

Err: < 0.01 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte: $+ 2.58 \text{ e}_s \text{ \AA}^{-3}$ in 85 pm und $- 2.77 \text{ e}_s \text{ \AA}^{-3}$ in 91 pm Abstand vom Osmiumatom. – IR [cm^{-1}]: $\nu(\text{OsO}) = 904$ vs (CS_2), 868 vs (KBr); ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 3.91$ (s, 6H; CH_3), 8.35 (m, 2H; CH), 6.79 (m, 1H; CH), 6.51 (m, 2H; CH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = -10.74$ (CH_3), 124.6, 139.0, 147.1 (CH); ^{17}O -NMR (54.2 MHz, C_6H_6 , 20°C , Standard externes H_2O): $\delta = 745$; FD-MS (CH_2Cl_2 , ^{192}Os): m/z 333 (Monomer; rel. Int. 11%).

[12] 5: rote Kristalle, Zers. ab ca. 150°C , sublimierbar bei $50^\circ\text{C}/760$ Torr. IR (KBr) [cm^{-1}]: $\nu(\text{OsO, term.}) = 950$ vs, $\nu(\text{OsO, Ester}) = 634$ m; ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 0.93$ (s, 6H; CCH_3), 1.27 (s, 6H; CCH_3), 3.87 (s, 6H; OsCH_3); ^{13}C -NMR (100.5 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 18.28$ (OsCH_3), 24.63 (CCH_3), 25.80 (CCH_3), 90.94 (CCH_3); ^{17}O -NMR (54.2 MHz, Pentan, 20°C , Standard externes H_2O): $\delta = 675$; EI-MS (70 eV, ^{192}Os): m/z (M^+ , 5%).

[13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen von **3a** und **4** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54862, der Autoren und Zeitschriftenzitate angefordert werden.

[14] So lassen sich von CH_3ReO_3 abgeleitete Glykolat-Komplexe analog synthetisieren und alkylieren: W. A. Herrmann, P. Watzlowik, unveröffentlicht.

Neuartige Metalleinschlußverbindungen**

Von John S. Bartlett, James F. Costello, Shrock Mehani, S. Ramdas, Alexandra M. Z. Slawin, J. Fraser Stoddart* und David J. Williams

Hoch geordnete im Labor hergestellte Moleküle wie Makrocyclen^[1], überbrückte Polymakrocyclen^[2] und Cyclophane^[3] sind von besonderem Interesse für die Untersuchung nichtkovalenter bindender Wechselwirkungen in supramolekularen Systemen^[4]. Die acyclischen Analoga dieser Verbindungen haben dagegen nur geringe Beachtung gefunden, da man sie als für den Erkennungsvorgang zu wenig präorganisiert^[5] ansah. Trotzdem hat die Erforschung nichtcyclischer Wirtmoleküle elegante^[6–10] und spektakuläre^[11] Beispiele für die Komplexierungsfähigkeiten dieser Systeme hervorgebracht. Frühere Untersuchungen^[12] über den Einschluß von Alkalimetall-Ionen durch funktionalisierte acyclische Oligoether^[13] haben uns dazu ermutigt, diesen Ansatz aufzugreifen, um Liganden zu entwickeln^[14], die Erdalkalimetall-Dikationen schnell (Kinetik) und selektiv (Thermodynamik) komplexieren können^[15]. Ausgangspunkt unserer Überlegungen war, daß der Einbau einer Oligoetherkette und eines Paares nucleophiler „Zangen“ in ein acyclisches Molekülgerüst zu einer neuen Klasse von Liganden führen könnte, die geeignet wären, schnell und selektiv stabile, „Skorpion“-artige^[16] Chelate mit Dikationen zu bilden.

