

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*-Chlorperbenzoic acid und Aufarbeitung unter basischen Bedin-

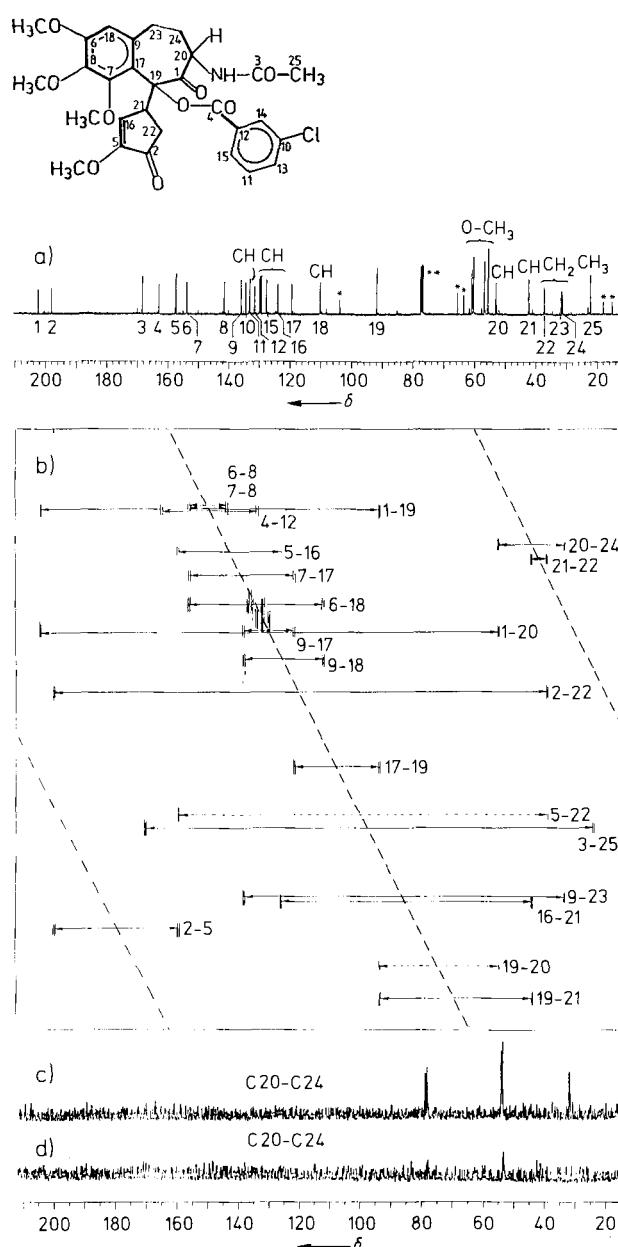


Abb. 3. 100 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 1.4 g **2** und 5 mg  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$  in 3.5 mL  $\text{CDCl}_3$ . a) Protonenentkoppeltes Spektrum mit Zuordnung der Signale gemäß der Numerierung in der Formel oben. Signale ohne  $\text{CH}_n$ -Angabe röhren von quartären C-Atomen her. \* = Signale von Verunreinigungen; \*\* = Signal von  $\text{CDCl}_3$ . b) 2D-INADEQUATE-NMR-Spektrum [13]; Pulsfolge siehe Abbildung 1c;  $t_1$ -Rauschen des  $\text{CDCl}_3$ -Signals aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. c) Spur der Konnektivität C20–C24 aus 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 eindrucksvoll 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. Frenkel, 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 Lesepulsklusters 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]  $\tau = 1/(4J)$ , ( $J = 45$  Hz).  $f_2 = 19\ 920$  Hz (8K Datenpunkte),  $f_1 = 19\ 920$  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-Spinsystem vorliegt; Konnektivitäten aus Fernkopplungen sind gestrichelt wiedergegeben. Zuordnung der Signale des Chlorophenylrestes zum Teil durch Vergleich mit Literaturwerten.

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

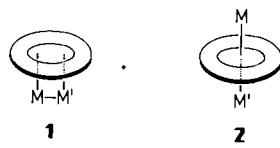
Von Gerhard E. Herberich\*, Barry J. Dunne und Bernd Heßner

Das Prinzip und der präparative Wert von Ringliganden-Übertragungen<sup>[12]</sup> sind zuerst von Maitlis et al. an (Cyclobutadien)metall-Komplexen gezeigt worden<sup>[13]</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

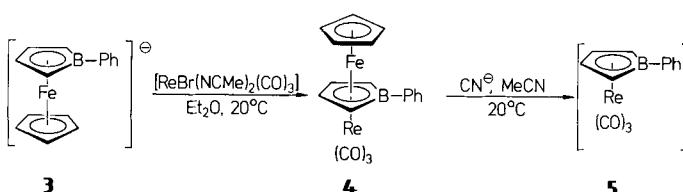
[\*\*] Tripeldeckerkomplexe, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 6. Mitteilung: [1].

beispielsweise, daß  $[(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)\text{PdBr}_2]_2$  mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  zu  $[(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ , 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  $1H$ -Borol-Komplexen, daß Ringliganden-Übertragungen auch über Tripeldecker-Zwischenstufen **2** mit bifacial verbrückenden Ringliganden ablaufen können.

