

(CsCl-Typ)<sup>[8]</sup>. Bemerkenswert ist, daß auch die Bindung des in der Gasphase untersuchten zweiatomigen NiAl-Moleküls etwas länger ist als diejenige in **1**<sup>[3]</sup>. Erheblich längere Ni-Al-Abstände liegen erwartungsgemäß in Verbindungen mit einem Ni( $\mu$ -H)Al-Strukturelement vor (z.B. 273 pm in Lit. <sup>[9]</sup>). Da es keine Vergleichsdaten anderer Molekülverbindungen gibt, ist eine detaillierte Diskussion der Ni-Al-Bindungen zu diesem Zeitpunkt nicht möglich.

Der Ni-Ni-Abstand in **1** (248.6(2) pm) ist verglichen mit denjenigen in **2** (ca. 236 pm) relativ lang. Ebenso ist der mittlere Ni-C<sub>Cp</sub>-Abstand mit durchschnittlich 213.1 pm etwa 4 pm länger als der in **2**<sup>[10]</sup>. Der Grund für diese Befunde dürfte in der gegenüber **2** veränderten Polarität der Bindungen im Butterfly-Gerüst zu suchen sein (entsprechend den Elektronegativitätsverhältnissen ist für Ni<sub>2</sub>C<sub>2</sub> in **2** Ni<sup>δ+</sup>—C<sup>δ-</sup> und für Ni<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> in **1** Ni<sup>δ-</sup>—Al<sup>δ+</sup> zu erwarten). Im Einklang mit dieser Interpretation sind auch die mittleren Al-C<sub>Cp</sub>-Abstände in **1** (225.3 pm) deutlich kürzer als die in **3** (233.4 pm). Ähnlich kurze Abstände zwischen Al-Atomen und  $\eta^5$ -koordinierten Cp\*-Liganden wurden bei Verbindungen von dreiwertigem Aluminium gefunden<sup>[11]</sup>. Das ermittelte <sup>27</sup>Al-Resonanzsignal von **1** ( $\delta = +30$ ) stimmt ebenfalls mit der diskutierten Ladungsverteilung überein, da im Vergleich zum Signal von tetramarem Cp\*Al **3** ( $\delta = -80$ ) eine deutliche Entschirmung der Al-Kerne zu beobachten ist.

Bei der Synthese von **1** hat sich **3**<sup>[12]</sup> erneut als wertvoller Synthesebaustein erwiesen. Das Reaktionsverhalten von **3** entspricht dem eines elektronenreichen, selektiv reagierenden Carboids<sup>[13]</sup>. Die Verbindung **1** und ihre Derivate könnten sowohl bei der Aufklärung des Nickel-Effekts als auch für die Abscheidung bimetallischer Schichten durch das CVD-Verfahren<sup>[14]</sup> von Bedeutung sein. Entsprechende Untersuchungen der Eigenschaften von **1** sowie die Synthese weiterer Übergangsmetallkomplexe, die Cp\*Al-Liganden enthalten, sind Gegenstand unserer derzeitigen Untersuchungen.

### Experimentelles

1: 46 mg **3** (0.071 mmol) werden in 5 mL Toluol suspendiert und bei 25 °C langsam mit einer Lösung von 90 mg [Cp<sub>2</sub>Ni] (0.477 mmol) in 3 mL Toluol versetzt. Die so erhaltene grüne Reaktionslösung wird für 50 h auf 50 °C erwärmt, wobei sie sich langsam braunrot verfärbt. Toluol sowie überschüssiges [Cp<sub>2</sub>Ni] werden bei 50 °C im Vakuum (ca. 10<sup>-2</sup> mbar) entfernt. Die Reaktionsstöchiometrie entspricht dem Verhältnis [Cp\*Al]:[Cp<sub>2</sub>Ni] = 3:2. Der verbleibende Rückstand wird mit wenig Pentan versetzt. Die dabei entstehende braunrote Lösung wird von einem farblosen Rückstand [15] abgetrennt und auf 4 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur bilden sich braunrote Kristalle von **1**. Ausbeute ca. 40 mg (72%).