[*] Dr. J. F. Stoddart, J. F. Costello
Department of Chemistry, The University
GB-Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

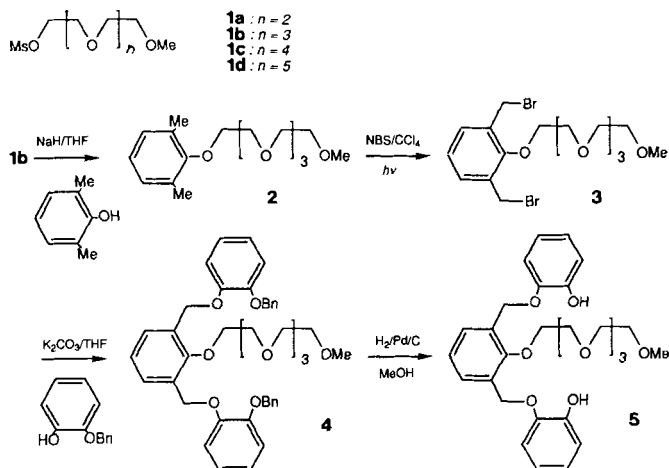
Dr. J. S. Bartlett
Belgrave House
BP Chemicals
GB-London SW1W 0SU (Großbritannien)

A. M. Z. Slawin, Dr. D. J. Williams
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
GB-London SW7 2AY (Großbritannien)

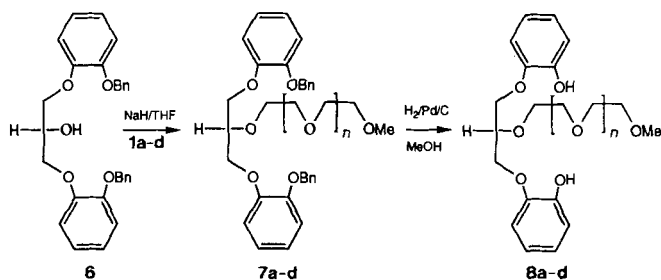
Dr. S. Mehani, Dr. S. Ramdas
Sunbury Research Centre
BP Research
GB-Middlesex TW16 7LN (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde durch einen SERC CASE Award und durch BP Chemicals Ltd., Großbritannien, gefördert.

Wir berichten nun über die Synthese einer Reihe von Skorpion-artigen Liganden für den Einschluß von Metall-Ionen und über die Art ihrer Wechselwirkung mit dem Metall-Ion in Lösung und im festen Zustand. Erste Zielmoleküle waren die Verbindungen **4** und **7b**, die ein planares bzw. tetraedrisches Zentrum mit drei Armen aufweisen. Wichtige Zwischenstufen bei der Synthese Skorpion-artiger Liganden wie **5** und **8a–d** sind die mesylierten Monomethylether **1a–d**^[17].



Die Umsetzung von **1b** mit Natrium-2,6-dimethylphenoxid ergibt Verbindung **2**, welche durch Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und Reaktion mit Kalium-*o*-benzoyloxyphenoxid in **4**, den Dibenzylether von **5**, überführt wird. Setzt man die Mesylate **1a–d** mit dem Natriumalkoholat von **6**^[18] um, so erhält man die Produkte **7a–d**, die Benzylether der Verbindungen **8a–d**.



^1H -NMR-Spektren der Komplexe **4** · $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ und **7b** · $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ lieferten eindeutige Hinweise auf den Einschluß der Ba^{2+} -Ionen. Es werden deutliche durch das Metall-Ion induzierte Tieffeldverschiebungen beobachtet, die zur Trennung und Vereinfachung einiger Spinsysteme führen. Am auffälligsten sind diese Veränderungen bei den Protonen der Catechol-Reste von **7b** und **4** (besonders die Protonen *ortho* zum Sauerstoff-Substituenten erfahren eine deutliche Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta \approx 0.20$) und bei den Protonen des Glycerin-Teils von **7b** (hier weisen die Methylenprotonen und das Methinproton $\Delta\delta$ -Werte von ca. 0.25 bzw. 0.10 auf). Es ist offensichtlich, daß viele der Sauerstoffatome des Liganden an der Koordination des Metall-Ions beteiligt sind.

