

- [6] Die NMR-Spektren und die Molekülstrukturen von **2**, **4a**, **b** und von verwandten Verbindungen werden an anderer Stelle ausführlich diskutiert: M. Drieß, M. Reisgys, H. Pritzkow, unveröffentlicht.
- [7] Kristallstrukturanalysen (Vierkreisdiffraktometer, Mo_K-Strahlung, ω -Scan). a) 1: triklin, $P\bar{1}$, $a = 10.524(10)$, $b = 11.073(12)$, $c = 15.967(15)$ Å, $\alpha = 107.94(8)$, $\beta = 89.98(8)$, $\gamma = 115.89(8)$ °, $Z = 2$, $V = 1573$ Å³, 4084 gemessene Reflexe ($2\theta_{\max} = 47$ °), davon 2882 beobachtete ($I > 2\sigma(I)$). Das Molekül ist fehlgeordnet, die Phosphoratome mit den Cyclohexylresten besetzen zwei Lagen (Verhältnis ca. 4:1), außerdem ist eine tBu-Gruppe fehlgeordnet. Verfeinerung mit allen Reflexen gegen F^2 [16]. Cyclohexylgruppen als starre Gruppen, Si- und P-Atome anisotrop wie auch die C-Atome der höher besetzten Lage, C-Atome der anderen Lage isotrop, H-Atome in berechneten Lagen eingegeben, 335 Parameter, $R_1 = 0.068$ (nur beobachtete Reflexe), $wR_2 = 0.192$ (alle Reflexe). b) **4a**: triklin, $P\bar{1}$, $a = 9.708(12)$, $b = 10.641(15)$, $c = 11.010(14)$ Å, $\alpha = 62.62(9)$, $\beta = 74.59(9)$, $\gamma = 70.24(10)$ °, $Z = 1$, $V = 942.2$ Å³, 3896 gemessene Reflexe ($2\theta_{\max} = 53$ °), 3251 beobachtete ($I > 2\sigma(I)$). Verfeinerung mit allen Reflexen gegen F^2 [16]. Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome in berechneten Lagen eingegeben, 184 Parameter, $R_1 = 0.037$, $wR_2 = 0.101$ (alle Reflexe). c) **4b**: monoklin, $P2_1/a$, $a = 11.233(5)$, $b = 16.578(8)$, $c = 20.256(10)$ Å, $\beta = 94.61(4)$, $Z = 4$, $V = 3760$ Å³, 6628 gemessene Reflexe ($2\theta_{\max} = 50$ °), davon 4354 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$). Verfeinerung mit allen Reflexen gegen F^2 [16]. Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, Methylgruppen als starr behandelt, übrige H-Atome in berechneten Lagen eingegeben, 421 Parameter, $R_1 = 0.050$ (nur beobachtete Reflexe), $wR_2 = 0.121$ (alle Reflexe). d) 2: rhombisch, $I\ m\ m\ m$, $a = 12.799(6)$, $b = 13.175(6)$, $c = 14.898(7)$ Å, $Z = 4$, $V = 2512$ Å³, 1549 gemessene Reflexe ($2\theta_{\max} = 55$ °), davon 916 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$). Verfeinerung mit allen Reflexen gegen F^2 [16]. Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome in berechneten Lagen eingegeben, 76 Parameter, $R_1 = 0.049$, $wR_2 = 0.125$ (alle Reflexe). e) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400 853 (**1**), -400 856 (**2**), -400 854 (**4a**) und -400 855 (**4b**) angefordert werden.
- [8] M. Baudler, J. Jongebloed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *458*, 9; M. Drieß, A. D. Fanta, D. Powell, R. West, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1038; M. Drieß, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1923.
- [9] U. Klingebiel, N. Vater, W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1557; W. Clegg, M. Haase, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 146; M. Drieß, H. Pritzkow, M. Reisgys, *ibid.* **1991**, *124*, 1931; M. Drieß, U. Winkler, W. Imhof, L. Zsolnai, G. Huttner, *ibid.* im Druck.
- [10] In Lit. [4] ist eine negative Nettoladung am Siliciumatom angegeben (−0.18), obwohl Silicium eine deutlich geringere spektroskopische Elektronegativität als Selen aufweist: L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9003.
- [11] Die endocyclischen Winkel an den Siliciumatomen (α_{Si}) und an den Phosphoratomen (β_{P}) sind in erster Näherung über die Beziehung $\sin(\alpha_{\text{Si}}/2) = \sin 60^\circ \cos(\beta_{\text{P}}/2)$ miteinander verknüpft.
- [12] Sämtliche Rechnungen wurden mit dem Programm paket GAUSSIAN 92 Revision C.4 durchgeführt. M. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzales, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1992**. Die mit RHF/DZ + POL bezeichneten Rechnungen beziehen sich auf ab-initio-Pseudopotentialrechnungen mit Sätzen von jeweils 5d-Funktionen für Si(0.45), P(0.55), Se(0.35). Alle Nettoladungen und Bindungsordnungen (Überlappungspopulationen) wurden im Rahmen von Mullikens Populationsanalyse berechnet.
- [13] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104.
- [14] S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, W. J. Savage, R. A. Whiteford, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1972**, *68*, 934; H. Bock, B. Solouki, G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *458*, 53; R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, M. Baudler, G. Scholz, T. Wetting, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 757; M. Drieß, U. Winkler, H. Pritzkow, R. Gleiter, unveröffentlicht.
- [15] Obwohl die Struktur mit planar-konfigurierten Phosphoratomen für den Singulettzustand irrelevant ist, kann die durch drei dividierte relative Energie bezüglich des Minimums als „mittlere Inversionsbarriere“ an den Phosphoratomen definiert werden.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXL93, Universität Göttingen, **1993**.

