

Das bisher aktivste Katalysatorsystem besteht aus einer Kombination von **3** mit Diazoessigsäureethylester. So gelang erstmals^[9] die ringöffnende Metathesepolymerisation von *endo*-Dicyclopentadien (TOF = 1000 h⁻¹). Die Polymerisation von Cycloocten mit diesem System führte zu Polymeren niedriger Molmasse, deren Ethylester-Endgruppe NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Die Übereinstimmung der aus ¹H-NMR-Spektren ermittelten Molmassen mit den GPC-Daten ($\bar{M}_n = 30000$; PDI = 1.4) belegt, daß Polyoctenamer mit definierten Endgruppen, d. h. als Telechel vorliegt. Dies bestätigt die Vorstellung, daß sich aus dem Rutheniumkomplex und dem Diazoalkan zunächst ein Carbenkomplex bildet, der die Polymerisation initiiert.

Experimentelles

Für einen typischen Polymerisationsansatz werden 1.50 g Norbornen (16 mmol) in 12 mL Lösungsmittel (CH₂Cl₂ oder CH₂Cl₂/MeOH) gelöst. Es werden 3.2 mL einer 10⁻² M Lösung der Diazo Verbindung in CH₂Cl₂ zugegeben. Zu diesem Gemisch gibt man rasch eine Lösung von 1.6×10^{-2} mmol des Rutheniumkomplexes **2** oder **3** in 5 mL Methanol (bzw. $0.8 \cdot 10^{-2}$ mmol **1** in 5 mL CH₂Cl₂). Das ausfallende Polymer wird von der Reaktionslösung getrennt und mit Methanol gewaschen. Im Normalfall liegt das Polymer bereits hinreichend rein vor. Zur weiteren Reinigung kann das Produkt in Toluol gelöst und anschließend in Methanol gefällt werden. Das Polymer wird bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeute wird gravimetrisch bestimmt. Die Molmassenverteilung wurde mittels GPC (CHCl₃) bestimmt und Polystyrol als Standard verwendet.

Eingegangen am 8. Dezember 1995 [Z 8622]

Stichworte: Diazoalkane · Katalyse · Metathese · Polymerisationen · Rutheniumverbindungen

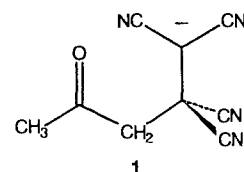
- [1] a) B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetskii, E. I. Tyniakova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR Ser. Fiz. Khim.* **1972**, 202, 95; *Dokl. Phys. Chem.* **1972**, 202, 95; b) B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetskii, T. G. Golenko, *Eur. Polym. J.* **1974**, 10, 901.
- [2] D. S. Breslow, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, 18, 1141.
- [3] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 800.
- [4] *Applied Homogeneous Catalysis by Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, im Druck.
- [5] a) A. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau, A. Noels, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1127; b) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2039.
- [6] a) L. Porri, M. C. Gallazzi, A. Colombo, G. Allegra, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 47, 4187; b) D. N. Cox, R. Roulet, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1360.
- [7] a) D. N. Cox, R. W. H. Small, R. Roulet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2013; b) D. N. Cox, R. Roulet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 951.
- [8] a) M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 555; b) W. A. Herrmann, I. Steffl, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 1731.
- [9] On-line-Recherche in der Datenbank KKF (Kunststoffe, Kautschuk, Fasern) **1955** bis **1. 11. 1995**.

Koordinationspolymere aus Silber(I)- und Kupfer(I)-Ionen und einem anionischen Acetonyl-Derivat von Tetracyanethylen

Lucia Carlucci, Gianfranco Ciani*, Davide M. Proserpio und Angelo Sironi

Viele Reaktionen von Tetracyanethylen (TCNE) mit Metallverbindungen wurden in den vergangenen Jahrzehnten untersucht^[1], vor allem weil sich Charge-Transfer-Verbindungen bilden können^[2], die potentiell leitfähig sind und interessante magnetische Eigenschaften aufweisen können. Auch sind die unterschiedlichen Bindungsmöglichkeiten und die variable Haptizität von TCNE für die Bildung polymerer Netzwerke von Bedeutung. Einige eindimensionale (1D) Koordinationspolymere mit neutralem TCNE^[3] und ein bemerkenswertes zweidimensionales (2D) Netzwerk sind beschrieben worden^[4].

