11): 63702-68-1 / (12)-Chlorid: 63702-69-2 / (12)-Bromid: 63702-70-5 / (13)-Chlorid: 63702-71-6 / (13)-Bromid: 63702-72-7 / (13)-Iodid: 63702-73-8 / (14)-Chlorid: 63702-74-9 / (14)-Bromid: 63730-76-7 / (14)-Iodid: 63702-75-0 / Tosylamid: 70-55-3 / Oxalylchlorid: 79-37-8 / Hexamethylen-diamin: 124-09-4.

- [1] J. M. Lehn, Struct. Bonding (Berlin) 16, 1 (1973); D. J. Cram et al., J. Am. Chem. Soc. 99, 2564 (1977).  
[2] R. C. Hayward, Nachr. Chem. Tech. Lab. 25, 15 (1977).  
[3] E. Graf, J. M. Lehn, J. Am. Chem. Soc. 98, 6403 (1976), und dort zitierte Literatur.  
[4] E. Graf, J. M. Lehn, J. Am. Chem. Soc. 97, 5022 (1975).

## Isodiazomethan-Komplexe<sup>[\*\*]</sup>

Von Wolf Peter Fehlhammer, Peter Buračas und Klaus Bartel<sup>[\*]</sup>

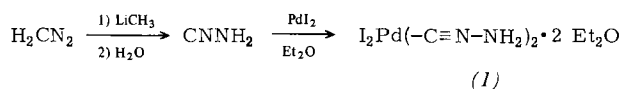
1934 berichteten Müller und Kreutzmann erstmals über ein „isomeres Diazomethan“<sup>[1a]</sup>. Seine Isocyanid-Natur blieb lange unerkannt. Erst 1968 konnten Müller et al. die Charakterisierung dieser nicht in Substanz faßbaren Spezies mitteilen<sup>[1b]</sup>.

Uns ist es jetzt gelungen, diese Stammverbindung der Brede-reckschen *N*-Isocyanidialkylamine<sup>[2a]</sup> – die auch als Amid der unbekannten Isoknallsäure  $\text{CNOH}$ <sup>[2b]</sup> aufgefaßt werden kann – in Metallkomplexen zu stabilisieren.

[\*] Dr. W. P. Fehlhammer, Dipl.-Chem. P. Buračas, Dr. K. Bartel  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[\*\*] Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 2. Mitteilung: W. P. Fehlhammer, K. Bartel, W. Petri, J. Organomet. Chem. 87, C 34 (1975).

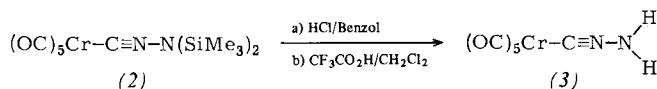
1. Festes  $\text{PdI}_2$  wird unter Kühlung ( $-10^\circ\text{C}$ ) in einer etherischen Isodiazomethan-Lösung<sup>[3]</sup> suspendiert. Nach Filtration und Einengen der Lösung kristallisiert Diiodobis(isodiazomethan)palladium(II) als 1:2-Diethyletheraddukt (1) in Form orangefarbener Blättchen aus.



Das Vorliegen eines Isocyanidkomplexes mit Metall-Carbon-Bindung wird durch eine wenig intensive IR-Absorption bei  $2240 \text{ cm}^{-1}$  angezeigt, die wir der  $\nu_{\text{NC}}$ -Schwingung des koordinierten Isodiazomethans zuordnen. Ein Frequenzanstieg bei Koordination von  $\Delta\nu_{\text{NC}} \approx +100 \text{ cm}^{-1}$ , wie er sich aus dem Vergleich mit freiem Isodiazomethan ( $\nu_{\text{NC}} = 2140 \text{ cm}^{-1}$ ) ergibt, bewegt sich in der für Isocyanidkomplexe des Typs  $\text{Hal}_2\text{M}(\text{CNR})_2$ <sup>[4a]</sup> und  $\text{Hal}_2\text{M}(\text{CNR})_2$ <sup>[4b]</sup> ( $\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$ ) üblichen Größenordnung.