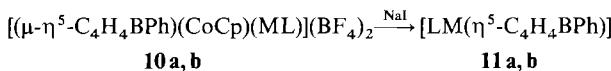
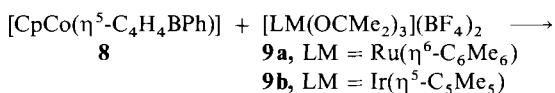
Das Natrium-borataferrocen **Na-3**<sup>[5]</sup> läßt sich in Ether mit  $[\text{ReBr}(\text{NCMe})_2(\text{CO})_3]$ <sup>[6]</sup> elektrophil zu dem stabilen, weinroten Tripeldeckerkomplex **4** aufstocken. Die Tripel-



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  $\text{KCN}$  wird **4** in das Rhenat **5** umgewandelt<sup>[8]</sup>, das als  $\text{NMe}_4^+$ -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  $1H$ -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  $\text{NaI}$  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  $\text{NaI}$  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 Maitlis 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  $\text{Et}_2\text{O}$  gibt man 825 mg (1.91 mmol)  $[\text{ReBr}(\text{NCMe})_2(\text{CO})_3]$  und röhrt ca. 12 h. Filtrieren, Einengen und Kristallisieren aus  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$  bei  $-30^\circ\text{C}$  geben 701 mg (69%) ein rotes Kristalle von **4**,  $\text{Fp} = 146^\circ\text{C}$ , Zers. bei  $289^\circ\text{C}$  [12]. –  $\text{MS}$ :  $m/z$  532 (90%,  $M^+$ ), 448 (100,  $M^+ - 3 \text{CO}$ ); IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (CO) = 2032, 1945, 1935  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , int. TMS):  $\delta = 7.70$  (m, 2  $\text{H}_\alpha$ ), 7.38 (m,  $2\text{H}_\alpha + \text{H}_p$ ), 4.27 (s, Cp), 4.94 (m, Borol-H-3,4), 3.32 (m, Borol-H-2,5,  $N = 4.1$  Hz);  $^{11}\text{B-NMR}$  (32.08 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ext.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta = 11.2$ .

Abbau von **4** zu **6** und **7**: 264 mg (0.497 mmol) **4** in 40 mL Acetonitril und 0.35 g (5.4 mmol)  $\text{KCN}$  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)  $\text{NMe}_4\text{Br}$  in wenig Wasser ein farbloser Rohprodukt. Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  liefert 164 mg (68%) dünne, farblose Plättchen von **6**,  $\text{Fp} = 141\text{--}142^\circ\text{C}$ , Zers. bei  $265^\circ\text{C}$  [12]. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  (CO) = 1970, 1867, 1855 (sh)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , int. TMS):  $\delta = 7.45$  (m, 2  $\text{H}_\alpha$ ), 7.08 (m, 2  $\text{H}_\alpha + \text{H}_p$ ), 5.01 (m, Borol-H-3,4), 3.56 (m, Borol-H-2,5,  $N = 5.9$  Hz), 2.82 (s,  $\text{NMe}_4$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (32.08 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ext.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta = 16.3$ . – **7:** Das wäßrige Filtrat aus dem Abbau von **4** wird mit Pentan überschichtet, mit 0.40 mL (5.9 mmol) 85proz. Phosphorsäure angesäuert und mit Pentan extrahiert. Durch Einengen der blaßgelben Extraktlösung, Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Kristallisieren bei  $-30^\circ\text{C}$  erhält man 128 mg (63%) orangegelbe lange Nadeln von **7**,  $\text{Fp} = 77^\circ\text{C}$ , Zers. bei  $243^\circ\text{C}$  [12]. IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (CO) = 2054, 1987, 1982  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , int. TMS):  $\delta = 7.57$  (m, 2  $\text{H}_\alpha$ ), 7.15 (m,  $2\text{H}_\alpha + \text{H}_p$ ), 4.61 (m, Borol-H-3,4), 3.39 (m, Borol-H-2,5,  $N = 6.2$  Hz), – 7.59 (s, ReH);  $^{11}\text{B-NMR}$  (32.08 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ext.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta = 6.3$ .

**10a:** Zu 167 mg (250  $\mu\text{mol}$ )  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]$ , [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 Überschichten mit 50 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  geben 198 mg (57%) rotbraune Nadeln von **10a**,  $\text{Fp} = 190^\circ\text{C}$  (Zers.) [12]. –  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , int. TMS):  $\delta = 7.90$  (m, 2  $\text{H}_\alpha$ ), 7.50 (m,  $2\text{H}_\alpha + \text{H}_p$ ), 6.05 (s, Cp), 6.42 (m, Borol-H-3,4), 5.17 (m, Borol-H-2,5), 2.20 (s,  $\text{C}_6\text{Me}_5$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (32.08 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , ext.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta = 13.0$ , – 0.8.