Tabelle 1 enthält unter anderem die relativen Affinitäten von **4** und **7b** zu Alkali- und Erdalkalimetallpikraten^[19]. Es ist deutlich zu erkennen, daß **7b** und **4** eine Größenselektivität

Tabelle 1. Assoziationskonstanten K_a [M^{-1}] in CHCl_3 einer Reihe neutraler acylischer Oligoether-Liganden [a] mit Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Ionen, gemessen nach der Pikrat-Extraktions-Methode [19].

Ligand	Li^{\oplus}	Na^{\oplus}	K^{\oplus}	Rb^{\oplus}	Cs^{\oplus}	$\text{Mg}^{2\oplus}$	$\text{Ca}^{2\oplus}$	$\text{Sr}^{2\oplus}$	$\text{Ba}^{2\oplus}$
2	<100	140	360	160	<100	<100	130	340	630
4	160	1300	1600	610	220	140	500	900	1500
7a	200	700	3200	930	500	<100	290	720	12 000
7b	670	1100	3800	1100	800	180	700	1700	24 000
7c	740	1000	5100	2000	1500	230	610	2500	46 000
7d	900	2400	17 000	4700	3500	260	800	31 000	100 000

[a] K_a -Werte $\leq 1000 \text{ M}^{-1}$ sind mit einer Ungenauigkeit von etwa 10 % behaftet.

tät für Ionenradien von ca. 1.3 \AA (K^{\oplus} und $\text{Ba}^{2\oplus}$) zeigen. Zudem fällt auf, daß K^{\oplus} -Ionen durch **7b** anscheinend besser komplexiert werden als durch **4**. Das härtere $\text{Ba}^{2\oplus}$ -Ion bindet an den Liganden **7b**, der ein tetraedrisches Zentrum aufweist, sogar ca. 16mal stärker als an den Liganden **4** mit seinem planaren Zentrum. Um weitere Hinweise auf die Art der Bindung zwischen **7b** und $\text{Ba}^{2\oplus}$ -Ionen zu erhalten, haben wir untersucht, wie sich die Komplexierung auf die ^1H -Spin-Gitter-Relaxationszeiten^[20] des Liganden auswirkt. Durch das Dikation werden die Relaxationsgeschwindigkeiten der Protonen in den Bismethylen- und Methyleinheiten der Oligoetherkette um 70–85 % erhöht. Ursache dafür könnte sein, daß die Mobilität der Oligoetherkette herabgesetzt ist, weil sich diese Kette um das Metall-Ion „gewickelt“ hat.

Durch Computer-gestützte Molecular-Modelling-Studien^[21] haben wir einen Einblick erhalten, warum **7b** bessere Komplexierungseigenschaften als **4** aufweist und wie sich die Ionenselektivität der Liganden erklären läßt. **7b** ähnelt einem nichtcyclischen^[22] Cryptanden mit Kohlenstoff als Brückenkopffatom^[23] und ist folglich sehr viel besser dazu geeignet, eine Art Hohlraum für ein Metall-Ion passender Größe zu bilden, als **4** mit seinem planaren Zentrum. In Gegenwart eines Metall-Ions versucht **7b** durch Schaffung eines derartigen pseudo-Hohlraums um das Ion möglichst viele Ion-Dipol-Wechselwirkungen zu bilden. Die Molecular-Modelling-Studien zeigten, daß bei der Komplexierung kleiner Metall-Ionen (z. B. Li^{\oplus} , Na^{\oplus}) eine starke sterische Hinderung zwischen der Oligoetherkette und den Benzylsubstituenten in **7b** auftritt, was destabilisierende intramolekulare Wechselwirkungen sterischer Art und eine geringe Zahl stabilisierender elektronischer Wechselwirkungen zur Folge hat. Die geringere Bindungsaffinität von **4** und **7b** (Tabelle 1) zu größeren Ionen (Rb^{\oplus} , Cs^{\oplus}) läßt sich möglicherweise damit begründen, daß diese Liganden die normale Koordinationszahl dieser weicheren Kationen nicht abdecken können.