Gegenwärtig untersuchen wir die Selbstorganisation von Systemen aus Silber(I)-Kationen und mehrzähligen, neutralen N-Donorliganden. Wir haben bereits interessante 2D- und 3D-Netzwerke beschrieben, darunter solche, die topologisch verwandt sind mit den Strukturen von Diamant^[5], α -ThSi₂^[6], α -Polonium^[7] und SrSi₂^[8]. Die Reaktion von potentiell vierzähligen TCNE mit Ag(CF₃SO₃) in H₂O/Me₂CO führte zum Koordinationspolymer **2**, das unerwartet nicht TCNE, sondern 1,1,2,2-Tetracyanpentan-4-on-1-ylid (AcTCNE⁻) **1** als Ligand enthielt. Auch bei Verwendung anderer Silbersalze mit nichtkoordinierenden Anionen und anderer Lösungsmittelsysteme wurden keine TCNE-haltigen Produkte gebildet. Wir berichten hier über [Ag(AcTCNE)] **2**, das ein zweifach miteinander verwobenes 2D-Netzwerk enthält, und über die strukturell ähnliche Kupfer(I)-Verbindung [Cu(AcTCNE)] · Me₂CO **3**, die wir aus der Reaktion von



[Ag(AcTCNE)] **2**

[Cu(AcTCNE)] · Me₂CO **3**

[Cu(MeCN)₄](PF₆) mit der konjugierten Säure von **1**, **1**-H, erhielten. **3** weist ein offenes, zeolithähnliches 3D-Netzwerk auf, welches einem neuen topologischen Typ angehört.

Eine komplexe Reaktion findet statt, wenn man in Wasser gelöstes Ag(CF₃SO₃) mit TCNE/Aceton (Verhältnis 1:1) überschichtet. Zunächst entsteht ein weißes, größtenteils aus AgCN bestehendes Pulver – die Bildung von Cyaniden wurde schon bei Reaktionen von TCNE mit anderen Übergangsmetallen beobachtet^[1]. Läßt man die Reaktionslösung mehrere Tage im Dunkeln stehen, färbt sich die überstehende Lösung tieforange. Über dem weißen Niederschlag bilden sich lange, blaßgelbe Kristalle von **2**^[9], die für eine Röntgenstrukturanalyse verwendet wurden^[11]. Im IR-Spektrum sieht man die für CN- und CO-Gruppen typischen Schwingungen von **1**. Die Synthese konnte mehrfach erfolgreich reproduziert werden. Das Lösungsmittelsystem und das Triflat-Ion scheinen eine wichtige Rolle zu spielen, denn **2** konnte ausgehend von anderen Silbersalzen mit nichtkoordinierenden Anionen nicht erhalten werden.

[*] Prof. G. Ciani, Dr. L. Carlucci, Dr. D. M. Proserpio, Prof. A. Sironi
Dipartimento di Chimica Strutturale e Stereochimica Inorganica
und Centro CNR
Via G. Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)
Telefax: Int. +2/70635288

Im Kristall besteht **2** aus zweidimensionalen, unendlich ausgedehnten, gewellten Netzen mit hexagonalen Maschen. Diese sind alternierend aus dreifach koordinierten Silber-Ionen und dreizählig bindendem **1** zusammengesetzt. Zwei solcher Netze sind ineinander verwoben und bilden eine Schichtstruktur (Abb. 1). Die Anionen **1** binden mit drei CN-Gruppen, von

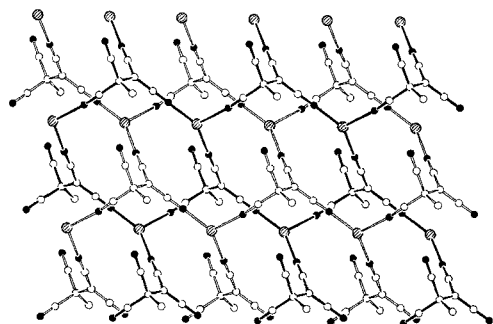


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung einer der aus zwei miteinander verwobenen Netzen gebildeten Ebenen im Kristall von **2**. Der Übersichtlichkeit halber ist nur das erste Kohlenstoffatom der Acetonylgruppen abgebildet.

denen zwei an das sp^2 -hybridisierte C-Atom gebunden sind. Die Silber(I)-Ionen sind verzerrt trigonal umgeben und weisen zwei kürzere Bindungen zu den N-Atomen der beiden erstgenannten (2.114(4) und 2.117(4) Å) und eine längere zum N-Atom der letztgenannten CN-Gruppe auf (2.422(4) Å). Die N-Ag-N-Winkel betragen 146.2(2), 108.1(2) und 105.7(2)°.