Im ESR-Spektrum einer Lösung von **1** in Benzol ist kein Signal zu beobachten. – NMR-Spektren (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, Bruker AMX 300): <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 5.26$  (10H, Cp), 1.84 (30H, Cp<sup>\*</sup>); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 115.3$  (Cp<sup>\*</sup>), 84.4 (Cp), 11.3 (Cp<sup>\*</sup>); <sup>27</sup>Al-NMR:  $\delta = +30$  ( $w_{1/2} = 1800$  Hz). – MS-Spektrum (EI, 70 eV, 155 °C):  $m/z$  (%): 570 (100) [M<sup>+</sup>], 434(23) [M – Cp<sup>\*</sup>H]<sup>+</sup> sowie weitere Fragmente geringerer Intensität.

Eingegangen am 8. Juli 1994 [Z 7112]

- [1] K. Ziegler, *Brennst.-Chem.* **1954**, 35, 321; K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541; K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stahba, G. Wilke, *ibid* **1973**, 85, 1002 bzw. **1973**, 12, 943.
- [2] Beispielsweise: S. K. Boocock, S. G. Shore in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 947; M. J. Taylor, P. J. Brothers in *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium* (Hrsg.: A. J. Downs), Chapman & Hall, London, **1993**, S. 226; R. A. Fischer, J. Behm, T. Priesmeier, W. Scherer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 776; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 746, zit. Lit.
- [3] Vor kurzem wurde über die spektroskopische Untersuchungen des zweiatomigen NiAl mit einem Ni-Al-Abstand von 232.1 pm berichtet: J. M. Brehm, C. A. Arrington, M. D. Morse, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 6409.
- [4] Im wesentlichen werden zwei Modelle für den Mechanismus diskutiert. a) Bei diesem Modell spielen Zwischenprodukte mit Al( $\mu$ -C)Ni-Mehrzentrenbildung eine zentrale Rolle (G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 185; siehe auch [9]). b) Im zweiten Modell werden alternativ

Intermediate mit direkten Ni-Al-Bindungen für plausibel gehalten (J. J. Eisch, S. R. Sexsmith, K. C. Fichter, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 382, 273).

[5] E. O. Fischer, C. Palm, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 1725; L. R. Byers, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 680.

[6] Röntgenstrukturanalyse: Stoe-Stadi-IV-Diffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung. Gitterkonstanten (203 K):  $a = 948.6(5)$ ,  $b = 976.4(5)$ ,  $c = 1717.3(9)$ ,  $\alpha = 85.22(3)$ ,  $\beta = 76.73(3)$ ,  $\gamma = 70.55(3)$ ,  $V = 1459.7 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>, Raumgruppe:  $P\bar{T}$  (Nr. 2),  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo}_K) = 13.66$  cm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 48.3^\circ$ , 4657 Reflexe, davon 4338 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.032$ ), 245 Parameter (Ni, Al und C (ohne Fehlordnung) anisotrop, fehlgeordnete Cp-Ring an Ni1 sowie Cp\*-Ring an Al2 als starre Gruppe verfeinert; H-Atomlagen für idealisierte Positionen berechnet).  $R_1 = 0.064$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR2 = 0.20$  (alle Daten). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58436 angefordert werden.

[7] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 564.

[8] K. Becker, F. Ebert, *Z. Phys.* **1923**, 16, 166; A. J. Bradley, A. Taylor, *Proc. R. Soc. London. Sect. A*, **1937**, 159, 56.

[9] Verbindungen dieses Typs können als Modellkomplexe für den in [4a] erwähnten Mechanismus betrachtet werden (z.B.: K. R. Pörschke, W. Kleimann, Y.-H. Tsay, C. Krüger, G. Wilke, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1267).

[10] Die Ni-C<sub>Cp</sub>-Abstände überstreichen einen Bereich von 208.2(8) pm bis 218.7(8) pm, wobei die kürzesten Abstände zu den C-Atomen gemessen werden, die den Al-Atomen räumlich am nächsten stehen.

[11] Beispielsweise: a) C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 199; b) H.-J. Koch, S. Schulz, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1107; c) S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1729.

