

gestellt. Der Faktor der Intensitätssteigerung bei Verwendung der Sequenz mit zusammengesetzten Pulsen beträgt bis zu drei.

Mit der Sequenz aus zusammengesetzten Pulsen konnte die Struktur des Produkts der Oxidation von **1** mit *m*-Chlorperbenzoesäure und Aufarbeitung unter basischen Bedin-

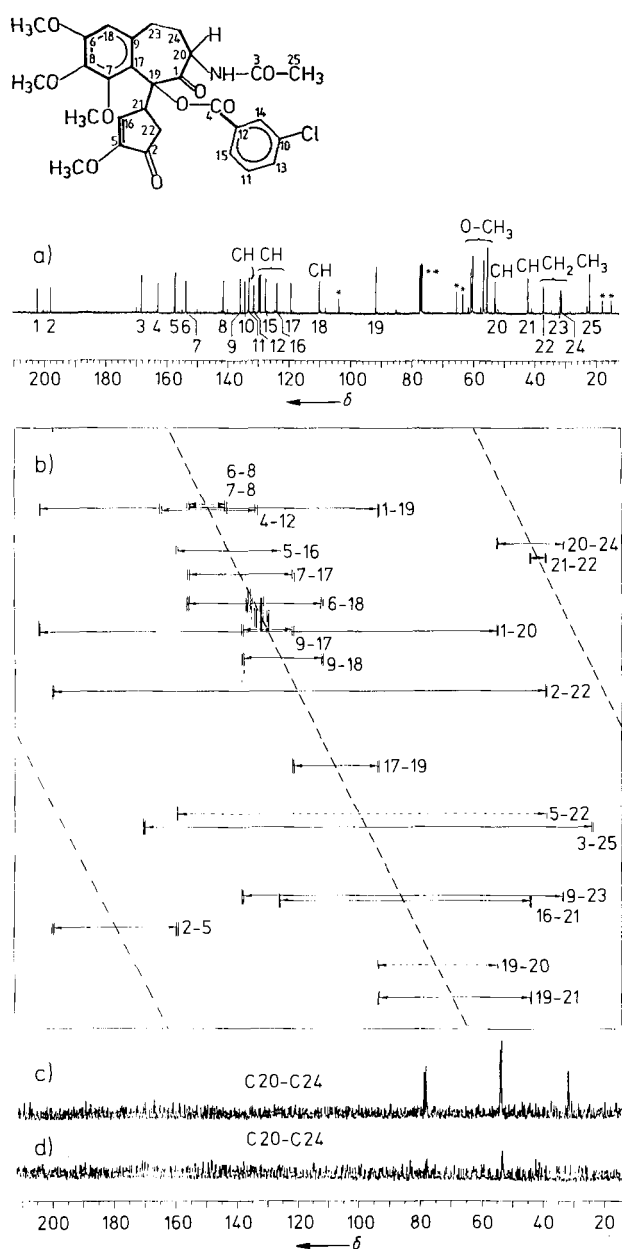


Abb. 3. 100 MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 1.4 g **2** und 5 mg  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$  in 3.5 mL  $\text{CDCl}_3$ . a) Protonenentkoppeltes Spektrum mit Zuordnung der Signale gemäß der Numerierung in der Formel oben. Signale ohne  $\text{CH}_3$ -Angabe rühren von quartären C-Atomen her. \* = Signale von Verunreinigungen; \*\* = Signal von  $\text{CDCl}_3$ . b) 2D-INADEQUATE-NMR-Spektrum [13]; Pulsfolge siehe Abbildung 1 c;  $t_1$ -Rauschen des  $\text{CDCl}_3$ -Signals aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. c) Spur der Konnektivität C20–C24 aus a) b). d) Spur der gleichen Konnektivität, jedoch aufgenommen mit der einfachen Pulsfolge nach [2].

gungen aufgeklärt werden (Abb. 3), was weder zweifelsfrei durch NMR-Standard-Techniken<sup>[10]</sup> noch durch Röntgenstrukturanalyse (ungeeignete Kristalle) möglich war.