1,3-Dialkoxycalix[4]arenkronen-6 in 1,3-alternate Konformation: Caesium-selektive Liganden, die Kation-Aren-Wechselwirkungen nutzen**

Rocco Ungaro*, Alessandro Casnati, Franco Uguzzoli, Andrea Pochini, Jean-François Dozol, Clement Hill und Hélène Rouquette

Calixarene und besonders Derivate des Calix[4]arens haben in jüngster Zeit beträchtliche Aufmerksamkeit erregt, da sie selektiv Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen binden können, und zwar mit einer Effizienz, die der von Cryptanden ähnelt^[1]. Ihr Komplexierungsvermögen scheint dabei nicht nur stark von der Natur der Donorgruppen, sondern auch von deren stereochemischer Anordnung abzuhängen, die durch die Konformationen cone, partial-cone, 1,2-alternate und 1,3-alternate gegeben ist (Abb. 1)^[2]. So zeigen die 1,3-Dialkoxy-*p*-tert-butylcalix[4]aren-

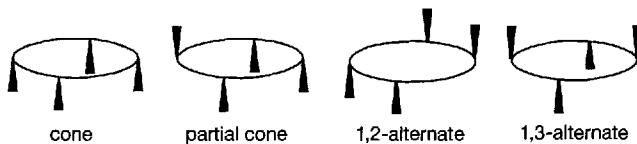
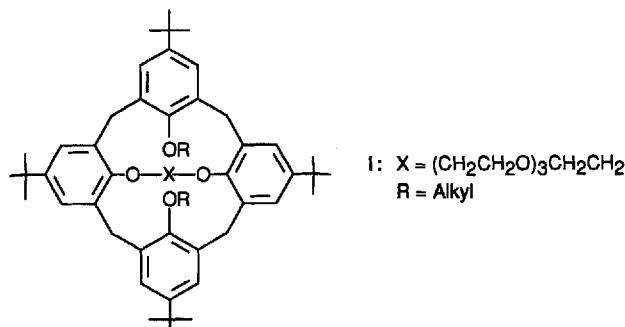


Abb. 1. Schematische Darstellung der vier möglichen Konformationen von Calix[4]arenen. Die ausgefüllten Dreiecke symbolisieren die Arene, die Ellipsen die beste Ebene durch die Methylenbrücken.