[12] Für **3** sind zwei Synthesekonzepte bekannt [7, 11c]. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der auf den unterschiedlichen Wegen hergestellten Verbindungen unterscheiden sich zum Teil. Wir werden in Kürze zusammenfassend auf diese Unterschiede eingehen.

[13] In Cycloadditionsreaktion (H. Schnöckel, C. Dohmeier, unveröffentlicht), Insertionen in Element-Element-Bindungen [11a, 11c] sowie oxidativen Additionen: C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1655.

[14] CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition) siehe beispielsweise: R. A. Fischer, W. Scherer, M. Kleine, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 778; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 748; zit. Lit.: B. Fraser, L. Brandt, W. K. Storall, H. D. Kaez, S. I. Khan, F. Maury, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 317.

[15] Der Reaktionsstöchiometrie und den NMR-spektroskopischen Ergebnissen zufolge handelt es sich um [AlCp\*<sup>+</sup>Cp<sub>2</sub>Ni]. Allerdings läßt sich diese Hypothese wegen der geringen Flüchtigkeit der Substanz massenspektroskopisch nicht untermauern. Die angegebene Ausbeute ist dennoch auf die Reaktion 3[Cp\*Al] + 2[Cp<sub>2</sub>Ni] → 1 + [AlCp\*<sup>+</sup>Cp<sub>2</sub>Ni] bezogen.

### Eine wasserlösliche molekulare „Bärenfalle“ mit der Fähigkeit zur Komplexierung von Anionen\*\*

Jonathan W. Steed, Ravindra K. Juneja und Jerry L. Atwood\*

Calix[n]arene ( $n = 4$ –8) sind in den letzten Jahren<sup>[1, 2]</sup> eingehend im Hinblick auf ihre Anwendungsmöglichkeiten auf den Gebieten der Extraktion von Metall-Ionen<sup>[3, 4]</sup>, der Katalyse<sup>[5]</sup> und des Enzym-Modellings<sup>[6]</sup> untersucht worden. Das größte Interesse richtete sich dabei auf die Fähigkeit dieser Makrocyclen, mit einer Vielzahl von Gastmolekülen molekulare Einschluß-

[\*] Prof. Dr. J. L. Atwood, Dr. J. W. Steed, Dr. R. K. Juneja  
Department of Chemistry, University of Missouri-Columbia  
Columbia, MO 65211 (USA)  
Telefax: Int. + 314/882-2754

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation gefördert. Wir danken dem Science and Engineering Research Council (SERC) und der NATO für das Forschungsstipendium für J. W. S. und der University of Alabama für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse.

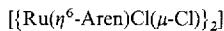
verbindungen zu bilden<sup>[1, 2, 7, 8]</sup>. Die hydrophoben Eigenschaften der Hohlräume resultieren dabei aus dem Konformationsverhalten des Makrocyclus<sup>[9]</sup>. Kürzlich haben wir damit begonnen, die elektronischen Eigenschaften von Calixaren-Wirten zu modifizieren, indem wir die carbocyclischen Bestandteile des Makrocyclus mit Organometall-Einheiten komplexierten. Wir erwarteten, daß die Anwesenheit von Metallkationen, die direkt an das Calixaren- $\pi$ -Elektronensystem gebunden sind, die Elektronendichte im Innern des Hohlraums drastisch reduzieren würde. Damit könnten von der Größe her passende anionische Verbindungen, zu denen insbesondere Umweltschadstoffe wie Phosphate und Phosphatreste aus biologisch wichtigen Anionen (beispielsweise ATP) gehören<sup>[10, 11]</sup>, als Gastmoleküle eingelagert werden. Schließlich könnte eine solche Komplexbildung zur Entwicklung neuer Methoden bei der Wasserreinigung oder bei der Inhibition der Umwandlung von ATP in ADP führen.

Shinkai et al. haben bereits über einige neutrale Chromtricarbonyl-Derivate von starren Calix[4]aren-tetra-*n*-propylethern

**1a** berichtet<sup>[12, 13]</sup>. In diesem Beitrag konzentrieren wir uns jedoch auf robuste, luftstabile Komplexe, die eine „(Aren)Ru<sup>2+</sup>“-Einheit enthalten und nützliche Eigenschaften wie hohe positive Ladung und eine

sehr gute Löslichkeit in Wasser aufweisen.