Das 2D-INADEQUATE-NMR-Spektrum mit zusammengesetzten Pulsen (Abb. 3b) zeigt direkt, daß ein **2** entsprechendes Kohlenstoffgerüst vorliegt<sup>[11]</sup>. Dagegen sind in dem mit einfachen Pulsen aufgenommenen 2D-INADEQUATE-NMR-Spektrum einige C-C-Konnektivitäten nicht zu erkennen. Wie groß die Unterschiede sein können, zeigen die Spuren in Abbildung 3c und 3d.

Zusammengesetzte Pulse beheben das Problem der ungleichmäßigen Signalintensitäten in 2D-INADEQUATE-NMR-Spektren auch für große Frequenzbereiche ein-drucksvoll und bringen darüber hinaus einen signifikanten Empfindlichkeitsgewinn für diese unempfindliche Technik.

Eingegangen am 23. Dezember 1988,  
ergänzte Fassung am 9. März 1989 [Z 3102]

- [1] A. Bax, R. Freeman, T. A. Frenkiel, M. H. Levitt, *J. Magn. Reson.* 43 (1981) 478.
- [2] T. H. Mareci, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 48 (1982) 158.
- [3] Übersicht: J. Buddrus, H. Bauer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 625.
- [4] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun: *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford University Press, Oxford 1987, S. 119.
- [5] M. H. Levitt, R. R. Ernst, *Mol. Phys.* 50 (1983) 1109.
- [6] K. V. Schenker, W. von Philipsborn, *J. Magn. Reson.* 66 (1986) 219.
- [7] M. H. Levitt, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 18 (1986) 61.
- [8] W. E. Hull, Heidelberg, persönliche Mitteilung.
- [9] Folgt man dem Vorschlag von W. E. Hull (*Methods Stereochem. Anal.* 9 (1987) 198), den letzten  $90^\circ$ -Puls des Lesepulsclusters in Abbildung 1b durch einen  $135^\circ$ -Puls zu ersetzen, erhält man zwar eine die off-resonance-Effekte kompensierende Sequenz, doch erscheinen sämtliche Satellitensignale mit negativen Frequenzen an der Linie  $f_1 = 0$  gespiegelt. Diese Spiegelung macht das Spektrum unübersichtlich und damit einen wesentlichen Vorteil der zweidimensionalen Version zunichte.
- [10] J. Buddrus, A. Defoin, C. Krüger, Y.-H. Tsay, H. J. Kuhn, unveröffentlicht.
- [11] Die Konfiguration konnte nicht bestimmt werden, auch nicht aus dem großen NOE-Effekt ( $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum) zwischen der Methoxygruppe an C-5 und der Methylgruppe an C-3.
- [12] Der Offsetparameter ist hier gleich der halben Doppelquantenfrequenz.
- [13]  $\tau = 1/(4J)$ , ( $J = 45 \text{ Hz}$ ).  $f_2 = 19920 \text{ Hz}$  (8K Datenpunkte),  $f_1 = 19920 \text{ Hz}$  (64 Datenpunkte). Es wurden 64 Reihen mit je 1536 Akkumulationen aufgenommen. Wiederholungsintervall 4 s (Gesamtmeßzeit 4.5 Tage). Der FID in  $f_2$  wurde mit einer Exponentialfunktion, der FID in  $f_1$  nach Nullenaddition auf 128 mit einer Gauß-Funktion multipliziert. Die Konnektivität 23-24 ist nicht zu erkennen, da ein stark gekoppeltes AB-System vorliegt; Konnektivitäten aus Fernkopplungen sind gestrichelt wiedergegeben. Zuordnung der Signale des Chlorphenylrestes zum Teil durch Vergleich mit Literaturwerten.