kronen-5 **I** besonders dann eine außergewöhnlich hohe Selektivität für die Kalium-Ionen gegenüber den anderen Alkalimetall-Ionen, wenn sie in der partial-cone-Konformation fixiert vorliegen^[3, 4]. Dies ermöglicht ihren Einsatz in Ionen-selektiven Feldeffekttransistoren^[5] und in auf Träger aufgebrachten Flüssigmembranen^[6] zum Nachweis bzw. zur Trennung von Alkalimetall-Ionen. Die Ergebnisse sind ähnlich gut wie die mit



[*] Prof. Dr. R. Ungaro, Dr. A. Casnati, A. Pochini
Dipartimento di Chimica Organica e Industriale
Università degli Studi di Parma
Viale delle Scienze 78, I-43100 Parma (Italien)
Telefax: Int. +521/905-472

Dr. F. Uguzzoli
Dipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Analitica, Chimica Fisica e Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica del CNR
Università degli Studi di Parma

Dr. J.-F. Dozol, C. Hill, H. Rouquette
S.E.P./S.E.T.E.D., Centre d'Etudes de Cadarache
Commissariat à l'Energie Atomique, C.E.A. (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der europäischen Kommission im Rahmen des Forschungsprogramms „Management and Storage of Radioactive Waste“ (Nr. F12W-CT90-0062 (TSTS)) gefördert.

Valinomycin, dem bis dahin besten Kalium-Ionophor, erreichten.

In der letzten Zeit beschäftigen wir uns mit dem wichtigen Problem der Entfernung von Caesium und Actiniden aus mäßig stark belasteten radioaktiven Abfällen^[7, 8]. Dabei muß das langlebige ¹³⁷Cs aus einer wäßrigen Lösung, die 4 M an NaNO₃ und 1 M an HNO₃ ist, extrahiert werden^[7]. Unsere Untersuchungen ergaben, daß Calix[4]arenkronen-6, die in der 1,3-alternate Struktur fixiert sind, hochselektiv Caesium- gegenüber Natrium-Ionen in einer sauren, wäßrigen Lösung von Metallnitraten komplexieren. Eine entscheidende Rolle für die Eigenschaften der Liganden scheinen Caesium-Aren-Wechselwirkungen zu spielen, wie Untersuchungen am Feststoff und in Lösung ergaben.

Zunächst synthetisierten wir 1,3-Dimethoxycalix[4]arenkronen-6 **1** (siehe Tabelle 1), da wir bei früheren Untersuchungen festgestellt hatten, daß an 1,3-Dimethoxy-*p*-tert-butylcalix[4]aren-krone-6 **2** in Chloroform Caesium-Ionen geringfügig besser gebunden werden^[3].

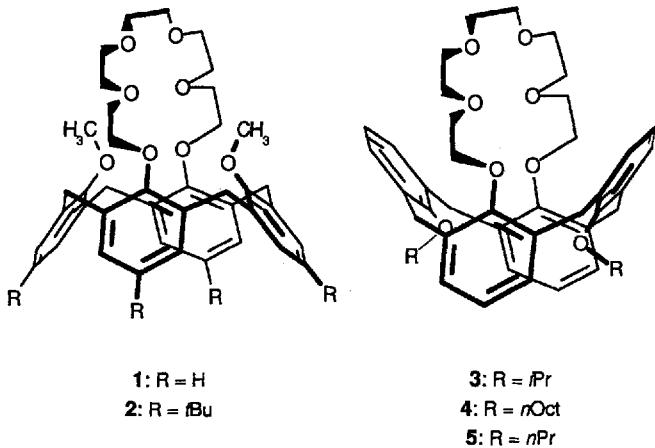


Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **1** und **3–5** [9].

