

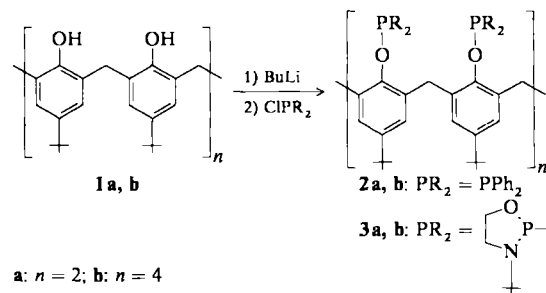
- [6] Weg **B** siehe zum Beispiel a) A. Miyashita, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1255; b) A. Miyashita, H. Shitara, H. Nohira, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 850; c) *Organometallics* 4 (1985) 1463; d) B. Cetinkaya, P. Dineuf, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 206; e) T. W. Bodnar, E. J. Crawford, A. R. Cutler, *Organometallics* 5 (1986) 947; f) C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, J. A. Ramirez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 304.
- [7] a) M. Hidai, T. Kashiwagi, T. Ikeuchi, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.* 30 (1971) 279; b) M. Hidai, Y. Uchida, I. Ogato, *Organotransition Met. Chem. Proc. Jpn.-Am. Semin. 1st* (1974) 265; *Chem. Abstr.* 86 (1977) 42729; c) S. Otsuka, K. Tani, I. Kato, O. Teranaka, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 2216; d) M. Uchino, K. Asagi, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Organomet. Chem.* 84 (1975) 93; M. Uchino, A. Yamamoto, S. Ikeda, *ibid.* 24 (1970) C 63; e) M. Foa, L. Cassar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 2572; f) P. E. Garrou, R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4115; g) M. Troupel, Y. Rollin, S. Sibille, J. F. Fauvarque, J. Perichon, *J. Chem. Res. Synop.* 1980, 24, 147; h) T. T. Tsou, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6319; i) D. R. Fahey, J. E. Mahan, *ibid.* 99 (1977) 2501; j) A. Morvillo, A. Turco, *J. Organomet. Chem.* 208 (1981) 103.
- [8] a) D. R. Coulson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1968, 1530; b) P. Fitton, E. A. Rick, *J. Organomet. Chem.* 28 (1971) 287; c) R. D. Rieke, A. V. Kavaliunas, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 3069; d) J. V. Caspar, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6718.
- [9] a) D. H. Gerlach, A. R. Kane, G. W. Parschall, J. P. Jesson, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3543; b) R. S. Paonessa, A. L. Prigano, W. C. Troglor, *Organometallics* 4 (1985) 647; c) J. Fornies, M. Green, J. L. Spencer, F. A. Gordon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1006.
- [10] Röntgenstrukturanalyse von **6a**: $C_{40}H_{76}P_2ClPd$; $P2_1/c$; $a = 17.686(6)$, $b = 9.656(4)$, $c = 27.845(9)$ Å, $\beta = 101.04(2)^\circ$, $V = 4667.3$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.241$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 4.7$ cm⁻¹, Philips-PW-1100/16-Diffraktometer; 173 K; 5312 gemessene Reflexe, gemittelt zu 5195, davon beobachtet 3827 ($I \geq 3\sigma(I)$; $R = 0.054$, $R_w = 0.075$).
- [11] W. A. Henderson, Jr., C. A. Streuli, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5791.
- [12] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2956.
- [13] Siehe F. Ozawa, N. Kawasaki, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Organometallics* 6 (1987) 1640, zit. Lit.
- [14] R. Mutin, C. Lucas, J. Thivolle-Cazat, V. Dufaud, F. Dany, J. M. Basset, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 896.

