

bezieht. Die idealen van-der-Waals-Abstände betragen 2,97 bzw. 2,87 Å; diese Werte werden von keinem der Rb...Heteroatom-Abstände erreicht. Ähnliche Werte für hochkoordiniertes Rb⁺ sind bekannt^[8], doch zeigen andere Rb⁺...Polyether-Komplexe mit kleineren Liganden durchaus Normalwerte^[3,4].

Da Rb⁺ durch den Liganden allseitig umwickelt und damit abgeschirmt ist, kann es mit I⁻ nicht in Wechselwirkung treten. In der Einheitszelle liegt I⁻ in Hohlräumen zwischen den „Kugeln“ aus (1) und Rb⁺ und ist nur durch schwache van-der-Waals-Kräfte fixiert. Dies ist wohl der Hauptgrund dafür, daß es statistisch zweifach ungeordnet vorkommt.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (1): Zu je 100 mmol 8-Hydroxychinolin und KOH in siedendem Ethanol werden 50 mmol Heptaethylen-glycol-ditosylat^[9] in 60 ml Benzol/Dimethylformamid (1:1) getropft. Nach 6 h Erhitzen unter Rückfluß, Filtration und Vakuumdestillation des Filtrats wird das zurückbleibende Öl in CHCl₃ aufgenommen, mehrmals mit verdünnter Natronlauge extrahiert, mit H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, durch Destillation im Vakuum auf ca. 10 ml eingengt und an Aluminiumoxid (Woelm, basisch, Akt.-Stufe I) chromatographiert: 15,4 g (53 %) (1), viskoses Öl; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9,2–9,0 (m, 2H, Chinolin), 8,3–8,0 (m, 2H, Chinolin), 7,6–7,1 (m, 8H, Chinolin), 4,6–4,0 (m, sym, 8H, OCH₂), 3,9–3,6 (m, 20H, OCH₂); MS, ber.: 580,2785, gef.: 580,2790; DC (CHCl₃/Ethanol 5 %, Kieselgel): R_f = 0,5.

Synthese von (1)·RbI: 0,2 mmol (1) in 8 ml Essigester werden mit 0,2 mmol RbI in 4 ml Methanol ½ h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fällt der Komplex nach Zugabe von Petrolether (50–70 °C) als viskoses Öl aus und wird aus Essigester/Methanol umkristallisiert: 84 mg (62 %) gelbliche Prismen, Fp = 111–115 °C.

Eingegangen am 27. Dezember 1978,
ergänzt am 5. Februar 1979 [Z 161 a]

- [1] a) F. Vögtle, H. Sieger, Angew. Chem. 89, 410 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 396 (1977); b) H. Sieger, F. Vögtle, ibid. 90, 212 (1978) bzw. 17, 198 (1978); c) F. Vögtle, H. Sieger, W. M. Müller, J. Chem. Res. (S) 1978, 398 (M 4848).
- [2] F. Vögtle, H. Sieger, Tetrahedron Lett. 1978, 2709.
- [3] W. Saenger, B. S. Reddy, Acta Crystallogr., im Druck.
- [4] W. Saenger, H. Brand, F. Vögtle, E. Weber in B. Pullman, N. Goldblum: Metal-Ligand Interactions in Organic Chemistry and Biochemistry. Part 1. D. Reidel, Dordrecht 1977, S. 363; G. Weber, W. Saenger, Acta Crystallogr., im Druck.
- [5] I.-H. Suh, G. Weber, W. Saenger, Acta Crystallogr. B34, 2752 (1978).
- [6] G. Weber, W. Saenger, Angew. Chem. 91, 237 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 3 (1979).
- [7] E. Weber, F. Vögtle, Tetrahedron Lett. 1975, 2415.
- [8] Vgl. hierzu die Struktur eines Bis(tetraglyme)-Rb-biphenylid-Komplexes: J. J. Mooij, A. A. K. Klaassen, E. de Boer, H. M. L. Degans, Th. E. M. van den Hark, J. H. Noordik, J. Am. Chem. Soc. 98, 680 (1976).
- [9] J. S. Bradshaw, R. A. Reeder, M. D. Thompson, E. D. Flanders, R. L. Carruth, R. M. Izatt, J. J. Christensen, J. Org. Chem. 41, 134 (1976); J. Dale, P. O. Kristiansen, Acta Chem. Scand. 26, 1471 (1972).