Für eingehendere Untersuchungen des Zusammenspiels von Ionengröße und intramolekularer sterischer Hinderung haben wir auch die Liganden **7a**, **7c** und **7d** hergestellt mit der Absicht, ihr Selektivitätsverhalten mit dem der entsprechenden Diphenole **8a–d** zu vergleichen. Tabelle 1 zeigt, daß die allgemeine Affinität zu Ionen mit einem Ionenradius von etwa 1.3 \AA erhalten bleibt und daß die Bindungskonstante für die Komplexierung von $\text{Ba}^{2\oplus}$ -Ionen mit jedem zusätzlichen Sauerstoffatom im Liganden um den Faktor 2 steigt. Die Affinität von **7d** zu $\text{Sr}^{2\oplus}$ -Ionen scheint verglichen mit der seiner niedrigeren Homologe ungewöhnlich hoch. Man sollte erwarten, daß in einem Skorpion-artigen Komplex aus **7d** und dem kleineren, härteren $\text{Sr}^{2\oplus}$ -Ion (Ionenradius 1.1 \AA) eine starke sterische Hinderung auftritt, so daß zu vermuten ist, daß in diesem Fall eine andere Art der Komplexbildung vorliegt.

Die Diphenole **8a–d** konnten aus den entsprechenden Dibenzylethern **7a–d** durch katalytische Hydrierung ($\text{H}_2/\text{Pd}/\text{C}$) in guten Ausbeuten erhalten werden. Der Ligand **5** wurde

auf ähnliche Weise aus **4** hergestellt. Da in **4** jedoch auch das planare Zentrum benzylich gebunden ist, verlief diese Umsetzung nur mit geringer Ausbeute. Ein gemeinsames Merkmal der ^1H -NMR-Spektren (in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) der Liganden **8a–d** und **5b** ist, daß in Gegenwart eines Äquivalents $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ – zusätzlich zu den signifikanten Ionen-induzierten chemischen Verschiebungen – eine starke Tieffeldverschiebung ($\Delta\delta = 2.5$) der Signale der OH-Protonen auftritt. Wir führen dies auf eine Thiocyanat-Wasserstoff-Brückenbindung zurück, da mit Pikrat als Gegenion keine derartige Tieffeldverschiebung auftrat.

Die Abspaltung der sterisch anspruchsvollen Benzylgruppen sollte eine Verringerung der bei der Komplexierung auftretenden intramolekularen Abstoßungskräfte bewirken und damit ein engeres Umschließen des Metall-Ions ermöglichen. Strahlt man im NMR-Experiment beim Komplex **8b** · $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ mit der Resonanzfrequenz der Protonen der Oligoether-Methylgruppe ein, so beobachtet man einen NOE beim Signal der Protonen *ortho* zu den OH-Gruppen. Dies bedeutet, daß sich die Methyl- und die *ortho*-Protonen als Folge des Metalleinschlusses räumlich nahe kommen.

Vom Komplex **8c** · $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ · Me_2CO konnten Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse^[24] geeignet waren. Diese Analyse bestätigt den Skorpion-artigen Charakter des Komplexes, in dem das Barium-Ion elffach koordiniert ist (Abb. 1). Alle zehn Sauerstoffatome von **8c** sind mit Abständen von 2.82 bis 2.99 \AA an das Metall koordiniert, und die elfte Koordinationsstelle ist durch ein Acetonmolekül aus dem Lösungsmittel besetzt (Ba-O 2.76 \AA). Die Komplexierung des Barium-Ions durch alle Sauerstoffatome der Oligoetherkette wird – abgesehen von einer „Abflachung“ bei der letzten Bismethylenedioxy-