Aggregation von Metall-Ionen durch funktionalisierte Calixarene; Synthese und Struktur eines achtkernigen Kupfer(I)-chlorid-Komplexes **

Von Carlo Floriani,* Denis Jacoby, Angiola Chiesi-Villa und Carlo Guastini

Calixarene^[1] zeichnen sich durch einige Besonderheiten aus, z. B. einen hydrophoben und einen hydrophilen Bereich, einen Rezeptorhohlraum und die Möglichkeit zur Funktionalisierung der Donoratome; somit sind Calixarene sehr attraktive Moleküle für die Bindung von Metall-Ionen^[2] in Form von Aggregaten. Bei der Fixierung und Aktivierung bestimmter Substrate könnten in solchen Metall-Derivaten der Hohlraum und die Metall-Ionen synergetisch wirken. Dementsprechend setzten wir *p*-tert-Butyl-calix[4]aren **1a**^[3] und *p*-tert-Butyl-calix[8]aren **1b** mit Chlordiphenylphosphan oder 3-tert-Butyl-2-chlor-1,3,2-oxazaphospholidin zu den mehrzähligen Phosphorliganden^[4] **2a, b** bzw. **3a, b** um (Schema 1).

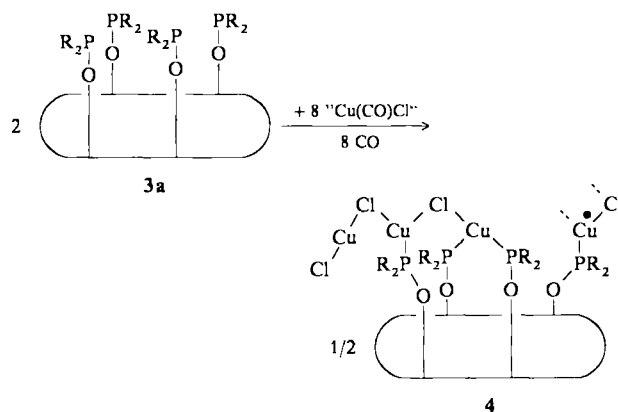
Die Verbindungen **2a, b** und **3a, b** können in sehr guten Ausbeuten in reiner kristalliner Form isoliert werden (vgl. Experimentelles). Wegen ihres hohen Lösungsmittelgehalts zersetzen sich die Kristalle sehr leicht durch Verlust von Lö-



Schema 1.

sungsmittelmolekülen; daher sind die Kristalle für Röntgenstrukturanalysen oft ungeeignet. Ein weiteres Problem der Calixaren-Chemie sind die vielen möglichen Konformationen; jedoch läßt sich durch Anbringen sperriger Gruppen an den Sauerstoffatomen eine Konformation „einfrieren“^[1]. Wir konnten nun die Konusform von **2a** und **4**, einem Metallderivat von **3a**, durch NMR- und Röntgenstrukturuntersuchungen bestätigen.

Als Quelle für Kupfer(I), ein Metall-Ion mit einer hohen Affinität zu phosphorhaltigen Liganden, verwendeten wir $[\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}]_n$ ^[5]. Die Reaktion von **3a** mit $[\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}]_n$ ergab eine polymetallische Spezies **4** mit einem Kupfer-Ion pro Phosphoratom. In Schema 2 ist nur die Hälfte des symmetrischen Dimers **4** wiedergegeben.



Schema 2. Der Punkt kennzeichnet das Symmetriezentrum.

Dieses Resultat wird durch die analytischen Daten (vgl. Experimentelles) bestätigt und durch das Beispiel der Struktur von **4**^[6] in Abbildung 1 illustriert. Der Komplex **4** ist ein zentrosymmetrisches Molekül, in dem die acht Phosphoratome von zwei *p*-tert-Butyl-calix[4]aren-Einheiten zwei bindende Oberflächen für je drei Kupferatome bilden. Die Art der Aggregation einer solchen polymetallischen Spezies hängt ab von 1) den Koordinationserfordernissen des Metalls; 2) der Nähe der Phosphoratome im Calixaren; 3) der Bindungsweise des Chloroliganden. Die vier Kupferatome bilden in jeder Molekülhälfte eine unregelmäßige Metallkette, deren Anordnung von den oben genannten Faktoren bestimmt wird. Da die Reaktion im stöchiometrischen Verhältnis und in Abwesenheit anderer guter Liganden für Kupfer(I) durchgeführt wurde, behalten die Metallzentren niedrige Koordinationszahlen. Die wesentlichen Struktureigenschaften des Komplexes **4** können folgendermaßen zusammengefaßt werden: 1) Die Konformation einer Molekülhälfte entspricht der Konuskonformation von Calix[4]arenen, in der die Sauerstoffatome beinahe in einer Ebene auf einer Seite des Moleküls angeordnet sind. Sie bilden eine unregelmäßige Ellipse mit den Hauptachsen O1...O3 [3.536(13) Å]