Unsymmetrische Bis(aren)ruthenium(II)-Komplexe<sup>[14]</sup> werden vorzugsweise aus den leicht erhältlichen Chlor-verbrückten Dimeren **2**<sup>[15]</sup> dargestellt. Dazu werden die Komplexe **2** zuerst

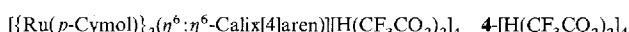
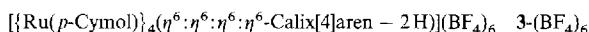


**2a**: Aren = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

**2b**: Aren = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHMe<sub>2</sub>

**2c**: Aren = C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>

nach Zusatz von AgX (X = BF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub> usw.) in Gegenwart von Säure erhitzt. Entsprechend bildet sich aus einer Lösung von [Ru(*p*-Cymol)(Aceton)<sub>3</sub>]X<sub>2</sub> (dargestellt aus **2b**) in Trifluoressigsäure in Gegenwart von 0.25 Mol Calix[4]aren **1b** beim Erhitzen unter Rückfluß das Salz **3**-(BF<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, das ein Kation mit vier Organometall-Einheiten enthält (80% Ausbeute). Dabei wird jede Fläche des Makrocyclus von einem „(Aren)Ru<sup>2+</sup>“-Fragment überbrückt. Durch den Verlust von zwei Phenol-Protonen am Calixaren liegt ein insgesamt sechsfach geladener kationischer Komplex vor. Interessanterweise führt direktes Erhitzen von **2b** im Überschuß mit **1b** in CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H unter Rückfluß zur Bildung des Salzes **4**-[H(CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, das einen Dimetallkomplex als Kation enthält. Die Komplexe **3** und **4**<sup>[16]</sup> wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektrosko-



pisch charakterisiert. Dies bestätigte, daß das Calixaren **3** symmetrisch substituiert ist; das Auftreten eines AB-Quartetts, das den Protonen der Methylbrücken des Calixarens zugeordnet wurde, läßt für **3** und **4** auf eine *cone*-Konformation in Lösung schließen<sup>[9]</sup>. Die beiden Komplexe **3** und **4** sind sehr gut in Wasser löslich und können daher leicht mit den üblicherweise wasserlöslichen anorganischen Anionen zur Reaktion gebracht werden.

Es mag überraschend erscheinen, daß **3** doppelt deprotoniert vorliegt, obwohl Trifluoressigsäure als Lösungsmittel verwendet wurde. In  $\pi$ -Komplexen mit Phenolen als Liganden und Ruthenium, Rhodium und Iridium<sup>[17-19]</sup> als Zentralmetallen erhöht jedoch die Komplexbildung die Acidität der Phenol-Protonen signifikant (wegen der Erhöhung der positiven Ladung im Komplex und der Stabilität des resultierenden Oxocyclohexadienyl-Liganden), und von daher ist es wahrscheinlich, daß jede während der Reaktion gebildete, höher geladene Verbindung H[BF<sub>4</sub>] abspaltet und somit die beobachteten hexakationischen Verbindungen bildet. Wir haben ähnliche Aciditätserhöhungen auch für verwandte Pentamethylcyclopentadienyl(Cp<sup>\*</sup>)-Ruthenium- und -Iridiumkomplexe von **1b** und **1c** gefunden, bei welchen die Isolierung und Charakterisierung der Salze [(MCp<sup>\*</sup>)<sub>2</sub>( $\eta^6$ : $\eta^6$ -*p*-R-Calix[4]aren - *n*H)][BF<sub>4</sub>]<sub>4-n</sub> (M = Rh, Ir; *n* = 0, 1, 2; R = H, *t*Bu) mit tetra-, tri- und dikanionischen Dimetallkomplexen gelang<sup>[20]</sup>.