| | |
|-----------|---|
| 1: | Schmp. 180–181 °C; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ = 7.15 (d, ³ J = 6.5 Hz, 4H; ArH meta), 6.93 (t, ³ J = 6.5 Hz, 2H; ArH para), 6.33 (s, 6H; ArH), 4.43 (d, ² J = 12.9 Hz, 4H; ArCH ₂ Ar), 4.05 (s, 4H; ArO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃), 3.89 (s, 6H; OCH ₃), 3.8–3.5 (m, 16H; ArO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃), 3.15 (d, ² J = 12.9 Hz, 4H; ArCH ₂ Ar) |
| 3: | Schmp. 197–198 °C; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ = 7.07 (d, ³ J = 7.5 Hz, 4H; ArH meta), 7.03 (d, ³ J = 7.4 Hz, 4H; ArH meta), 6.84–6.79 (m, 4H; ArH para), 4.23 (sept, ³ J = 6.3 Hz, 2H; OCH(CH ₃) ₂), 3.83 (d, ² J = 15.7 Hz, 4H; ArCH ₂ Ar), 3.77 (d, ² J = 15.7 Hz, 4H; ArCH ₂ Ar), 3.73 (s, 4H; ArO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃), 3.68 (t, ³ J = 4.1 Hz, 4H; ArOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃), 3.53 (t, ³ J = 4.1 Hz, 4H; ArOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃), 3.47 (t, ³ J = 6.0 Hz, 4H; ArOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃), 3.34 (t, ³ J = 6.0 Hz, 4H; ArOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃), 0.91 (d, ³ J = 6.3 Hz, 12H; OCH(CH ₃) ₂) |
| 4: | Schmp. 94–95 °C; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ = 7.12 (d, ³ J = 7.5 Hz, 4H; ArH meta), 7.08 (d, ³ J = 7.5 Hz, 4H; ArH meta), 6.83 (t, ³ J = 7.5 Hz, 2H; ArH para), 6.77 (t, ³ J = 7.5 Hz, 2H; ArH para), 3.78 (s, 8H; ArCH ₂ Ar), 3.71 (s, 4H; ArO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃), 3.66 (t, ³ J = 4.6 Hz, 4H; ArOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃), 3.60 (t, ³ J = 6.0 Hz, 4H; OCH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃), 3.49 (t, ³ J = 4.6 Hz, 4H; ArOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃), 3.40 (m, 8H; ArOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃), 1.36–1.15 (m, 24H; OCH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃), 0.92 (t, ³ J = 7.1 Hz, 6H; OCH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃) |
| 5: | Schmp. 140–141 °C; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ = 7.10 (d, ³ J = 7.2 Hz, 4H; ArH meta), 7.03 (d, ³ J = 7.6 Hz, 4H; ArH meta), 6.84 (t, ³ J = 7.2 Hz, 2H; ArH para), 6.80 (t, ³ J = 7.6 Hz, 2H; ArH para), 3.78 (s, 8H; ArCH ₂ Ar), 3.73 (s, 4H; ArO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃), 3.68 (t, ³ J = 4.5 Hz, 4H; ArOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃), 3.62 (t, ³ J = 6.0 Hz, 4H; OCH ₂ CH ₂ CH ₃), 3.52 (t, ³ J = 4.5 Hz, 4H; ArOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃), 3.45–3.40 (m, 8H; ArOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃), 1.32 (m, 4H; OCH ₂ CH ₂ CH ₃), 0.73 (t, ³ J = 7.2 Hz, 6H; OCH ₂ CH ₂ CH ₃) |

Ein Titrationsexperiment mit **1** und Cs⁺-Picrat in CD₃CN offenbarte einige interessante Aspekte: Freies **1** existiert in Lösung überwiegend (> 50%) in der cone-Konformation, die im NMR-Spektrum an zwei Dubletts für die Methylenbrücken (ArCH₂Ar) bei δ ≈ 3.2 und 4.4 zu erkennen ist (Abb. 2a). Im entsprechenden Caesiumkomplex (Abb. 2b) verschmilzt das AX-System zu einem Singulett bei δ ≈ 3.7, das ein Vorliegen des Liganden in der 1,3-alternate Konformation nahelegt. Diese Konformation, die nach einer vor kurzem vorgeschlagenen Nomenklatur^[10] als C₁ +, −, +, − bezeichnet werden kann, liegt eindeutig im Kristall des Caesumpicratkomplexes vor (Abb. 3). Dieser kristallisiert im triklinen System (*P*ī) und enthält zwei unabhängige Komplexe in der asymmetrischen Einheit^[11]. In beiden Komplexen wird das Caesium-Ion von acht Sauerstoffatomen (sechs aus der Calixkrone und zwei aus dem Picrat-Ion, das als zweizähniger Ligand wirkt) und zwei gegenüberliegenden aromatischen Ringen komplexiert. Die Konformationsänderung zu der 1,3-alternate Form erfolgt, um die Caesium-Aren-Wechselwirkungen zu maximieren. Das Cs⁺-Ion wechselwirkt η³-artig mit C(3B), C(4B) und C(5B) des einen sowie η²-artig mit C(3D) und C(4D) des anderen Arenrings. – Die Cs-C-Abstände liegen zwi-