[*] Prof. Dr. C. Floriani, Dr. D. Jacoby

Section de Chimie, Université de Lausanne
Place du Château 3, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

Prof. Dr. A. Chiesi-Villa, Prof. Dr. C. Guastini
Istituto di Strutturistica Chimica

Centro di Studio per la Strutturistica Diffattometrica del CNR
Università di Parma, I-43100 Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (S.N.F. 2000-005536) gefördert.

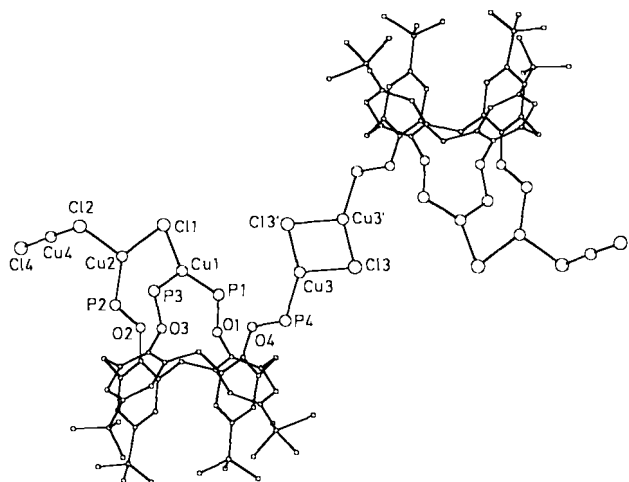


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes **4** im Kristall. Die Oxazaphospholidin-Ringe und die dazugehörigen Strukturparameter sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen worden. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1-C11 2.251(5), Cu1-P1 2.210(4), Cu1-P3 2.233(6), Cu2-C11 2.275(5), Cu2-C12 2.295(5), Cu2-P2 2.167(5), Cu3-C13 2.217(6), Cu3-C13' 2.253(6), Cu3-P4 2.137(6), Cu4-C12 2.120(8), Cu4-C14 2.077(8), P1-O1 1.621(11), P2-O2 1.638(10), P3-O3 1.605(10), P4-O4 1.671(10); P1-Cu1-P3 129.5(2), C11-Cu1-P3 114.7(2), C11-Cu1-P1 114.6(2), C12-Cu2-P2 120.0(2), C11-Cu2-P2 136.7(2), C11-Cu2-C12 103.2(2), C13-Cu3-P4 148.0(3), C13'-Cu3-P4 111.2(2), C13-Cu3-C13' 99.3(2), C12-Cu4-C14 178.8(3). Der Hochstrich symbolisiert eine Transformation von x , $-y$, $1-z$.

und O2...O4 [5.994(12) Å]; die übrigen O...O-Abstände reichen von 3.255(11) bis 3.897(11) Å. 2) P1, P2 und P3 liegen an den Ecken eines fast gleichschenkligen Dreiecks (nahezu parallel zur Ebene O1,O2,O3,O4); die Phosphoratome an den kürzeren Seiten P1...P3 [4.019(6) Å] bzw. P2...P3 [4.115(7) Å] chelatisieren und verbrücken die Atome Cu1 bzw. Cu2. Der Abstand P1...P2 beträgt 4.457(6) Å, während die P...P-Abstände zu P4 (um 1.864(6) Å aus der Ebene P1,P2,P3 verschoben) zwischen 5.504(7) und 8.995(6) Å liegen. 3) Die Aggregationsweise scheint Resultat eines Kompromisses zwischen der Flexibilität des Liganden und den Koordinationserfordernissen des Kupfers zu sein. Die Fähigkeit des Chlors zur Verbrückung ist nicht nur für die Bildung des Dimers von Bedeutung, sondern auch für die Vervollständigung der Koordination benachbarter Kupferatome. Diese sind sehr anpassungsfähig bei der Einnahme digonaler (Cu4) oder trigonaler (Cu1, Cu2, Cu3) Koordination und der Bindung von Chloratomen in sehr unterschiedlichen Abständen (siehe Abb. 1). 4) Die Cu...Cu-Abstände resultieren aus geometrischen Erfordernissen des Liganden und variieren zwischen 2.930(3) Å (Cu1...Cu2), 2.960(4) Å (Cu3...Cu3') und 3.342(4) Å (Cu2...Cu4).