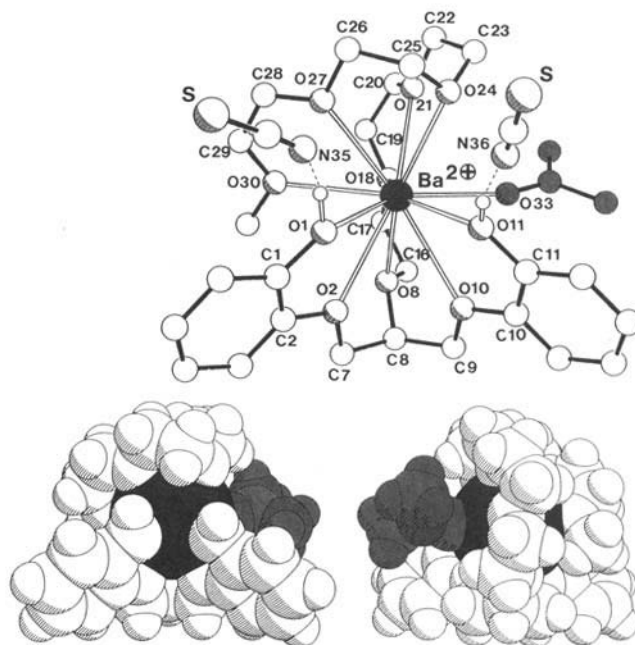


Abb. 1. Struktur von **8c** · $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ · Me_2CO im Kristall. Oben: Kugel-Stab-Modell; kristallographische Daten: orthorhombisch, $a = 11.925(2)$, $b = 13.267(2)$, $c = 23.295(5) \text{ \AA}$, $V = 3685 \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.48 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_K\alpha) = 101 \text{ cm}^{-1}$; 2646 unabhängige, absorptionskorrigierte Reflexe [$I_F \geq 3 \sigma(I_F)$], $2\theta \leq 116^\circ$, $R = 0.035$, $R_w = 0.035$. Ba-O-Abstände [Å]: Ba-O1 2.871(5), Ba-O2 2.985(5), Ba-O8 2.815(5), Ba-O10 2.973(5), Ba-O11 2.860(5), Ba-O18 2.907(5), Ba-O21 2.925(5), Ba-O24 2.816(5), Ba-O27 2.867(6), Ba-O30 2.862(6), Ba-O33 2.762(7). Längen der Wasserstoffbrücken [Å]: O1...N35 2.74(1), O11...N36 2.70(1). Torsionswinkel [°]: O2-C7-C8-C9 70.2(8), C7-C8-C9-O10 -63.4(8), O8-C16-C17-O18 50.5(10), O18-C19-C20-O21 -40.2(12), O21-C22-C23-O24 -50.6(10), O24-C25-C26-O27 48.7(10), O27-C28-C29-O30 -10.5(19). Unten: Kalottenmodell, links Blickrichtung wie beim Kugel-Stab-Modell, rechts aus der entgegengesetzten Richtung. Das Ba^{2+} -Ion ist schwarz und das Acetonmolekül grau gezeichnet.

Einheit – erreicht, ohne daß die charakteristische *gauche*-O-C-C-O- und *anti*-C-C-O-C-Konformation der Oligoetherkette merklich gestört wird. Jede OH-Gruppe bildet eine starke O-H...N-Wasserstoffbrücke zum Thiocyanat-Geignon.

Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß bei der Komplexbildung dreiarmlige Liganden mit einem tetraedrischen Zentrum (**7a–d**, **8a–d**) denen mit einem planaren Zentrum (**4**, **5**) überlegen sind.

Experimentelles

2: Die Umsetzung von 2,6-Dimethylphenol (NaH/THF/66 °C) mit dem Mesylat **1b** (1 Moläquivalent) führte nach Chromatographie (SiO₂, EtOAc/CHCl₃) zu einem Öl (62 %), das als **2** charakterisiert wurde. EI-MS: *m/z* 312 (*M*⁺); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.27 (s, 6H), 3.35 (s, 3H), 3.51–3.98 (m, 16H), 6.83–6.92 (m, 3H).