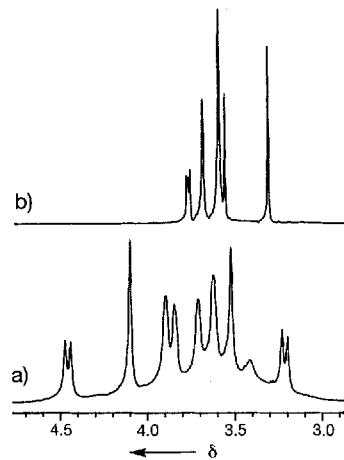


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektren (CD₃CN, 400 MHz) des freien **1** (a) und seines Caesumpicratkomplexes (b).

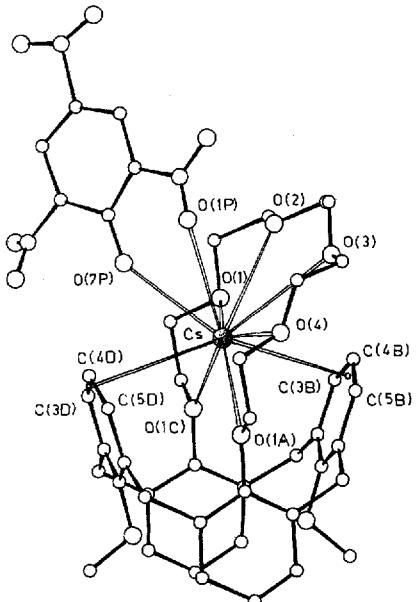


Abb. 3. Struktur des Komplexes aus **1** und Caesumpicrat im Kristall. PLUTO-Plot eines der beiden unabhängigen Komplexe. Ausgewählte Abstände [Å] in beiden Molekülen: Cs-O (1A) 3.319(5) [3.468(5)], Cs-O(1C) 3.300(5) [3.269(9)], Cs-O(1) 3.212(5) [3.294(5)], Cs-O(2) 3.333(6) [3.398(6)], Cs-O(3) 3.670(10) [3.401(7)], Cs-O(4) 3.265(9) [3.196(7)], Cs-O(1P) 3.413(9) [3.360(10)], Cs-O(7P) 3.094(6) [3.147(6)], Cs-C(3B) 3.649(9) [3.588(8)], Cs-C(4B) 3.431(10) [3.354(7)], Cs-C(5B) 3.548(9) [3.566(7)], Cs-C(3D) 3.684(8) [3.549(7)], Cs-C(4D) 3.568(7) [3.422(7)], Cs-C(5D) 3.864(7) [3.807(8)].

schen 3.431(10) und 3.684(8) Å im einen sowie zwischen 3.354(7) und 3.588(8) Å im anderen Komplex der asymmetrischen Einheit. Diese Werte sind mit denen vergleichbar, die an Systemen mit Caesium-Aren-Wechselwirkungen bereits beobachtet wurden^[12, 13]. Die Tieffeldverschiebungen (0.1–0.7 ppm) im ¹H-NMR-Spektrum der aromatischen Protonen von **1** durch die Komplexierung von Caesium können darauf zurückgeführt werden, daß diese Wechselwirkungen auch in Lösung auftreten. Die deutliche Veränderung des NMR-Spektrums wegen der Änderung der Ligandenkonformation verkompliziert die Analyse allerdings.