Ein S-förmiger, zweikerniger Kation-Komplex eines linearen Polyethers: 1,5-Bis{2-[5-(2-nitrophenoxy)-3-oxapentyloxy]phenoxy}-3-oxapentan-2KSCN^[**]

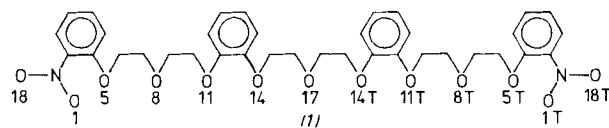
Von Gabriela Weber und Wolfram Saenger^[*]

Sehr langkettige lineare Polyether können sich in verschiedener Weise auf der Koordinationskugel eines Kations anordnen.

[*] Prof. Dr. W. Saenger, Dr. G. Weber
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin
Abteilung Chemie
Hermann-Rein-Straße 3, D-3400 Göttingen

[**] Strukturen von Polyether-Komplexen, 8. Mitteilung. Wir danken Professor F. Vögtle, Bonn, für die Titelverbindung. – 7. Mitteilung: [1].

Im Gegensatz zur kugelförmigen Umwicklung eines Rb⁺ mit einem zehnzähligen Liganden^[1] liegt der Polyether (1) in der Titelverbindung^[2] S-förmig vor und bindet in jeder S-Schleife ein K⁺SCN⁻-Ionenpaar.



Der Komplex (1)·2KSCN kristallisiert aus Essigester/Methanol in Form dünner Platten, Raumgruppe C2/c, Zellkonstanten $a = 23,184$, $b = 9,051$, $c = 22,235$ Å, $\beta = 114,43^\circ$; Fp = 108–109 °C^[2]. 3438 Diffraktometerdaten wurden in 2θ/ω Abtastung mit CuK_α-Strahlung bis zu 2θ = 125° gemessen. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und mit Kleinst-Quadrate-Verfahren bis zu einem kristallographischen gewichteten R_w = 5,6 % verfeinert. Im Gegensatz zu den Angaben in ^[2] konnte kein Kristallwasser nachgewiesen werden.

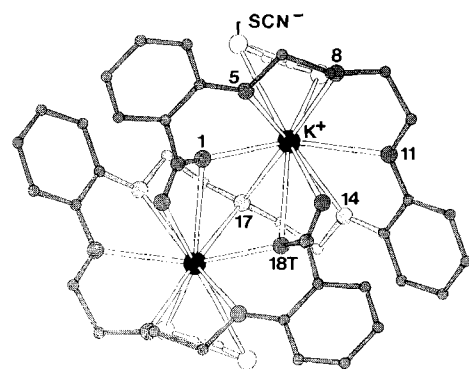


Abb. 1. Struktur des Komplexes (1)·2KSCN. Die beiden SCN⁻-Ionen sind zweifach ungeordnet, so daß sich die S- und N-Atome überlagern. Da die C—S- und C—N-Abstände ungleich sind, ist das SCN⁻-Ion als (N)S—C—N(S) dargestellt. K⁺...Heteroatom-Abstände [Å] für den Pol-Bereich: O(1T), 3,113; O(18T), 3,180; N(S), 3,387 und 3,256; für den Äquator-Bereich: O(5), 3,299; O(8), 2,684, O(11), 2,787, O(14), 2,815, O(17), 2,924.

Im Komplex (1)·2KSCN (Abb. 1) windet sich die Polyether-Kette in zwei S-Schleifen um je ein K⁺SCN⁻-Ionenpaar. Diese Anordnung des Liganden (1) wird durch Koordination zum K⁺ stabilisiert, wobei vor allem die Doppelkoordination von O(1) und O(17) wesentlich sein dürfte. Das zentrale Atom O(17) liegt auf einer kristallographischen zweifachen Achse, d. h. der Komplex ist rotationssymmetrisch.

Die Koordinationssphäre jedes K⁺ läßt sich in äquatoriale und polare Bereiche unterteilen. Der Äquator wird von den Heteroatomen O(1) bis O(17) aus einer S-Schleife belegt, und die zur anderen Schleife gehörende Nitrogruppe deckt mit O(1T) und O(18T) den einen Pol ab. Der andere Pol ist frei und kann das aus Kristall-Packungsgründen ungeordnete SCN⁻-Ion aufnehmen.

Die K⁺...O-Abstände im Pol-Bereich sind allgemein größer als in der Äquator-Ebene. Allerdings weichen im Äquator die Abstände zu O(1) (2,699 Å) und zu O(5) (3,299 Å) deutlich vom Idealwert 2,87 Å ab^[3] und lassen den induktiven Effekt der Nitrogruppen erkennen. Daß die Bindung zu O(8) kürzer ist als die Bindung zu O(11) und O(14), folgt der Regel^[4], daß O-Atome aliphatischer Ether wegen der höheren Elektro-negativität stärker von Kationen koordiniert werden als O-Atome aromatischer Ether. Der relativ große K⁺...O(17)-Abstand kann auf die doppelte Koordination von beiden K⁺ zurückgeführt werden.