3: Eine Suspension aus NBS (12.5 g, 70 mmol) und **2** (10 g, 32 mmol) in CCl₄ (200 mL) wurde 1 h unter Rühren bestrahlt (Hanovia photochemischer Reaktor). Das Reaktionsgemisch wurde chromatographisch gereinigt (SiO₂, CHCl₃/MeOH), wobei nacheinander das Monobromid und **3** als Öle isoliert wurden.

3: 3.7 g (24 %); CI-MS: *m/z* 488 ([*M* + NH₄]⁺); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.38 (s, 3H), 3.53–3.59 (m, 2H), 3.64–3.81 (m, 10H), 3.82–3.93 (m, 2H), 4.23–4.31 (m, 2H), 4.64 (s, 4H), 7.14 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 7.52 (d, *J* = 7 Hz, 2H).

4: Eine Lösung von **3** (0.6 g, 1.2 mmol) in wasserfreiem THF (50 mL) wurde unter Stickstoff über 2 h zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von *o*-Benzoyloxyphenol (0.61 g, 3 mmol) und K₂CO₃ (1.2 Moläquivalente) in wasserfreiem THF (100 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 72 h unter Rückfluß erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und im Vakuum eingedunstet. Nach chromatographischer Reinigung an SiO₂ (CHCl₃/Et₂O = 4/1, v/v) erhielt man **4** als klares, farbloses Öl. FAB⁺-MS: *m/z* 731 ([*M* + Na]⁺); ¹H-NMR (D₂O/MeOH): δ = 3.23 (s, 3H), 3.39–3.42 (m, 2H), 3.48–3.55 (m, 10H), 3.65–3.69 (m, 2H), 4.17–4.20 (m, 2H), 5.12 (s, 4H), 5.24 (s, 4H), 6.87–6.92 (m, 4H), 7.03–7.07 (m, 2H), 7.12–7.19 (m, 2H), 7.17 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 7.27–7.38 (m, 6H), 7.45–7.49 (m, 4H), 7.55 (d, *J* = 7 Hz, 2H).

5: Die Hydrierung (H₂/Pd/C) von **4** (150 mg, 0.2 mmol) in wasserfreiem MeOH (25 mL) bei Raumtemperatur ergab nach chromatographischer Reinigung des Reaktionsgemisches an SiO₂ (CHCl₃/EtOAc = 4/1, v/v) ein Öl, das als **5** charakterisiert wurde (20 mg, 18 %). FAB⁺-MS: *m/z* 551 ([*M* + Na]⁺); ¹H-NMR (D₂O/MeOH): δ = 3.23 (s, 3H), 3.39–3.44 (m, 2H), 3.49–3.62 (m, 10H), 3.72–3.81 (m, 2H), 4.12–4.19 (m, 2H), 5.23 (s, 4H), 6.73–6.88 (m, 6H), 7.07–7.20 (m, 2H), 7.15 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 7.54 (d, *J* = 7 Hz, 2H), 7.73 (br. s, 2H).

7c: Eine Lösung von **6** [18] (3.30 g, 7.23 mmol) in wasserfreiem THF wurde unter Stickstoff über 0.5 h zu einer gerührten Suspension von NaH (600 mg, 50 proz. Disperison in Öl, 12.5 mmol) in wasserfreiem THF (50 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde dann 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde eine Lösung von **1c** (2.62 g, 7.94 mmol) in THF (10 mL) über 1 h zugetropft und das Reaktionsgemisch weitere 16 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte eine Standardaufarbeitung. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (SiO₂, CHCl₃/EtOAc = 4/1, v/v) und ergab **7c** als klares Öl (2.22 g, 47 %). FAB⁺-MS: *m/z* 713 ([*M* + Na]⁺); ¹H-NMR (D₂O/MeOH): δ = 3.26 (s, 3H), 3.41–3.47 (m, 2H), 3.49–3.58 (m, 16H), 3.84–3.89 (m, 2H), 4.12–4.3 (m, 5H), 5.09 (s, 4H), 6.85–6.95 (m, 4H), 6.98–7.07 (m, 4H), 7.24–7.37 (m, 6H), 7.45–7.51 (m, 4H).