Die geschilderten Beobachtungen legen nahe, daß in dieser Klasse von Ionophoren die bevorzugte Konformation bei der Komplexierung von Caesium die 1,3-alternate ist. Daher synthetisierten wir weitere Liganden, bei denen diese Struktur bereits vorgegeben ist. Man weiß, daß Substituenten, die sterisch anspruchsvoller als die Ethylgruppe sind, die Umwandlung von Konformationsisomeren bei Tetraalkoxycalix[4]arenen blockieren^[14]. So konnten die Verbindungen **3–5** (vgl. Tabelle 1) in der fixierten 1,3-alternate Konformation in guten Ausbeuten (>80%) erhalten werden, indem man die gegenüberliegend substituierten 1,3-Dialkoxykalix[4]arene^[4, 14b] mit Pentaethylenglycol-di-p-toluolsulfonat in Gegenwart von Cs₂CO₃ in CH₃CN umsetzte^[15]. Wahrscheinlich wirkt das Caesium-Ion hier während der Cyclisierung als Matrix für die Festlegung der Stereochemie des Produkts. Die Komplexierungseigenschaften der Verbindungen **1** und **3–5** wurden untersucht, indem man aus wäßrigen Lösungen, die 5 × 10⁻⁴ M an ¹³⁷Cs oder ²²Na-Salzen und 1 M an Salpetersäure waren, die Ionen in einer 10⁻² M Lösung des Liganden in Hexyl-2-nitrophenylether extrahierte. Die Menge ¹³⁷Cs oder ²²Na, die in der organischen Phase angereichert wurde, konnte γ -spektrometrisch bestimmt werden. Anhand dieser Werte wurde dann der Verteilungskoeffizient D_(M⁺) ermittelt als das Verhältnis der Konzentration der Metall-Ionen in der organischen Phase zu ihrer Konzentration in der wäßrigen Phase^[16]. Tabelle 2 zeigt die technisch wichtigen Cs⁺/Na⁺-Selektivitäten als $\alpha = D_{(\text{Cs}^+)} / D_{(\text{Na}^+)}$.

Tabelle 2. Selektivitäten und Extraktionsprozentsätze für Caesium- und Natriumnitrat. Einzelheiten siehe Text.

| Verbindung | % Cs extrahiert | % Na extrahiert | α |
|------------|-----------------|-----------------|----------|
| 1 | 3.78 | 0.27 | 14.4 |
| 3 | 96.6 | <0.1 | >28500 |
| 4 | 97.0 | <0.1 | >33000 |
| 5 | 95.0 | 0.18 | 10650 |

Wie erwartet zeigen die drei Verbindungen **3–5**, die in der 1,3-alternate Konformation fixiert sind, eine wesentlich höhere Effizienz und Selektivität als die konformativ flexible Verbindung **1**. Dies liegt zum einen an der fixierten Struktur^[13] und zum anderen daran, daß die weniger polare 1,3-Anordnung^[17] Caesium gegenüber Natrium bevorzugt und eine Wechselwirkung des Caesium-Ions mit den π -Elektronenwolken der Arenringe ermöglicht. Die Komplexierungseigenschaften der Liganden sind das Ergebnis mehrerer gleichzeitig wirkender Einflüsse: der Größe des Kronenetherrings, der Polarität der Calixkonformation und der Stärke der Kation- π -Elektronen-Wechselwirkungen^[18]. Da das Caesium-Ion durch „stripping“^[16] leicht wieder aus dem Komplex entfernt und die Liganden zurückgewonnen werden können, sind diese neuen Caesium-selektiven Ionophore höchst interessant für die Aufar-

beitung von radioaktivem Abfall, zumal ihre hohe Lipophilie ihren Einsatz in auf Träger aufgebrachten Flüssigmembranen erlaubt^[16].