Experimentelles

Synthese von **2a,b** und **3a,b**: Die angegebene Arbeitsvorschrift ist für **2a** formuliert, gilt aber sinngemäß auch für die anderen Verbindungen. Die Ausbeuten liegen zwischen 70 und 85%, bezogen auf die umkristallisierten Feststoffe. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind mit der vorgeschlagenen Formel in Einklang. Spektroskopische und analytische Messungen wurden an gründlich im Vakuum getrockneten Kristallen durchgeführt. – 77.5 mL einer Lösung von BuLi (1.6 M, 0.125 mol) in Hexan wurden bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 20.0 g (0.031 mol) **1a** in 300 mL THF gegeben. Es bildete sich eine orangefarbene Lösung, die ein wenig eines weißen, unlöslichen Feststoffs enthält. Dann wurden 22.8 mL (0.125 mol) ClPPh₂ zugegeben, wobei die Suspension bei 0 °C gehalten wurde. Die entstehende hellbraune Lösung wurde 2 h auf 60 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde verdampft und der Rückstand in 300 mL Toluol gelöst. Nach Filtration zur Entfernung von LiCl wurden 75% des Toluols abdestilliert. Langsame Zugabe von CH₃CN ergab einen hellgelben, kristallinen Feststoff (31.0 g, 72%), der durch Umkristallisation aus Toluol/Acetonitril in Form von weißen Kristallen erhalten und im Vakuum getrocknet wurde. Eine Röntgenstrukturanalyse belegt die vorgeschlagene Struktur. $F_p = 225-227^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1.03$ (s, 9H, *t*Bu), 2.14 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, CH₂), 4.00 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, CH₂), 6.58 (s, 2H, C₆H₅), 7.07–7.44 (m, 10H, C₆H₅).

Synthese von **4**: Eine Suspension von 0.74 g (7.50 mmol) CuCl in 300 mL THF ergab nach Umsetzung mit Kohlenmonoxid eine Suspension des weißen, mikrokristallinen „CuCOCl“ [5]. 2.28 g (1.86 mmol) festes **3a** wurden dann bei Raumtemperatur zugegeben, wobei sich rasch Kohlenmonoxid entwickelte. Die Suspension wurde 1 h auf 50 °C erwärmt und danach filtriert. Das Lösungsmittelvolumen wurde auf ein Drittel verringert; dabei schied sich ein mikrokristalliner, weißer Feststoff ab (2.60 g, 86%). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus der Mutterlauge erhalten. Die beiden Feststoffe sind identisch. Die Analyse wurde an Kristallen durchgeführt, die im Vakuum vom Lösungsmittel befreit worden waren. Der Anteil an Lösungsmittel betrug nach GC- und $^1\text{H-NMR}$ -Bestimmung ca. 2.5 THF-Moleküle pro Calix[4]aren-Einheit. Die Lösungsmittelmoleküle sind nur locker gebunden. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 0.57-1.81$ (Serie von Singulets, 18H, *t*Bu), 3.12–4.10 (Serie von Multipletts, 6H, CH₂), 6.64–7.17 (m, 2H, C₆H₅). Zum Vergleich ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des freien Liganden **3a** angegeben (gleiche Bedingungen): $\delta = 0.966-1.303$ (Singulets, 18H, *t*Bu), 2.97–5.31 (Multipletts, 6H, CH₂), 6.64–6.94 (Multipletts, 2H, C₆H₅).