## Tripeldeckerkomplexe als Zwischenstufen in Ringliganden-Übertragungen\*\*

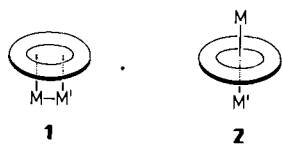
Von Gerhard E. Herberich\*, Barry J. Dunne und Bernd Heßner

Das Prinzip und der präparative Wert von Ringliganden-Übertragungen<sup>[2]</sup> sind zuerst von Maitlis et al. an (Cyclobutadien)metall-Komplexen gezeigt worden<sup>[3]</sup>. Sie fanden

[\*] Prof. Dr. G. E. Herberich, B. J. Dunne, B. Sc., Dr. B. Heßner  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

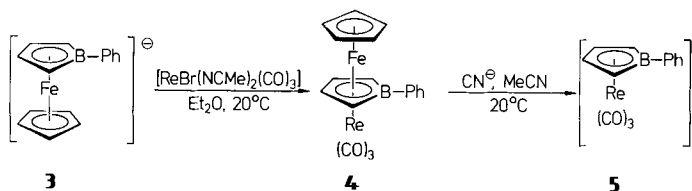
[\*\*] Tripeldeckerkomplexe, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 6. Mitteilung: [1].

beispielsweise, daß  $[(\eta^4\text{-C}_6\text{Ph}_4)\text{PdBr}_2]_2$  mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  zu  $[(\eta^4\text{-C}_6\text{Ph}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ , Pd-Metall, CO und  $\text{FeBr}_2$  reagiert<sup>[3b]</sup>. Als Mechanismus schlugen sie vor, daß der übertragene Ligand zu keinem Zeitpunkt der Reaktion freigesetzt wird, sondern über Zwischenstufen des Typs **1** mit monofacial verbrückendem Liganden seinen metallischen Bindungspartner wechselt<sup>[3b]</sup>. Diese Hypothese wurde durch das Auf-

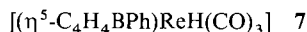


finden von Verbindungen mit monofacial verbrückenden Ringliganden gestützt<sup>[4]</sup>. Der Maitlissche Mechanismus ist jedoch bis heute unbewiesen, und mehrere mechanistische Alternativen sind denkbar. Wir zeigen hier an 1*H*-Borol-Komplexen, daß Ringliganden-Übertragungen auch über Tripeldecker-Zwischenstufen **2** mit bifacial verbrückenden Ringliganden ablaufen können.

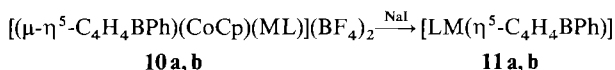
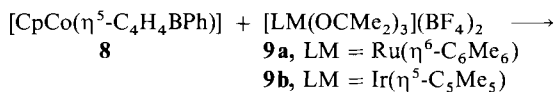
Das Natrium-borataferrocen Na-3<sup>[5]</sup> lässt sich in Ether mit [ReBr(NCMe)<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>]<sup>[6]</sup> elektrophil zu dem stabilen, weinroten Tripeldeckerkomplex **4** aufstocken. Die Tripel-



deckerstruktur von **4** wird durch die typische kleine Kopplungskonstante  $N = {}^3J_{23} + {}^4J_{24}$  von 4.1 Hz des verbrückenden Borol-Liganden bewiesen<sup>[7]</sup>. Durch nucleophilen Abbau mit KCN wird **4** in das Rhenat **5** umgewandelt<sup>[8]</sup>, das als NMe<sub>4</sub><sup>+</sup>-Salz **6** ( $N = 5.9$  Hz) oder nach Protonierung als Hydrid **7** ( $N = 6.2$  Hz) isoliert werden kann. Das Gesamtergebnis von elektrophiler Aufstockung und nucleophilem Abbau ist also die Übertragung des 1*H*-Borol-Liganden vom Eisen auf das Rhenium.



Auch der neutrale Cobalt-Komplex **8**<sup>[7]</sup> kann elektrophil aufgestockt werden. Mit **9a**<sup>[9]</sup> liefert er in Aceton das rotbraune, in Substanz faßbare Tripeldecker-Salz **10a**, das durch NaI in Aceton zum schon bekannten (Borol)ruthenium-Komplex **11a**<sup>[10]</sup> abgebaut wird<sup>[8]</sup>. Bei der analogen Reaktion mit dem Iridium-Komplex **9b**<sup>[11]</sup> im NMR-Rohr wird das labile Tripeldecker-Salz **10b** beobachtet; das Abbauprodukt **11b** tritt hier jedoch im Reaktionsgemisch auf, bevor der Cobalt-Komplex **8** vollständig verbraucht ist. Präparativ wird der Abbau wieder mit NaI durchgeführt.