Der Strukturtyp von **2** ist in der Koordinationschemie ziemlich selten. Vier Typen einander durchdringender zweidimensionaler Netze sind derzeit bekannt. Sie unterscheiden sich in der Art der Maschen [hexagonal (*h*) oder quadratisch (*s* = square)] und in der Art der Durchdringung: in einer gemeinsamen Ebene (Typ I) oder senkrecht zueinander (Typ II), was ein dreidimensionales Netzwerk ergibt. **2** gehört zum Typ I-*h*. Die einzigen Verbindungen mit diesem Strukturtyp sind $[AgC(CN)_3]$ mit zwei^[12] und ein gerade erst beschriebenes Cadmium(II)-Polymer mit drei ineinander verwobenen Netzen^[13]. Auch für die anderen Typen gibt es Beispiele (I-*s*^[14], II-*h*^[15] und II-*s*^[16]).

Mit dem Ziel einer direkteren und saubereren Synthese von **2** haben wir die konjugierte Säure von **1**, **1-H**, nach bekannten Methoden hergestellt^[10]. Leider entstanden bei der Reaktion zwischen **1-H** und einer Reihe von Silbersalzen mit nichtkoordinierenden Anionen nur schwer analysierbare Produktgemische^[17]. Die Reaktion von $[Cu(MeCN)_4](PF_6)$ mit **1-H** in Aceton führte dagegen zu farblosen, oktaedrischen Kristallen des neuartigen Kupfer(I)-3D-Polymers **3** mit **1** als verbrückendem Liganden^[18].

Im Kristall besteht **3** (Abb. 2) aus einem 3D-Netzwerk vierfach koordinierter Kupfer(I)-Ionen, die durch **1** verbunden sind. Anders als in **2** koordinieren diese vierzählig. Das Gerüst erinnert an Honigwaben mit weiten Kanälen, die in *c*-Richtung verlaufen. In diese sind Acetonmoleküle eingelagert. Die Kupferzentren sind verzerrt tetraedrisch umgeben, Cu-N-Abstände und N-Cu-N-Winkel liegen im Bereich von 1.938(5) bis 2.034(5) Å beziehungsweise 103.6(2) bis 114.3(2)°. **1** verknüpft unter Bildung einer fast tetraedrischen Anordnung der CN-Gruppen vier Metallzentren, was durch die freie Rotation um die Bindung zwischen dem sp^2 - und dem sp^3 -hybridisierten C-Atom und dessen Umgebung ermöglicht wird. Die beiden $C(CN)_2$ -Ebenen ordnen sich so fast senkrecht zueinander an (Diederwinkel 89.8(2)° in **3** und 82.7(2)° in **2**) (siehe unten)^[19].

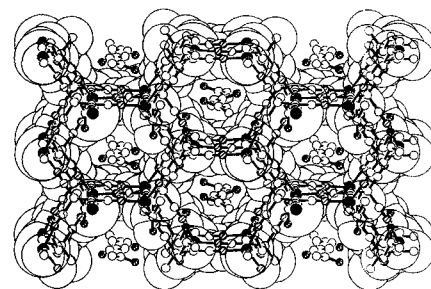


Abb. 2. SCHAKAL-Darstellung der Kristallstruktur von **3**, ungefähr entlang der *c*-Achse. In den Kanälen befinden sich Acetonmoleküle.