8c: 1.62 g (2.35 mmol) **7c** wurden mit 10proz. Pd/C (160 mg) in wasserfreiem MeOH (100 mL) bei 40 °C unter Normaldruck hydriert. Nach 1 h wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, filtriert (Celite) und im Vakuum eingedunstet. Chromatographische Reinigung an SiO₂ (CHCl₃) ergab **8c** als klares Öl (0.78 g, 65 %). FAB⁺-MS: *m/z* 511 ([*M* + H]⁺); ¹H-NMR (D₂O/MeOH): δ = 3.26 (s, 3H), 3.41–3.47 (m, 2H), 3.51–3.67 (m, 16H), 3.87–3.91 (m, 2H), 4.16–4.32 (m, 5H), 6.73–6.85 (m, 6H), 6.97–7.13 (m, 2H), 7.66 (br. s, 2H). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Komplexes **8c** · Ba(SCN)₂ · Me₂CO (Fp = 140–141.5 °C) konnten durch langsames Eindampfen einer Lösung äquimolarer Mengen **8c** und Ba(SCN)₂ in Aceton erhalten werden.

Eingegangen am 28. Mai,
veränderte Fassung am 10. August 1990 [Z 3986]

- [1] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1021; D. J. Cram, *ibid.* 100 (1988) 1041 bzw. 27 (1988) 1009.
- [2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 100 (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 90.
- [3] Übersicht: F. Diederich, *Angew. Chem.* 100 (1988) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 362.
- [4] Übersicht: J. F. Stoddart, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. B* 85 (1988) 353.
- [5] D. J. Cram, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1039.
- [6] E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990)