Komplex **3** wurde zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[21]</sup> charakterisiert (Abb. 1). Der Komplex nimmt im festen

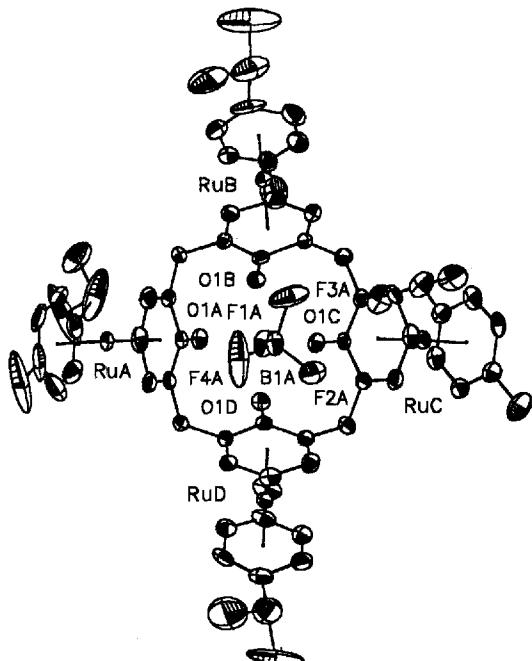


Abb. 1. Struktur von **3** mit eingeschlossenem Tetrafluoroborat-Ion im Kristall.

Zustand eine *cone*-Konformation ein, wobei jeder Calixaren-Carbocyclus  $\eta^6$  an ein „(*p*-Cymol)Ru<sup>2+</sup>“-Fragment gebunden ist (Ru-C = 2.19–2.39 Å). Die Bindungen des direkt an die Hydroxygruppe gebundenen Kohlenstoffatoms zum Übergangsmetall sind länger als die der übrigen fünf Atome jedes Calixaren-Carbocyclus (Ru-C(1) = 2.367(8) Å (Mittelwert), Ru-C(2-6) = 2.221(1) Å (Mittelwert)). Dies steht in Einklang mit der Beteiligung einer Oxocyclohexadienylstruktur an der Gesamtstruktur des Komplexes<sup>[17]</sup>. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Calixarenen und Calixaren-Metallkomplexen, die im festen Zustand untersucht wurden<sup>[22-25]</sup>, einschließlich des Iridium(III)-Zweikernkomplexes in [(IrCp<sup>\*</sup>)<sub>2</sub>( $\eta^6$ : $\eta^6$ -*p*-*tert*-Butylcalix[4]aren)][BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O · NO<sub>2</sub>Me<sup>[20]</sup>, kristallisiert **3**, ohne Lösungsmittelmoleküle oder andere Gastmoleküle im hydrophoben Hohlräum einzuschließen. Stattdessen bewirkt der Abzug von Elektronendichte aus den vier carbocyclischen Einheiten durch die Übergangsmetallzentren und die hohe Ladung des

Wirtmoleküs die Einlagerung eines der Tetrafluoroborat-Ionen [B1A–F4A] in den Hohlraum. Drei Fluoratome liegen nahezu auf der Höhe des oberen Rands des Hohlraums, während F1A direkt in das Innere des Moleküs zeigt. Die Abstände von diesem Atom zu den Calixaren-Sauerstoffatomen sind mit 3.23–3.37 Å kurz. Der Abstand zwischen F1A und den Zentren der carbocyclischen Einheiten beträgt im Falle der benachbarten Ringe A und D 3.10 bzw. 3.15 Å und im Falle der etwas weiter entfernten Ringe B und C 3.41 bzw. 3.46 Å. Der bemerkenswert kurze Abstand F1A ··· C1A, C1D von 2.85 Å beweist, daß das Anion extrem tief in den Hohlraum eindringt. Die enge Bindung des anionischen Gasts an den metallierten Wirt wird auch durch die relativ kleinen anisotropen thermischen Parameter der Atome B1A bis F4A bestätigt, deren Größe ähnlich denen der Atome des Kations ist. Im Gegensatz dazu sind die thermischen Parameter der im Kristallgitter gebundenen Tetrafluoroborat-Ionen häufig sehr groß, was auf eine große thermische Beweglichkeit und/oder eine dynamische Fehlordnung zurückzuführen ist.