Die Übertragung der Borol-Liganden lieferte die ersten Borol-Komplexe von Rhenium (**4–7**) und Iridium (**10b**, **11b**) und zugleich auch die ersten Tripeldeckerkomplexe dieser

Metalle. Die direkte Beobachtung der Tripeldecker-Zwischenstufen wurde durch die Art der Reaktionsführung möglich.

Auch wenn bei Ringliganden-Übertragungen keine Zwischenstufen beobachtet werden, kann prinzipiell zwischen den verschiedenen Mechanismen unterschieden werden. Nach *Mailis* ist der übertragene Ligand im Edukt und im Produkt mit der *gleichen* Seite koordiniert; wenn die Übertragung dagegen über Tripeldecker-Zwischenstufen verläuft, sind im Edukt und im Produkt *verschiedene* Seiten des übertragenen Liganden gebunden. Bei einem zwischenzeitlich freigesetzten Liganden wiederum ginge die stereochemische Information verloren. Diese Fälle werden mit Hilfe chiraler Komplexe zu unterscheiden sein.

## Experimentelles

**4:** Zu 625 mg (2.22 mmol) Na-3 in 50 mL Et<sub>2</sub>O gibt man 825 mg (1.91 mmol) [ReBr(NCMe)<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>] und rührt ca. 12 h. Filtrieren, Einengen und Kristallisieren aus Et<sub>2</sub>O/Hexan bei –30 °C geben 701 mg (69 %) weinrote Kristalle von **4**. F<sub>p</sub> = 146 °C. Zers. bei 289 °C [12]. – MS: *m/z* 532 (90 %, *M*<sup>+</sup>), 448 (100, *M*<sup>+</sup> – 3 CO); IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (CO) = 2032, 1945, 1935 cm<sup>–1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, int. TMS):  $\delta$  = 7.70 (m, 2H<sub>1</sub>), 7.38 (m, 2H<sub>2m</sub> + H<sub>2p</sub>), 4.27 (s, Cp), 4.94 (m, Borol-H-3,4), 3.32 (m, Borol-H-2,5, *N* = 4.1 Hz); <sup>11</sup>B-NMR (32.08 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ext. BF<sub>3</sub> · O(Et)<sub>2</sub>):  $\delta$  = 11.2.

Abbau von **4** zu **6** und **7**: 264 mg (0.497 mmol) **4** in 40 mL Acetonitril und 0.35 g (5.4 mmol) KCN werden im Dunkeln 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Man zieht das Solvens ab, nimmt in Wasser auf und filtriert. – **6**: Aus dem wässrigen Filtrat fällt man mit 102 mg (0.66 mmol) NMe<sub>3</sub>·Br in wenig Wasser ein farblo- ses Rohprodukt. Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O liefert 164 mg (68 %) dün- ne, farblose Plättchen von **6**, Fp = 141–142 °C, Zers. bei 265 °C [12]. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$ (CO) = 1970, 1867, 1855 (sh) cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, int. TMS):  $\delta$  = 7.45 (m, 2 H<sub>a</sub>), 7.08 (m, 2H<sub>b</sub> + H<sub>p</sub>), 5.01 (m, Borol-H-3,4), 3.56 (m, Borol-H-2,5, *N* = 5.9 Hz), 2.82 (s, NMe<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (32.08 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ext. BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>):  $\delta$  = 16.3. – **7**: Das wässrige Filtrat aus dem Abbau von **4** wird mit Pentan überschichtet, mit 0.40 mL (5.9 mmol) 85proz. Phos- phorsäure angesäuert und mit Pentan extrahiert. Durch Einengen der blaßgel- ben Extraktlösung, Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Kristallisieren bei – 30 °C erhält man 128 mg (63 %) orangegelbe, lange Nadeln von **7**, Fp = 77 °C, Zers. bei 243 °C [12]. IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$ (CO) = 2054, 1987, 1982 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, int. TMS):  $\delta$  = 7.57 (m, 2H<sub>a</sub>), 7.15 (m, 2H<sub>b</sub> + H<sub>p</sub>), 4.61 (m, Borol-H-3,4), 3.39 (m, Borol-H-2,5, *N* = 6.2 Hz), – 7.59 (s, ReH); <sup>11</sup>B-NMR (32.08 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ext. BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>):  $\delta$  = 6.3.