**11a:** Man röhrt 443 mg (632  $\mu\text{mol}$ ) **10a** und 0.75 g (5.0 mmol)  $\text{NaI}$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  liefern 84 mg (33%) **11a**.

**10b, 11b:** Man verarbeitet wie für **10a, 11a** beschrieben 400 mg (502  $\mu\text{mol}$ )  $[(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})\text{IrCl}_2]$ , [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)  $\text{NaI}$  zu und röhrt weitere 20 h bei Raumtemperatur. Aufarbeitung wie bei **11a** gibt 156 mg (33%) farblose Plättchen von **11b**,  $\text{Fp} = 158\text{--}160^\circ\text{C}$  [12]. – **10b:**  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , int. TMS):  $\delta = 7.9$  (m, 2  $\text{H}_\alpha$ ), 7.5 (m,  $2\text{H}_\alpha + \text{H}_p$ ), 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,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (32.08 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , ext.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta = 13$ , – 0.5. – **11b:**  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , int. TMS):  $\delta = 7.42$  (m, 2  $\text{H}_\alpha$ ), 7.16 (m,  $2\text{H}_\alpha + \text{H}_p$ ), 4.77 (m, Borol-H-3,4), 3.89 (m, Borol-H-2,5,  $N = 5.0$  Hz), 1.88 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (32.08 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , ext.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta = 11.9$ .

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. Rubzhev, 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;  $[(\mu-\eta^3-2\text{-MeC}_3\text{H}_4)(\mu-\text{Cp})\{\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\}_2](\text{Pd-Pd})$ : H. Werner, D. Tunc, G. Parker, C. Krüger, D. J. Brauer, *ibid.* **87** (1975) 205 bzw. **14** (1975) 185;  $[(\mu-\text{C}_6\text{H}_6)_2\{\text{Pd}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2\}_2](\text{Pd-Pd})$ : 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.

## Heteronukleare 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, Sybott Harkema, Willem Verboom und David N. Reinhoudt\*

Bei fast allen bisher beschriebenen Modellverbindungen für das aktive Zentrum von Dikupfer-Metallocproteinen 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

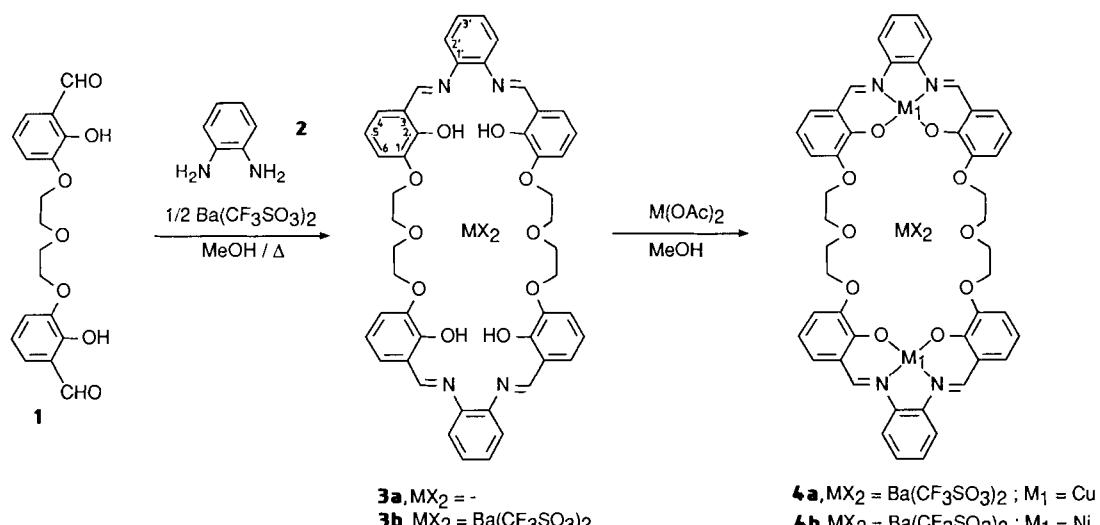
denen „weiche“ Kationen als elektrophile Zentren fixiert sind<sup>[3]</sup>. Darüber hinaus zeigten wir, daß in solchen Metalloc-Makrocyclen harte Kationen wie Alkali- und Erdalkali-Kationen cokomplexiert werden können und so heteronukleare zweikernige Komplexe gebildet werden<sup>[4, 5]</sup>. Wir beschreiben 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  $[M - \text{CF}_3\text{SO}_3]^\oplus$ .

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 Makrocyclus ist so um das Barium-Ion gefaltet, daß dessen Koordination durch alle zehn Sauerstoffatome des Makrocyclus 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*-Phenylenbis(salicylidienaminato)(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  $[M - \text{CF}_3\text{SO}_3]^\oplus$  bzw.  $[M - \text{CF}_3\text{SO}_3 + \text{H}]^\oplus$ .



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 Makrocyclus zeigt Abbildung 2. Sie ähnelt der von **3b**.