Eingegangen am 21. Juni,
ergänzte Fassung am 20. Juli 1989 [Z 3406]

- [1] C. D. Gutsche, *Prog. Macrocyclic Chem.* **3** (1987) 93.
- [2] Komplexe mit Metallatomen an den Calixaren-Sauerstoffzentren siehe a) B. M. Furphy, J. M. Harrowfield, D. L. Kepert, B. W. Skelton, A. H. White, F. R. Wilner, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 4231; b) S. G. Bott, A. W. Coleman, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 610; c) M. M. Olmstead, G. Sigel, H. Hope, X. Xu, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 8087; d) G. E. Hofmeister, F. E. Hahn, S. F. Pedersen, *ibid.* **111** (1989) 2318; e) G. D. Andreotti, G. Calestani, F. Uguzzoli, A. Arduini, E. Ghidini, R. Ungaro, *J. Inclusion Phenom.* **5** (1987) 123.
- [3] C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. Hyun No, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3782.
- [4] B. L. Tumanskii, T. E. Kron, S. P. Solodovnikov, N. N. Bubnov, M. I. Kabashnik, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1982**, 2692; S. D. Pastor, J. L. Hyun, P. A. Odorisio, R. K. Rodebaugh, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6547.
- [5] M. Pasquali, C. Floriani, A. Gaetani-Manfredotti, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3382.
- [6] Struktur von **4**: C₁₃₆H₂₀₈Cl₈Cu₈N₈O₁₆P₄·5C₄H₈O, $M_r = 3611.5$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 18.175(2)$, $b = 22.033(2)$, $c = 15.523(1)$ Å, $\alpha = 106.19(1)$, $\beta = 112.29(1)$, $\gamma = 89.66(1)^\circ$, $V = 5488.62(10)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.093$ g cm⁻³, $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178$ Å, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 26.87$ cm⁻¹; Kristallabmessungen $0.30 \times 0.46 \times 0.55$ mm³. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode (Patterson- und Fourier-Synthese) gelöst und mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Für 6285 beobachtete, unabhängige Strukturamplituden [$I > 2\sigma(I)$, Absorptionskorrektur], die bei Raumtemperatur auf einem Siemens-AED-Diffraktometer im Bereich von $6^\circ < 2\theta < 120^\circ$ aufgenommen wurden, beträgt der R -Wert 0.089. Fünf unabhängige Reste in weit vom Komplex entfernten Bereichen, die fünf „partiellen“ THF-Molekülen entsprechen, wurden durch sukzessive Differenz-Fourier-Synthese gefunden und unter Erprobung verschiedener Besetzungsfaktoren isotrop verfeinert. Die beste Anpassung wurde mit Besetzungsfaktoren gefunden, die einem Molverhältnis Dimer/THF von 1/5 entsprechen. Die Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt. Benzolringe und THF-Moleküle wurden als starre Körper behandelt. Alle Berechnungen wurden mit SHELX 76 durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der elektrophile Methylenkomplex [Ir₂(μ-CH₂)(CO)₄(PMe₂CH₂PMe₂)₂][CF₃SO₃]₂ und seine Reaktion mit H⁺ zu einem Methyl-verbrückten Komplex **

Von Mark K. Reinking, Phillip E. Fanwick
und Clifford P. Kubiak *

Wir berichten hier über die Synthese und die Chemie eines neuartigen elektrophilen μ-Methylenkomplexes. Der erste

[*] Prof. C. P. Kubiak [*], M. K. Reinking, P. E. Fanwick
Department of Chemistry, Purdue University
West Lafayette, IN 47907 (USA)

[*] Research Fellow der Alfred P. Sloan Foundation 1987–1989

[**] Diese Arbeit wurde von der NSF (CHE-8707963) und der Johnson-Mathey Inc. (IrCl₃-Spende) gefördert.