Die Torsionswinkel entlang der Polyether-Kette haben die üblicherweise bevorzugten Werte^[1,4]. Nur der Winkel C(7)—O(8)—C(9)—C(10) liegt mit 74° im *gauche*- statt im *trans*-Be-

reich, wahrscheinlich um bessere Koordination des O(11) zu ermöglichen.

Die Nitrogruppe ist gegenüber der Phenoxygruppe um -42° gedreht. Eine Rotation um -13° kann mit sterischer Abstoßung zwischen einem O der Nitrogruppe und dem *ortho*-ständigen Ethersauerstoff erklärt werden (vgl. ¹⁵). Die restliche Verdrehung ist eventuell darauf zurückzuführen, daß eine bessere Koordination beider Nitro-Sauerstoffatome mit K^+ erreicht wird.

Daß aus (1) und KSCN ein zweikerniger Komplex entsteht, hat wahrscheinlich rein geometrische Gründe. Auch die Doppelkoordination der endständigen Nitrogruppen scheint die Bildung eines zweikernigen Komplexes zu begünstigen. Aus (1) und Na^+ sowie K^+ -Ionen entstanden nur 1:2-Komplexe. Dagegen bildet ein analoger Ligand mit 2,6-Dimethoxyphenoxy-statt *o*-Nitrophenoxygruppen mit K^+ einen 1:1-Komplex, kann das kleinere Na^+ aber im Verhältnis 1:2 aufnehmen^[2].

Eingegangen am 27. Dezember 1978 [Z 161 b]

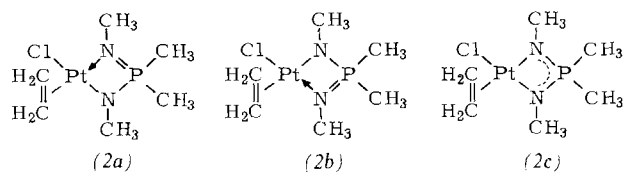
- [1] G. Weber, W. Saenger, Angew. Chem. 91, 234 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 3 (1979).
 [2] Synthese: F. Vögtle, U. Heimann, Chem. Ber. 111, 2757 (1978).
 [3] Handbook of Chemistry and Physics. 57. Aufl. CRC Press, Cleveland 1977.
 [4] W. Saenger, H. Brand, F. Vögtle, E. Weber in B. Pullman, N. Goldblum: Metal-Ligand Interactions in Organic Chemistry and Biochemistry. Part 1. D. Reidel, Dordrecht 1977, S. 363.
 [5] F. Iwasaki, M. Sato, A. Aihara, Acta Crystallogr. B32, 102 (1976).

Synthese eines Zeise-Salz-Derivates mit einem Phosphor-Stickstoff-Ylid als Chelatligand^[**]

Von Otto J. Scherer und Andreas Nahrstedt^[*]

Denkt man sich im Zeise-Salz, $K[PtCl_3(C_2H_4)]$, einen Chlorid- durch den Aminoiminophosphoran-Liganden

Das Produkt (2) bildet gelbe Kristalle, die in Pentan und Hexan unlöslich, in Ether sowie Benzol mäßig löslich sind. Für seine Struktur in Lösung^[1] kommen die Grenzformen (2a)–(2c) in Frage.



Ein Gemisch aus (2a) und (2b) sollte NMR-spektroskopisch unterscheidbar sein, es sei denn, beide Formen wandeln sich bei Raumtemperatur rasch ineinander um, was Struktur (2c) zur Folge hätte. DNMR-Untersuchungen in deuteriertem Toluol ergeben bis $-80^\circ C$ nur eine Veränderung des ursprünglichen Signalmusters. Unterhalb von ca. $-30^\circ C$ wird die Rotation des Ethylen-Liganden meßbar langsam. Bemerkenswert ist die ungewöhnliche Hochfeldverschiebung eines CH_3N -Signals, das wir aufgrund von J_{PtNCH} -Vergleichsdaten^[2] dem in *trans*-Stellung zu C_2H_4 (Ligand mit geringerem *trans*-Einfluß) gebundenen Chelatteil zuordnen^[3]. Der Vergleich von (2) mit dem verwandten Sechsring-Chelatsystem $Pt[(NCH_3)P(CH_3)_2NC(C_6H_5)(NCH_3)]_2$ ^[4] zeigt bei ersterem für $\delta(^{31}P)$ eine deutliche Tieffeldverschiebung; $^2J_{PtP}$ steigt nahezu auf das Dreifache an (2): 259 Hz, Sechsring-Chelat: ca. 90 Hz^[4]. Für (2c) spricht der geringe Unterschied der Kopplungskonstanten $^3J_{PH}$ (Tabelle 1)^[5].