**10a:** Zu 167 mg (250  $\mu$ mol)  $[\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6]\text{RuCl}_2]_2$  [9b] in 10 mL Aceton gibt man 195 mg (1.00 mmol)  $\text{AgBF}_4$  in 15 mL Aceton, filtriert nach 30 min vom ausgefallenen  $\text{AgCl}$  ab, gibt zum Filtrat 132 mg (0.50 mmol) **8** [7] und hält 16 h bei Raumtemperatur. Einengen auf 10 mL und Übersichten mit 50 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  geben 198 mg (57%) rotbraune Nadeln von **10a**,  $\text{Exp. } T = 190^\circ\text{C}$  (Zers.) [12].  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , int. TMS):  $\delta = 7.90$  (m,  $2\text{H}_\eta$ ), 7.50 (m,  $2\text{H}_m + \text{H}_\eta$ ), 6.05 (s, Cp), 6.42 (m, Borol-H-3,4), 5.17 (m, Borol-H-2,5), 2.20 (s,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (32.08 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , ext.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta = 13.0$ ,  $-0.8$ .

**11a:** Man rührt 443 mg (632  $\mu\text{mol}$ ) **10a** und 0.75 g (5.0 mmol) NaI in 20 mL Aceton 2 h bei Raumtemperatur. Abziehen des Acetons, Aufnehmen in  $\text{Et}_2\text{O}$ , Filtrieren durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Kristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan liefern 84 mg (33%) **11a**.

**10b, 11b:** Man verarbeitet wie für **10a**, **11a** beschrieben 400 mg (502  $\mu\text{mol}$ )  $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5]\text{IrCl}_2]_2$  [**11b**] in 20 mL Aceton, 390 mg (2.00 mmol)  $\text{AgBF}_4$  in 30 mL Aceton und 264 mg (1.00 mmol) **8**. Sodann gibt man 1.5 g (10 mmol) NaI zu und rührt weitere 20 h bei Raumtemperatur. Aufarbeitung wie bei **11a** gibt 156 mg (33%) farblose Plättchen von **11b**, Fp = 158–160 °C [12]. – **10b:**  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , int. TMS):  $\delta$  = 7.9 (m, 2H<sub>a</sub>), 7.5 (m, 2H<sub>m</sub> + H<sub>p</sub>), 6.17 (s, Cp), 6.46 (m, Borol-H-3.4), 5.35 (m, Borol-H-2.5, N = 3.2 Hz), 1.88 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>);  $^{11}\text{B-NMR}$  (32.08 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , ext. BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>):  $\delta$  = 13, –0.5. – **11b:**  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , int. TMS):  $\delta$  = 7.42 (m, 2H<sub>a</sub>), 7.16 (m, 2H<sub>m</sub> + H<sub>p</sub>), 4.77 (m, Borol-H-3.4), 3.89 (m, Borol-H-2.5, N = 5.0 Hz), 1.88 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>);  $^{11}\text{B-NMR}$  (32.08 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , ext. BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>):  $\delta$  = 11.9.

Eingegangen am 10. Februar 1989 [Z 3168]

[1] G. E. Herberich, I. Hausmann, N. Klaff, *Angew. Chem.* 101 (1989) 328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 319.

[2] P. E. Garrou, *Adv. Organomet. Chem.* **23** (1984) 95; A. Efraty, *J. Organomet. Chem.* **57** (1973) 1; H. Werner, *Fortschr. Chem. Forsch.* **28** (1972) 141; A. Z. Rubezhov, S. P. Gubin, *Adv. Organomet. Chem.* **10** (1972) 347.