Die Deprotonierung zweier Calixaren-Hydroxygruppen wird durch die paarweise unterschiedlichen Abstände zwischen den Sauerstoffatomen an der Basis des Calixarens bestätigt. Die über Wasserstoffatome verknüpften Sauerstoffatome weisen einen kürzeren Abstand (OA ··· OB und OC ··· OD 2.57 Å (Mittelwert)) auf als die nicht an Wasserstoffatome gebundenen (OA ··· OD und OB ··· OC 2.76 Å (Mittelwert)). Diese Daten erinnern an entsprechende Abstände (2.40 und 3.14 Å) im Lithiumsalz des Dianions von *p*-tert-Butylcalix[4]aren<sup>[26]</sup>.

Die übrigen fünf Tetrafluoroborat-Ionen weisen größere thermische Ellipsoide auf und besetzen Gitterpositionen in der Nähe der Metall-Ionen. Sie bilden schwache Wasserstoffbrückenbindungen (ca. 2.9 Å) zu weiteren 1.5 Wassermolekülen aus, wie sich aus der Differenz-Fourier-Synthese ableiten ließ.

Die Anionenmetathese von 3-(BF<sub>4</sub>)<sub>6</sub> mit [NBu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>I in Nitromethan führte zum analogen Iodid [{Ru(*p*-Cymol)}<sub>4</sub>(η<sup>6</sup>:η<sup>6</sup>:η<sup>6</sup>:η<sup>6</sup>-Calix[4]aren – 2H)]I<sub>6</sub>, der ebenfalls durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde. Hierbei ist ein Iodid-Ion in den Hohlraum des Makrocyclus eingeschlossen (Abstände I ··· Ringzentren 3.60–3.78 Å). Momentan untersuchen wir Einschlußreaktionen mit Phosphat und Polyphosphaten sowie mit ATP.

Die leicht zugänglichen Verbindungen 3 und 4 wie auch die jüngst von uns beschriebenen<sup>[29]</sup> Wirtmoleküle mit drei Metallzentren, die Cyclotriverylene als Grundbaustein enthalten, sowie Di- und Tetrametallkomplexe von Calixarenen mit Rhodium und Iridium als Metallzentren zeigen, daß schüsselförmige Wirtmoleküle leicht durch π-Komplexierung verändert werden können. Die dabei gebildeten hochgeladenen, luft- und feuchtigkeitsstabilen Verbindungen sind in der Lage, eine große Zahl an hochpolaren Gastmolekülen in ihrem Hohlraum einzuschließen. Bei Verwendung von redoxaktiven Metallzentren wie Ruthenium(II,0), die in unmittelbarer Nähe zum Hohlraum gebunden sind, sollte es möglich sein, redoxaktive Enzymmimetica zu konstruieren. Mit diesen wäre dann die Möglichkeit der Reduktion oder Oxidation von gebundenen Substraten gegeben, wobei der Elektronentransfer über das gesamte π-Elektronensystem des Calixarens stattfinden könnte.

Eingegangen am 22. Juni 1994 [Z 7064]