Das neuartige 3D-Netzwerk besteht aus vierfach verbundenen und dreifach verbundenen Knotenpunkten (Cu- bzw. C-Atome) im Verhältnis 1:2. Topologisch nützlicher ist die Vorstellung, daß die vierzählig bindenden Anionen durch die Mittelpunkte der $C(sp^2)$ - $C(sp^3)$ -Vektoren ersetzt und diese mit den Kupfer-Ionen verbunden sind. Das so entstehende faszinierende Gerüst mit jeweils vierfach gebundenen Knotenpunkten (Abb. 3) ge-

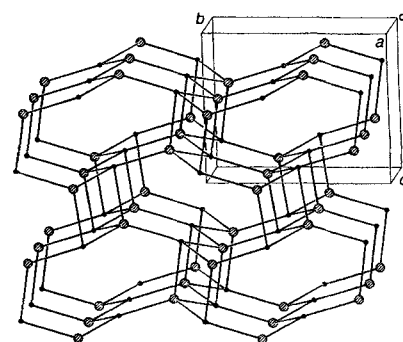


Abb. 3. Schematische SCHAKAL-Darstellung des $4^2 6^3 8$ -a-Netzes von **3** (große Kreise: Cu, kleine schwarze Kreise sind die Mitten (C_A) der $C(sp^2)$ - $C(sp^3)$ -Bindungen des $AcTCNE^-$ -Liganden. $d(Cu-C_A)$ 4.90(4) Å, C_A-Cu-C_A -Winkel 97–125°; Cu- C_A -Cu-Winkel 80–136°).

hört zu einem topologisch seltenen Typ. Die kürzesten von jedem Zentrum ausgehenden und wieder dort endenden Polygone haben vier, sechs und acht Ecken im Verhältnis 2:3:1, also $4^2 6^3 8$ (genauer $4^2 6^3 8$ -a nach der Beschreibung von Wells^[20]). Smith nennt bei der Klassifizierung von Gerüstsilicaten^[21] $(NH_4)_2LiSO_4$ ^[22], $RbAlSiO_4$ ^[23] und den synthetischen Zeolith $Li-A(BW)$ ^[24] als Beispiele für diesen topologischen Typ. Besonders interessant an dem zeolithähnlichen Netzwerk von **3** sind die weiten Tunnel mit einem mittleren Radius von ungefähr 4.7 Å. Derzeit wird untersucht, ob sich die Acetonmoleküle entfernen oder ersetzen lassen.

Die trotz gleicher Stöchiometrie erheblichen Unterschiede in der Struktur der Gerüste von **2** und **3** dürften mit der stärkeren Tendenz zu tetraedrischer Koordination von Kupfer(I)- gegenüber der von Silber(I)-Ionen in Zusammenhang stehen.

Die Versuche, neuartige ausgedehnte Netze mit verbrückenden, neutralen TCNE-Liganden zu erhalten, waren nicht erfolgreich. Die hohe Reaktivität von TCNE führte vielmehr zur unerwarteten Bildung von **1**, das eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung vernetzter Strukturen mit Metall-Ionen aufweist. Die gezielte Synthese von **1** ermöglichte die Herstellung von **3**, und vielleicht lassen sich so auch andere Metall-Ionen mit Polycyano-Anionen umsetzen.

Experimentelles

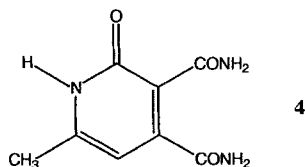
2: Eine Lösung von $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (0.252 g, 0.98 mmol) in 3 mL Wasser wurde mit einer Lösung von TCNE (0.130 g, 1.01 mmol) in 3 mL Aceton überschichtet. Sofort bildet sich ein weißer AgCN -Niederschlag. Bei 4–5-tägigem Stehenlassen im Dunkeln bilden sich blaßgelbe, längliche Kristalle von **2** über dem weißen Niederschlag, die abfiltriert und an der Luft getrocknet wurden. Manuelle Abtrennung der Kristalle unter dem Mikroskop lieferte **2** in ca. 15% Ausbeute. Das Produkt ist licht- und luftstabil. Aus der tieforangenen Mutterlösung konnten einige farblose Kristalle von **4** erhalten werden [9]. Elementaranalyse für **2**: $\text{C}_9\text{H}_5\text{AgN}_4\text{O}$ ber.: C 36.88, H 1.72, N 19.12; gef.: C 36.10, H 1.83, N 18.84. IR (Nujol): $\tilde{\nu}(\text{CN})$ 2251 (w), 2220 (m), 2153 (s), 2127 (s), $\tilde{\nu}(\text{CO})$ 1707 (m) cm^{-1} .