- [3] a) P. M. Maitlis, M. L. Games, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1887; b) P. M. Maitlis, *Adv. Organomet. Chem.* 4 (1966) 95.
- [4] H. Werner, *Angew. Chem.* 89 (1977) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 1;  $[(\mu-\eta^3-2-\text{MeC}_3\text{H}_4)(\mu-\text{Cp})\{\text{Pd}(\text{PPh}_3)\}_2](\text{Pd-Pd})$ : H. Werner, D. Tune, G. Parker, C. Krüger, D. J. Brauer, *ibid.* 87 (1975) 205 bzw. 14 (1975) 185;  $[(\mu-\text{C}_6\text{H}_6)_2\{\text{Pd}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)\}_2](\text{Pd-Pd})$ : G. Allegra, A. Immirzi, L. Porri, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 1394.
- [5] G. E. Herberich, B. Heßner, D. P. J. Köffer, *J. Organomet. Chem.* 362 (1989) 243.
- [6] M. F. Farona, K. F. Kraus, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1700.
- [7] G. E. Herberich, B. Heßner, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* 319 (1987) 9.
- [8] Das Schicksal des abgespaltenen Fragments wurde nicht geklärt.
- [9] a) M. A. Bennett, T. W. Matheson, G. B. Robertson, W. L. Steffen, T. W. Turney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 32; b) M. A. Bennett, T. W. Matheson, G. B. Robertson, A. K. Smith, P. A. Tucker, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1014.
- [10] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Heßner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* 319 (1987) 311.
- [11] a) C. White, S. J. Thompson, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1654; b) J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5970.
- [12] Passende C,H-Analysen liegen vor.

## Heteronucleare dreikernige Komplexe eines makrocyclischen Liganden mit zwei „weichen“ ( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ ) Metallzentren unter Cokomplexierung von $\text{Ba}^{2+}$

Von Frank C. J. M. van Veggel, Martinus Bos, Sybolt Harkema, Willem Verboom und David N. Reinhoudt\*

Bei fast allen bisher beschriebenen Modellverbindungen für das aktive Zentrum von Dikupfer-Metalloproteinen wie Hämocyanin, Tyrosinase und Dopamin- $\beta$ -Hydroxylase<sup>[1]</sup> handelt es sich um Systeme mit zweifach koordinierenden Liganden, in denen eine Hydroxid-, Phenolat- oder Alkoxid-Gruppe eine Brücke zwischen den beiden Kupferzentren bildet. Im Rahmen unserer Arbeiten zur Komplexierung neutraler Moleküle durch makrocyclische Rezeptor-Moleküle<sup>[2]</sup> untersuchten wir bereits die Komplexierung von Harnstoff und Harnstoff-Derivaten durch Makrocyclen, in

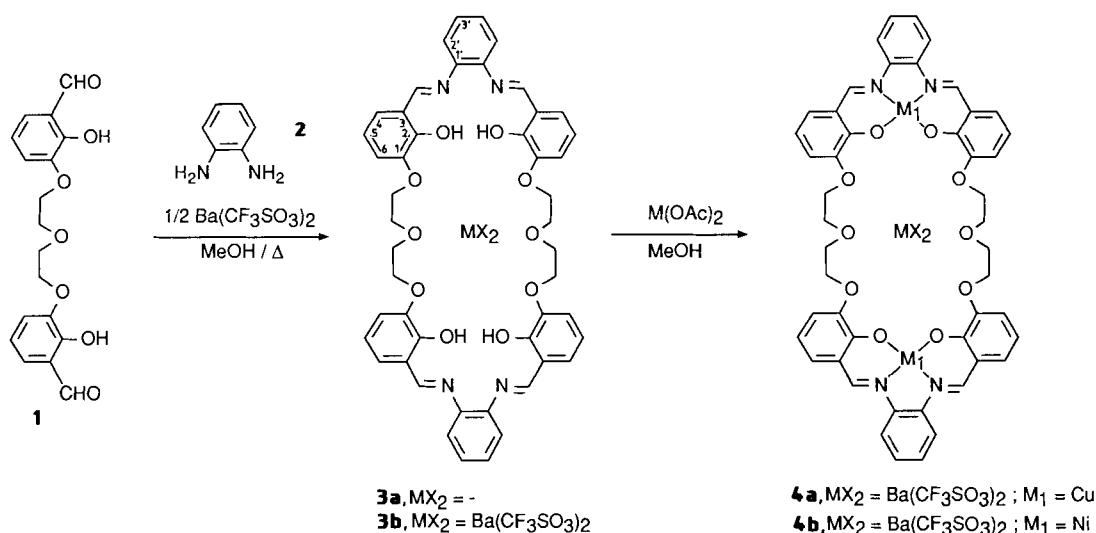
denen „weiche“ Kationen als elektrophile Zentren fixiert sind<sup>[3]</sup>. Darüber hinaus zeigten wir, daß in solchen Metallo-Makrocyclen harte Kationen wie Alkali- und Erdalkali-Kationen cokomplexiert werden können und so heteronucleare zweikernige Komplexe gebildet werden<sup>[4, 5]</sup>. Wir beschreiben nun die Synthese des Barium-Komplexes eines neuartigen makrocyclischen Liganden und dessen Reaktion mit Kupfer- oder Nickelacetat zu dreikernigen Komplexen, in denen die beiden weichen Metallzentren völlig anders angeordnet sind als in den bekannten<sup>[1]</sup> Dikupfer-Komplexen.