Eingegangen am 19. Februar 1994 [Z 6697]

- [1] a) *Calixarenes, a Versatile Class of Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: J. Vicens, V. Böhmer), Kluwer, Dordrecht, 1991; b) R. Ungaro, A. Pochini in Lit. [1a], S. 127–147; c) M. A. McKervey, M.-J. Schwing in Lit. [1a], S. 149–172.
- [2] A. Arduini, A. Casnati, M. Fabbri, P. Minari, A. Pochini, A. R. Sicuri, R. Ungaro in *Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: V. Balzani, L. De Cola), Kluwer, Dordrecht, 1992, S. 31–50.
- [3] P. J. Dijkstra, J. A. J. Brunink, K.-E. Bugge, D. N. Reinhoudt, S. Harkema, R. Ungaro, F. Ugozzoli, E. Ghidini, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 7567–7575.
- [4] E. Ghidini, F. Ugozzoli, R. Ungaro, S. Harkema, A. A. El-Fadl, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 6979–6985.
- [5] Z. Brzozka, B. Lammerink, D. N. Reinhoudt, E. Ghidini, R. Ungaro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1993, 1037–1040.
- [6] W. F. Nijenhuis, E. G. Buitenhuis, F. de Jong, E. J. R. Sudhölter, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 7963–7968.
- [7] *Radioactive Waste Management and Disposal* (Hrsg.: L. Cecille), Elsevier, London, 1991.
- [8] W. J. McDowell, G. N. Case, J. A. McDonough, R. A. Bartsch, *Anal. Chem.* 1992, 64, 3013–3017.
- [9] Alle Verbindungen liefern befriedigende Elementaranalysen und den M⁺-Peak (100%) im CI-Massenspektrum.
- [10] F. Ugozzoli, G. D. Andreatti, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 1992, 13, 337–348.
- [11] Kristallstrukturanalyse: Cu_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator; Datensammlung bei Raumtemperatur, $\theta/2\theta$ -Abtastung; Intensitäten durch Profilanalyse, Strukturbestimmung durch Direkte Methoden mit SIR92 und Verfeinerung mit SHEXL76; Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren, Wasserstoffatome auf berechneten Positionen mit der geometrischen Vorgabe C-H = 0.96 Å, zwei unabhängige Komplexmoleküle und ein Chloroformmolekül aus dem Lösungsmittel in der asymmetrischen Einheit. C₄₆H₄₈CsN₃O₁₅ · 0.5CHCl₃, M = 1075.49, triklin, a = 17.363(3), b = 26.590(5), c = 11.005(4) Å, α = 80.00(2), β = 88.11(2), γ = 93.80(2) $^\circ$, V = 4987(2) Å³, Raumgruppe P1 (Nr. 2), Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.432 g cm⁻³, Siemens-AED-Diffraktometer, 2θ-Bereich: 6–140 $^\circ$, 19934 gemessene Reflexe ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$), Scan-Breite von [θ – 0.65] $^\circ$ bis [θ + 0.65 + $\Delta\lambda^{-1}$ tg θ] $^\circ$, Scan-Geschwindigkeit 3–12° min⁻¹, 12235 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma(I)$), 1178 Parameter, R = 0.066, R_w = 0.073. Das statistisch stark fehlgeordnete Chloroformmolekül wurde mit geometrischen Vorgaben verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerorschungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] K. Gregory, M. Bremer, P. von R. Schleyer, P. A. A. Klusener, L. Brandsma, *Angew. Chem.* 1989, 101, 1261–1263; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1224–1226.
- [13] J. M. Harrowfield, M. I. Ogden, W. R. Richmond, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 1159–1161.
- [14] a) K. Iwamoto, K. Araki, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 4955–4962; b) A. Casnati, E. Comelli, M. Fabbri, V. Bocchi, G. Mori, F. Ugozzoli, A. M. Manotti Lanfredi, A. Pochini, R. Ungaro, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1993, 112, 384–392.
- [15] W. Verboom, S. Datta, Z. Asfari, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* 1992, 57, 5394–5398.
- [16] J.-F. Dozol, H. Rouquette, R. Ungaro, A. Casnati, FR-B 9304566, 1993.
- [17] J. de Mendoza, P. Prados, N. Campillo, P. M. Nieto, C. Sánchez, J.-P. Fayet, M. C. Vertut, C. Jaime, J. Elguero, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1993, 112, 367–369, zit. Lit.
- [18] Kation- π -Elektronen-Wechselwirkungen in 1,3-alternate Calix[4]arenen wurden auch von A. Ikeda, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 7385–7388, vorgeschlagen.