Die Solvensmoleküle in (1) tragen offensichtlich zur Stabilisierung der Verbindung bei. Entfernt man sie am Hochvakuum, zerfallen die Kristalle von (1) zu einem dunkelbraunen Pulver, das im IR-Spektrum nur noch unaufgelöste Signalberge im Bereich der  $\nu_{\text{NH}}$ - und  $\nu_{\text{NC}}$ -Schwingungen aufweist und vermutlich Cyano- neben Amminliganden enthält<sup>[5]</sup>. Substanzen mit analogen IR-Spektren isolierten Müller et al. beim Versuch, Isodiazomethan in  $\text{Co}^{\text{II}}$ - sowie  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexe einzubauen<sup>[6]</sup>.

2. Der Isodiazomethanligand in Pentacarbonyl(isodiazomethan)chrom(0) (3) wird am schützenden Metall erzeugt. Durch Protolyse der Si-N-Bindungen in (2)<sup>[7]</sup> und anschließende Sublimation ( $50^\circ\text{C}$ , Hochvakuum) läßt sich (3) in hervorragenden Ausbeuten [b]  $> 90\%$  analysenrein gewinnen.



In Form dieser stabilen Komplexverbindung ist Isodiazomethan bequem handhabbar, was der weiteren Erforschung seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften zugute kommen sollte.

Im Massenspektrum von (3) erscheint das Signal des Moleküls mit mittlerer Intensität (Basislinie für  $[\text{CrCNNH}_2]^+$ ). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , TMS ext.) zeigt erwartungsgemäß nur ein breites Singulett bei  $\delta = 5.17$ . Zu Vergleichszwecken wurde auch die zu (3) isomere Verbindung  $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{NH}_2$  (4) dargestellt, die sich im Gegensatz zu (3) [ $\text{Zp} = 91^\circ\text{C}$ ] als ausgesprochen thermolabil [ $\text{Zp} < 40^\circ\text{C}$ ] erweist. Die Stabilitäten der Komplexe verhalten sich also umgekehrt wie die der freien Liganden.

Eingegangen am 20. Juli 1977 [Z 798]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{I}_2\text{Pd}(-\text{C}\equiv\text{N}-\text{NH}_2)_2$ : 63714-47-6 / (2): 63714-46-5 / (3): 63714-45-4 / (4): 63714-44-3 /  $\text{H}_2\text{CN}_2$ : 334-88-3 /  $\text{PdI}_2$ : 7790-38-7.

- [1] a) E. Müller, W. Kreutzmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 512, 264 (1934); b) E. Müller, P. Kästner, R. Beutler, W. Rundel, H. Suhr, B. Zeeh, ibid. 713, 87 (1968).  
[2] a) H. Bredecker, B. Föhlich, K. Walz, Justus Liebigs Ann. Chem. 686, 92 (1965); b) Knallsäure besitzt die Struktur eines Formonitriloxids  $\text{H}-\text{CNO}$ : W. Beck, K. Feldl, Angew. Chem. 78, 746 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 722 (1966); W. Beck, P. Swoboda, K. Feldl, R. S. Tobias, Chem. Ber. 104, 533 (1971).  
[3] E. Müller, D. Ludsteck, Chem. Ber. 87, 1887 (1954).  
[4] a) Vgl. z. B. B. Crociani, T. Boschi, U. Belluco, Inorg. Chem. 9, 2021 (1970); b) W. P. Fehlhammer, unveröffentlicht.  
[5] Dieser Zersetzung liegt eine Spaltung der N-N-Bindung des koordinierten Liganden zugrunde, wie sie generell bei *N*-Isocyanidialkylamin-Komplexen beobachtet wird: W. P. Fehlhammer, unveröffentlicht.