Die Synthese der Komplexe **3b** und **4** des makrocyclischen Liganden **3a** ist in Schema 1 wiedergegeben. **3b** wurde durch simultane, langsame Zugabe einer Lösung von *o*-Phenylen-diamin **2** und einer Lösung des Dialdehyds **1**<sup>[6]</sup> zu einer refluxierenden Lösung von  $\text{Ba}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  in MeOH hergestellt und als rote, kristalline Substanz in 63% Ausbeute isoliert<sup>[7]</sup>. Der Peak höchster Masse im FAB-Massenspektrum von **3b** bei  $m/z$  1123 entspricht  $[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3]^+$ .

Rubinrote Kristalle von **3b** wurden durch langsame Diffusion von Petrolether in eine Lösung von **3b** in MeOH erhalten. Die Struktur eines der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit von **3b** zeigt Abbildung 1.

Der Makrocyclen ist so um das Barium-Ion gefaltet, daß dessen Koordination durch alle zehn Sauerstoffatome des Makrocyclen möglich ist ( $\text{Ba}^{2+} \cdots \text{O}$  2.69–3.14 Å). Die elfte Position am Barium-Ion wird durch ein Triflat-Sauerstoffatom ( $\text{Ba}^{2+} \cdots \text{O}$  2.82 Å) besetzt. Die beiden konjugierten *N,N'*-*o*-Phenylbis(salicylidenaminato)(Salophen)-Einheiten sind nicht planar; die Winkel zwischen gegenüberliegenden aromatischen Ringen betragen 17.3 bzw. 29.5°. Die mittleren Ebenen durch die vier Heteroatome der Salophen-Einheiten sind mit einem Winkel von 12.6° annähernd parallel.

Der Barium-Komplex **3b** wurde durch Reaktion mit 2 Äquivalenten Kupfer- oder Nickelacetat in die dreikernigen Komplexe **4** umgewandelt<sup>[8, 9]</sup>. Die Peaks höchster Masse in den FAB-Massenspektren von **4a** ( $m/z$  1245) und **4b** ( $m/z$  1234) entsprechen den Fragmenten  $[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3]^+$  bzw.  $[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3 + \text{H}]^+$ .



Schema 1.

[\*] Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt, Ir. F. C. J. M. van Veggel, Dr. M. Bos, Dr. S. Harkema, Dr. W. Verboom  
Department of Chemical Technology, University of Twente  
PO Box 217, NL-7500 AE Enschede (Niederlande)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der AKZO INTERNATIONAL RESEARCH BV gefördert. Wir danken Prof. N. Nibbering und Herrn R. R. Fokkens, Amsterdam, für die Aufnahme der FAB-Massenspektren.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Dikupfer-Barium-Komplexes **4a** wurden durch langsame Diffusion von  $\text{Et}_2\text{O}$  in eine Lösung von **4a** in MeOH/ $\text{CH}_3\text{CN}$  (1/1) erhalten. Die Struktur des Komplexes mit dem gefalteten Makrocyclen zeigt Abbildung 2. Sie ähnelt der von **3b**.