- [5] R. Cacciapaglia, L. Mandolini, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 221.
- [6] J. L. Atwood, G. W. Orr, K. D. Robinson, F. Hamada, *Supramol. Chem.* **1993**, *2*, 309.
- [7] J. L. Atwood, F. Hamada, K. D. Robinson, G. W. Orr, R. L. Vincent, *Nature (London)* **1991**, *349*, 683.
- [8] J. L. Atwood, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, *Nature (London)* **1994**, *368*, 229.
- [9] C. D. Gutsche, L. J. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6052.
- [10] P. D. Beer, Z. Chen, A. J. Goulden, A. Graydon, S. E. Stokes, T. Wear, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1834.
- [11] D. M. Rudkevich, Z. Brzozka, M. Palys, H. C. Visser, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 467.
- [12] H. Iki, T. Kikuchi, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, 205.
- [13] T. Kikuchi, H. Iki, H. Tsuzuki, S. Shinkai, *Supramol. Chem.* **1993**, *1*, 103.
- [14] M. A. Bennett, T. W. Matheson, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *175*, 87.
- [15] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 233.
- [16] 3-(BF<sub>4</sub>)<sub>6</sub>: <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>3</sub>INO<sub>2</sub>Me, 200 MHz, 20 °C): δ = 6.71 (s, 16H, *p*-Cymol), 6.71 (d, 8H, *J* = 5.6 Hz, Calixaren-Ring), 6.24 (t, 4H, *J* = 5.6 Hz, Calixaren-Ring), 4.35, 3.49 (AB, 8H, <sup>2</sup>J = 12.3 Hz, -CH<sub>2</sub>-), 2.99 (sp, 4H, *J* = 6.3 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 2.46 (s, 12H, Me), 1.39 (d, 24H, *J* = 6.3 Hz, CHMe<sub>2</sub>); 4-[H(CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>: 7.09 (d, 4H, *J* = 7.6 Hz, unkoord. Calixaren-Ring), 6.71 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz, unkoord. Calixaren-Ring), 6.6–6.4 (m, 20H, koord. Calixaren-Ring und *p*-Cymol), 6.05 (t, 2H, *J* = 5.6 Hz, koord. Calixaren-Ring), 4.40 (d, 4H, *J* = 12.8 Hz, -CH<sub>2</sub>-), 3.22 (d, 4H, *J* = 12.8 Hz, -CH<sub>2</sub>-), 2.96 (sept, 4H, *J* = 6.9 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 2.44 (s, 12H, Me), 1.32 (d, 24H, *J* = 6.9 Hz, CHMe<sub>2</sub>).
- [17] C. White, S. J. Thompson, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, 415.
- [18] D. J. Cole-Hamilton, R. J. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1995.
- [19] A. Wu, E. R. Biel, P. C. Reeves, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 449.
- [20] J. W. Steed, R. K. Juneja, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2205.
- [21] Kristallstrukturdaten von 3-(BF<sub>4</sub>)<sub>6</sub>: C<sub>68</sub>H<sub>80</sub>O<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub> · 6BF<sub>4</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O, *M* = 1913.50, dunkelgelber Kristall, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, *a* = 14.210(3), *b* = 27.454(5), *c* = 19.809(3) Å, *β* = 106.85(1)<sup>o</sup>, *V* = 7396 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *ρ<sub>het</sub>* = 1.72 g cm<sup>-3</sup>, *μ* = 8.93 cm<sup>-1</sup>. Von 13824 an einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Mo<sub>Kα</sub>, 2θ = 4–50° bei 20 °C) gemessenen Reflexen wurden 9562 symmetriuneabhñige Reflexe als beobachtet eingestuft [*I* > 3σ(*I*)]. Es wurden Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen (*ψ*-Scans) durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELX86 [27]) gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und der Differenz-Fourier-Technik (SHELX76 [28]) verfeinert. Die asymmetrische Einheit enthält ein Kation 3, sechs Tetrafluoroborat-Ionen und 1.5 Moleküle Wasser. Die Verfeinerung konvergierte gegen *R* = 0.086, *R<sub>w</sub>* = 0.116. Der Peak mit der maximalen Restelektronendichte von 1.88 e Å<sup>-3</sup> ist in der Nähe des Rutheniumatoms lokalisiert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [22] R. Ungaro, A. Pochini, G. D. Andreotti, V. Sangermano, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1984**, 1979.
- [23] G. D. Andreotti, R. Ungaro, A. Pochini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 1005.
- [24] J. L. Atwood, G. W. Orr, F. Hamada, R. L. Vincent, S. G. Bolt, K. D. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2760.
- [25] F. Corazza, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 640.
- [26] F. Hamada, K. D. Robinson, G. W. Orr, J. L. Atwood, *Supramol. Chem.* **1993**, *2*, 19.
- [27] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [28] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, University of Cambridge, **1976**.
- [29] J. W. Steed, P. C. Junk, J. L. Atwood, M. J. Barnes, C. L. Raston, R. S. Burkhalter, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.

- [1] C. D. Gutsche, *Calixarenes* (Hrsg.: J. F. Stoddart), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**.
- [2] *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: J. Vicens, V. Bohmer), Kluwer, Dordrecht, **1991**.
- [3] J. L. Atwood in *Cation Binding by Macrocycles* (Hrsg.: Y. Inoue, G. W. Gokel), Dekker, New York, **1991**.
- [4] T. Nagasaki, S. Shinkai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 471.