3: Eine Lösung von TCNE in Aceton wurde 24 h gerührt, nachdem sie mit verdünnter wäßriger HCl angesäuert worden war. Nach Entfernen flüchtiger Bestandteile wurde das Produkt (**1H**) ohne weitere Reinigung eingesetzt. In einem Schlenkrohr wurde unter Stickstoff eine Lösung von $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)$ (0.0664 g, 0.178 mmol) in Aceton (2 mL) mit einer Lösung von **1H** (0.0332 g, 0.178 mmol) in Aceton (3 mL) überschichtet. Läßt man die Lösung einige Tage ruhig stehen, bilden sich verwachsene farblose Kristalle von **3**, die abfiltriert und an der Luft getrocknet werden (Ausb. ca. 80%). An der Luft ist das Produkt mehrere Tage stabil. Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{CuN}_4\text{O}_2$ ber.: 46.98, H 3.61, N 18.27; gef.: C 45.95, H 3.40, N 17.95. IR (Nujol): $\tilde{\nu}(\text{CN})$ 2258 (vw), 2213 (m), 2162 (s), $\tilde{\nu}(\text{CO})$ 1724 (m), 1701 (s) cm^{-1} .

Eingegangen am 8. Dezember 1995 [Z 8624]

Stichworte: Komplexe mit Stickstoffliganden · Koordinationspolymere · Kupferverbindungen · Silberverbindungen · Tetra-cyanethylen

- [1] M. M. Olmstead, G. Speier, L. Szabo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 541, zit. Lit.
- [2] a) J. S. Miller, J. C. Calabrese, R. W. McLean, A. J. Epstein, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 498; b) V. J. Murphy, D. O'Hare, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1833, zit. Lit.
- [3] a) A. G. Bunn, P. J. Carroll, B. B. Wayland, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1297, zit. Lit.; b) F. A. Cotton, Y. Kim, J. Lu, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 221, 1.
- [4] F. A. Cotton, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8511.
- [5] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2755.
- [6] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4562.
- [7] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2045; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1895.
- [8] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12861.
- [9] Die Bildung von **1** überrascht, da die Addition von Aceton und anderen Ketonen an TCNE, die zur Bildung der konjugierten Säure **1H** bzw. zu ähnlichen Verbindungen führt, langsam verläuft und bisher in Gegenwart von Katalysatoren wie HCl, BF_3 oder „molekularem Silber“ durchgeführt wurde [10]. Die Komplexität der Gesamtreaktion wird jedoch durch weitere Reaktionen von **1** bestätigt: Wir haben beobachtet, daß sich aus der Mutterlauge kleine, plattenförmige Kristalle des neuartigen heterocyclischen 6-Methyl-2(1H)-pyridon-3,4-dicarboxamid-Monohydrats **4** bilden. Charakterisiert haben wir diese



durch eine Röntgenstrukturanalyse (siehe [25]). Die Bildung aus **1** erfolgt vermutlich durch Eliminierung eines Äquivalents CN^- als AgCN und partielle Hydrolyse der übrigen drei Nitril- zu Amidgruppen, gefolgt von einem Ringschluß via interner Oximbindung und H-Wanderung.

- [10] W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little, C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2783.
- [11] Ein Einkristall von **2** wurde mit einem Überzug aus Cyanacrykleber auf einem Einraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer befestigt. Kristallstrukturdaten: monoklin, Cc (Nr. 9), $a = 6.270(1)$, $b = 19.664(2)$, $c = 8.476(2)$ Å, $\beta = 98.91(1)^\circ$, $V = 1032.4(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.885$ Mg m⁻³, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å). Die Daten wurden bei 293 K mit ω -scans im Bereich $3 < \theta < 27^\circ$ gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SIR 92) gelöst und bei voller Matrix mit kleinsten Fehlerquadraten gegen F_o^2 verfeinert (SHELX 93). $R = 0.0212$ für das korrekte Struktur-Enantiomorph, dem 1034 unabhängige signifikante [$F_o < 2\sigma(F_o)$] absorptionskorrigierte Reflexe zugrunde lagen. Allen Nichtwasserstoffatomen wurden anisotrope thermische Faktoren zugeordnet [25].
- [12] J. Konnert, D. Britton, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1193.