Arbeitsvorschrift

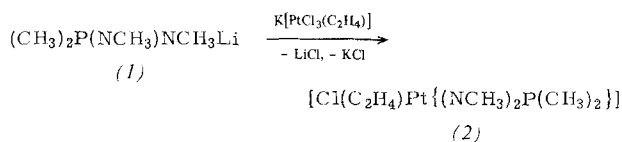
180 mg (1.5 mmol) $(CH_3)_2P(NCH_3)NCH_3H$ ^[6], gelöst in 20 ml Benzol (25 ml-Zentrifugenglas, N_2 -Schutz), werden bei $10^\circ C$ mit der äquimolaren Menge *n*- C_4H_9Li /Hexan metalliert und 2 h auf $55^\circ C$ erwärmt. Bei Raumtemperatur werden 276 mg (0.75 mmol) pulverisiertes $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ zugegeben

Tabelle 1. NMR-Daten der Verbindung (2).

PCH_3	$\delta(^{1}H), J [Hz] [a]$ NCH_3	C_2H_4	$\delta(^{31}P), J [Hz] [b]$
0.62 (d) [c] $^2J_{PH} = 11.8$ $^4J_{PH} = 3.6$	1.64 (d) [c] $^3J_{PH} = 18.8$ $^3J_{PH} = 55.7$	2.85 (d) [c] $^3J_{PH} = 17.4$ $^3J_{PH} = 45.1$	3.72 (s) [c] $J_{PH} = 58.3$
			94.3 (s) [c] $^2J_{PtP} = 259$

[a] 90 MHz; ca. 10proz. Lösung in Benzol, TMS int. [b] ca. 20proz. Lösung in Benzol, 85% H_3PO_4 ext. [c] Alle Signale sind von einem Satellitenpaar flankiert, das durch Kopplung mit ^{195}Pt (ca. 34%) hervorgerufen wird.

$[(CH_3)_2P(NCH_3)_2]^-$ ersetzt, so sollte durch Ringschluß und KCl -Abspaltung ein Komplexentyp entstehen, bei dem das Chelatligandensystem die Funktion des Kations übernehmen könnte. In der Tat kann ausgehend vom Lithiumamid (1) nach



diese Struktur verwirklicht werden.

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. A. Nahrstedt
 Fachbereich Chemie der Universität
 Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa, Hanau, unterstützt.

und im verschlossenen Zentrifugenglas 1.5 h gerührt. Die Suspension wird zentrifugiert, der Rückstand 2mal mit je 20 ml Benzol gewaschen, abermals zentrifugiert, und die gereinigten benzolischen Lösungen werden im Ölpumpenvakuum eingengt. Ausbeute: 205 mg Rohprodukt, das mit ca. 15 ml Pentan gewaschen und aus 20 ml Ether umkristallisiert ($-78^\circ C$) 85 mg (2) (30%) ergibt; Zers. ab ca. $85^\circ C$.

Eingegangen am 20. Dezember 1978 [Z 165]

- [1] Massenspektrum [$18 eV; m/e = 378 (8\% M^+)$] und osmotrische Molekulargewichtsbestimmung [in Benzol; exp. 351, ber. 377.7] ergeben keinen Hinweis auf ein Dimer oder Oligomer.
 [2] T. G. Appleton, J. R. Hall, Inorg. Chem. 10, 1717 (1971).
 [3] Versuche, diese Zuordnung durch Verdrängung von C_2H_4 durch einen anderen Liganden zu erhärten, blieben bisher ohne Erfolg.
 [4] O. J. Scherer, A. Nahrstedt, J. Organomet. Chem., 166, C1 (1979).
 [5] $^3J_{P-NCH_3}$ ist bei nicht koordinierten Aminoiminophosphoranen wesentlich größer (ca. 25–30 Hz) [6b].
 [6] a) O. J. Scherer, G. Schnabl, Inorg. Chim. Acta 19, L38 (1976); b) O. J. Scherer, G. Schnabl, T. Lenhard, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.