- 1256; J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1095.
- [7] T. Iimori, W. C. Still, A. L. Rheingold, D. L. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3439.
- [8] A. Schepartz, J. P. McDevitt, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5976.
- [9] A. Echavarran, A. Galán, J.-M. Lehn, J. de Mendoza, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4994; F. P. Schmidtchen, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 4493.
- [10] S. M. Shirodkar, G. R. Weisman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 236.
- [11] T. Tjivikua, P. Ballester, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1249; T. R. Kelly, C. Zhao, G. J. Bridger, *ibid.* 111 (1989) 3744.
- [12] Übersichten: F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem.* 91 (1979) 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 753; F. Vögtle, *Chimia* 33 (1979) 239.
- [13] B. Tümmeler, G. Maass, F. Vögtle, H. Sieger, U. Heimann, E. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2588.
- [14] Der rationale Ansatz für die Entwicklung von Liganden zur selektiven Komplexbildung von Metallen wurde kürzlich zusammengefaßt: R. D. Hancock, A. E. Martell, *Chem. Rev.* 89 (1984) 1875.
- [15] Das Verstopfen von Ölfeldern durch BaSO₄-Ablagerungen ist ein ärgerliches und kostspieliges Problem (O. J. G. Vetter, *JPT J. Petr. Technol.* 1975, 1515; *ibid.* 1976, 1402). Die Verwendung von acyclischen (Ethyldiamin-tetraacetat) und makrocyclischen Chelatbildnern (F. de Jong, D. N. Reinholdt, G. J. Torny, A. von Zon, *Recl. J. R. Neth. Chem. Soc.* 102 (1983) 164) ist ein sinnvoller Ansatz, derartige Ablagerungen zu vermeiden oder wieder aufzulösen. Skorpion-artige Moleküle bieten die einzigartige Gelegenheit, Flexibilität, Selektivität und Chelatstabilität in einem einzigen Molekül zu vereinen.
- [16] „The wrapping of linear polyethyleneglycol ligands around metal cations is dependent upon their length“ (W. Saenger, I.-H. Suh, G. Weber, *Isr. J. Chem.* 18 (1979) 253). Unseres Wissens ist der Skorpion-artige Einschluß eines Metall-Ions eine neue Form zusätzlich zu den circularen, helicalen und S-artigen (bei denen zwei Metall-Ionen gebunden werden) Formen des Metalleinschlusses.
- [17] Zur Synthese von **1a** siehe M. Schmidt, R. Amstutz, G. Crass, D. Seebach, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1691; seine höheren Homologe **1b–d** wurden analog hergestellt.
- [18] D. G. Parsons, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1* 1978, 451.
- [19] a) Die Extraktion von Metallpikraten aus Wasser mit organischen Lösungsmitteln ist eine einfache Methode für ein schnelles Screening neutraler acyclischer Polyether-Liganden auf ihre Fähigkeit, Kationen zu binden (K. E. Koenig, G. M. Lein, P. Stuckler, T. Kaneda, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3553). Da das Extraktionsvermögen derartiger Liganden verglichen mit dem ihrer makrocyclischen Analoga gering ist, haben wir das Verfahren abgeändert, um die Empfindlichkeit bei der Bestimmung der Menge extrahierter Pikrat-Ionen durch UV-Spektrophotometrie zu erhöhen. Bei einem typischen Versuch wird eine 5 mM Lösung des Metallpikrats in Wasser mit einer 60 mM Lösung des Liganden in CHCl₃ extrahiert. Die Interpretation und der Vergleich von *K_d*-Werten sollte auf die hier diskutierten sehr ähnlichen neutralen, acyclischen Polyether-Liganden beschränkt bleiben. b) Die angenommene 1:1-Stöchiometrie aller Komplexe stützt sich auf die Untersuchung der FAB-Massenspektren. Eine Formel für die Berechnung der *K_d*-Werte aus den bei der Extraktion der Erdalkalimetallpikrate erhaltenen experimentellen Daten wurde auf ähnliche Weise hergeleitet wie bei den Pikraten einwertiger Metall-Ionen (J. M. Timko, S. S. Moore, D. M. Walba, P. C. Hiberty, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4207). Werte für die Verteilungskoeffizienten *K_d* von Erdalkalimetallpikraten zwischen CHCl₃ und Wasser wurden der Literatur entnommen (T. Maeda, K. Kimura, T. Shono, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 313 (1982) 407).
- [20] Die *T₁*-Werte wurden durch Inversion-Recovery-Experimente (Bruker-AM250-Spektrometer) mit einer äquimolaren Lösung (15 mM) von **7b** und Ba(SCN)₂ ermittelt. Wir danken Dr. J. R. Bales (BP Research, Sunbury, Großbritannien) für seine Hilfe bei der Aufnahme dieser ¹H-NMR-Spektren.
- [21] Wir haben unsere Untersuchungen mit der Molecular-Modelling-Software CHEMX (Chemical Design Ltd., Oxford) durchgeführt. MO-Berechnungen für derart flexible Liganden durchzuführen, ist wenig sinnvoll. Wir haben deshalb einen multidisziplinären Ansatz gewählt: Aus der Konformationsanalyse, Abstandsinformationen (¹H-NMR-Experimente, NOE- und *T₁*-Messungen) und Röntgenstrukturdaten (besonders den Ba-O-Abständen) konnten wir – wenn auch nur mit geringer Auflösung – dreidimensionale Modelle für die Strukturen der Komplexe **7b** · Ba²⁺ und **8b** · Ba²⁺ erhalten, die nicht völlig im Widerspruch stehen zur Struktur von **8c** · Ba(SCN)₂ · Me₂CO im Festkörper.
- [22] F. Vögtle, W. M. Müller, W. Wehner, E. Buhleier, *Angew. Chem.* 89 (1977) 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 548.
- [23] B. L. Allwood, S. E. Fuller, P. C. Y. K. Ning, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1356.
- [24] Nicolet-R3m-Diffraktometer, ω-Scans, CuKα-Strahlung (Graphit-Monochromator). Die Strukturaufklärung erfolgte nach der Schwermetall-Methode und die Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.