- [13] M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7287.
- [14] a) T. Soma, T. Iwamoto, *Chem. Lett.* **1994**, 821; b) D. M. L. Goodgame, S. Menzer, A. M. Smith, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 574.
- [15] a) L. R. McGillivray, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1325; b) O. M. Yaghi, G. Li, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 207; c) Ein ähnliches Strukturmuster findet man auch in einem $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Polymer, allerdings sind die zueinander senkrechten Schichten miteinander verbunden: H. O. Stumpf, L. Quahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn, *Science* **1993**, 261, 447.
- [16] a) R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1677; b) T. Soma, T. Iwamoto, *Chem. Lett.* **1995**, 271.
- [17] Die Reaktion von **1H** mit $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{Me}_2\text{CO}$ führte zu einem dunkelbraunen, mikrokristallinen Gemisch mit einigen Kristallen von **4** [9].
- [18] Kristallstrukturdaten für **3**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 7.314(2)$, $b = 15.332(4)$, $c = 12.758(3)$ Å, $\beta = 94.50(2)^\circ$, $V = 1426.2(6)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.429$ Mg m⁻³. Datensammlung im Bereich $3^\circ < \theta < 25^\circ$, Strukturlösung analog zu **2**. $R = 0.0481$ für 1523 unabhängige, signifikante [$F_o < 2\sigma(F_o)$] absorptionskorrigierte Reflexe. Allen Nichtwasserstoffatomen wurden anisotrope thermische Faktoren zugeordnet [25].
- [19] Die Bindungsparameter für das Anion **1** in den Verbindungen **2** und **3** entsprechen den erwarteten Werten, die mittleren Bindungslängen betragen für $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{sp}^3)$, $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{CN})$ und $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{CN})$ 1.525 Å, 1.384 Å bzw. 1.489 Å. Als Folge der unvollständigen Koordination ist das $\text{C}(\text{sp}^3)$ -Atom in **2** chiral.
- [20] A. F. Wells, *Further studies of Three-dimensional Nets*, ACA Monograph No. 8, 1979; diese Gruppierung ist Netz 8 in: A. F. Wells, *Three-dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley, New York, 1977.
- [21] J. V. Smith, *Am. Mineral.* **1977**, 62, 703.
- [22] W. A. Dollase, *Z. Kristallogr.* **1965**, 121, 369.
- [23] K. H. Klaska, O. Jarchow, *Z. Kristallogr.* **1975**, 142, 225.
- [24] J. S. Kerr, *Z. Kristallogr.* **1974**, 139, 186.
- [25] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-24“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax Int. +12 23/336033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

Solubilisierung von NaX-Salzen in Chloroform durch difunktionelle Rezeptoren**

Jurgen Scheerder, John P. M. van Duynhoven, Johan F. J. Engbersen und David N. Reinhoudt*

Kürzlich berichteten wir über difunktionelle Rezeptoren, die einfache Salze wie KH_2PO_4 [1], CsCl [2] und NaH_2PO_4 [3] binden und transportieren können. Bei diesen Verbindungen sind die räumlich voneinander getrennten Rezeptorstellen für das Anion und das Kation in einem Molekül vorhanden und über kovalente Bindungen miteinander verbunden [4]. Die Komplexierung der Kationen führt nicht zu einer verstärkten Komplexierung der Anionen oder umgekehrt. Wir berichten nun über eine Klasse einfacher difunktioneller Rezeptoren, die NaX-Salze ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in Chloroform solubilisieren können [5]. Die Komplexierung von Na^+ -Ionen ist dabei essentiell, um auch die Komplexierung der Anionen zu erreichen (positive heterotrope Allosterie).

* Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt, Dr. Ir. J. Scheerder, Dr. J. F. J. Engbersen
Laboratorium für Organische Chemie, Universität Twente
P. O.-Box 217, NL-7500 AE Enschede (Niederlande)
Telefax: Int. + 53/489-4645
E-mail: Orgchem@ct.utwente.nl
Dr. J. P. M. van Duynhoven
Laboratorium für Chemische Analyse, Universität Twente

** Diese Arbeit wurde durch die niederländische Stiftung für Chemische Forschung (SON) mit finanzieller Hilfe durch die niederländische Organisation für wissenschaftliche Forschung (NWO) unterstützt. Wir danken D. M. Rudkevich für hilfreiche Diskussionen.