

## Experimentelles

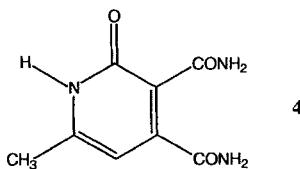
**2:** Eine Lösung von Ag(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) (0.252 g, 0.98 mmol) in 3 mL Wasser wurde mit einer Lösung von TCNE (0.130 g, 1.01 mmol) in 3 mL Aceton überschichtet. Sofort bildet sich ein weißer AgCN-Niederschlag. Bei 4-Stägigem Stehenlassen im Dunkeln bilden sich blaßgelbe, längliche Kristalle 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 tieforangen Mutterlösung konnten einige farblose Kristalle von **4** erhalten werden [9]. Elementaranalyse für **2**: C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>AgN<sub>4</sub>O ber.: C 36.88, H 1.72, N 19.12; gef.: C 36.10, H 1.83, N 18.84. IR (Nujol): ν(CN) 2251 (w), 2220 (m), 2153 (s), 2127 (s), ν(CO) 1707 (m) cm<sup>-1</sup>.

**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 [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> (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: C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> ber.: 46.98, H 3.61, N 18.27; gef.: C 45.95, H 3.40, N 17.95. IR (Nujol): ν(CN) 2258 (vw), 2213 (m), 2162 (s), ν(CO) 1724 (m), 1701 (s) cm<sup>-1</sup>.

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. 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<sub>3</sub> 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<sup>-</sup> als AgCN und partielle Hydrolyse der übrigen drei Nitril- zu Amidgruppen, gefolgt von einem Ringschluß via interner Oximbildung 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 Cyanacrylkleber 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)°, *V* = 1032.4(3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.885 Mg m<sup>-3</sup>, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda$  = 0.71069 Å). Die Daten wurden bei 293 K mit  $\omega$ -scans im Bereich 3 <  $\theta$  < 27° gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SIR 92) gelöst und bei voller Matrix mit kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  verfeinert (SHELX 93). *R* = 0.0212 für das korrekte Struktur-Enantiomorph, dem 1034 unabhängige signifikante [ $F_0$  < 2  $\sigma(F_0)$ ] absorptionskorrigierte Reflexe zugrunde liegen. Allen Nichtwasserstoffatomen wurden anisotrop 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 Mn<sup>II</sup>/Cu<sup>II</sup>-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 Ag(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) in H<sub>2</sub>O/Me<sub>2</sub>CO führte zu einem dunkelbraunen, mikrokristallinen Gemisch mit einigen Kristallen von **4** [9].
- [18] Kristallstrukturdaten für **3**: monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* (Nr. 14), *a* = 7.314(2), *b* = 15.332(4), *c* = 12.758(3) Å,  $\beta$  = 94.50(2)°, *V* = 1426.2(6) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.429 Mg m<sup>-3</sup>. Datensammlung im Bereich 3° <  $\theta$  < 25°, Strukturlösung analog zu **2**. *R* = 0.0481 für 1523 unabhängige, signifikante [ $F_0$  < 2  $\sigma(F_0)$ ] 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 C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>3</sup>), C(sp<sup>2</sup>)-C(CN) und C(sp<sup>3</sup>)-C(CN) 1.525 Å, 1.384 Å bzw. 1.489 Å. Als Folge der unvollständigen Koordination ist das C(sp<sup>3</sup>)-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. + 1223/336033; E-mail: teched@chemcrys.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\*

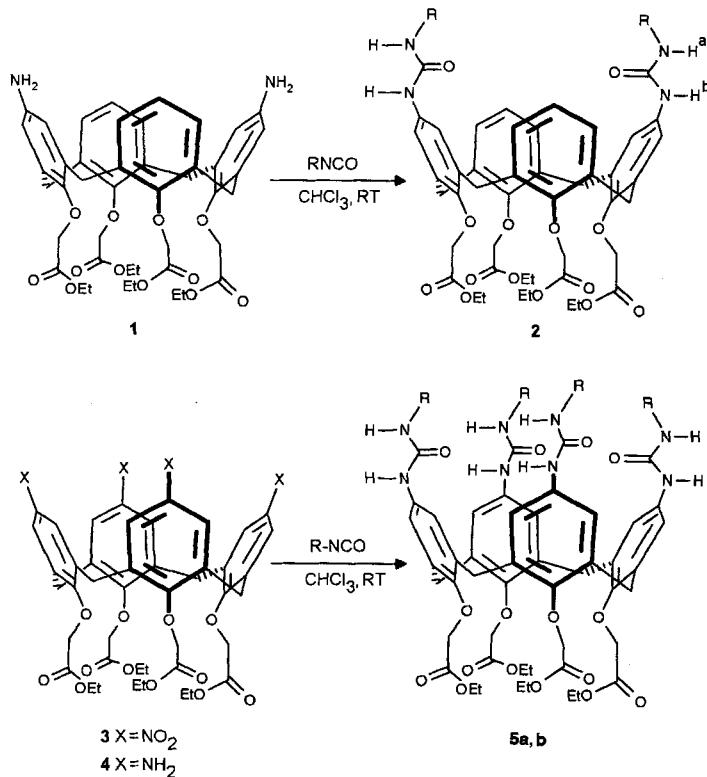
Kürzlich berichteten wir über difunktionelle Rezeptoren, die einfache Salze wie KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>[1]</sup>, CsCl<sup>[2]</sup> und NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>[3]</sup> binden und transportieren können. Bei diesen Verbindungen sind die räumlich voneinander getrennten Rezeptorstellen für das Anion und das Kation in einem Molekül vorhanden und über kovalente Bindungen miteinander verbunden<sup>[4]</sup>. 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 (X = Cl, Br) in Chloroform solubilisieren können<sup>[5]</sup>. Die Komplexierung von Na<sup>+</sup>-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. + 31/489-4645  
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.

Wie wir vor kurzem zeigen konnten, werden durch Einführung von Harnstoff-Einheiten in geeigneten Positionen von Calix[n]arenen ( $n = 4, 6$ ) Rezeptoren erhalten, die Halogenid-Ionen ausschließlich über Wasserstoffbrücken binden<sup>[6]</sup>. Weiterhin ergibt die Funktionalisierung von Calix[4]arenen mit vier Ethylester-Gruppen am unteren Rand Ionophore mit hoher Selektivität für  $\text{Na}^+$ -Ionen<sup>[7]</sup>. Bringt man Harnstoff- und Ester-Gruppen an einem Calix[4]aren an, erhält man Moleküle, die als potentielle Rezeptoren für  $\text{NaX}$  ( $X = \text{Halogenid}$ ) dienen können. Die Synthese der difunktionellen Rezeptoren mit vier Ester-Gruppen am unteren Rand und zwei oder vier Harnstoff-Gruppen am oberen Rand ist in Schema 1 wiedergegeben.

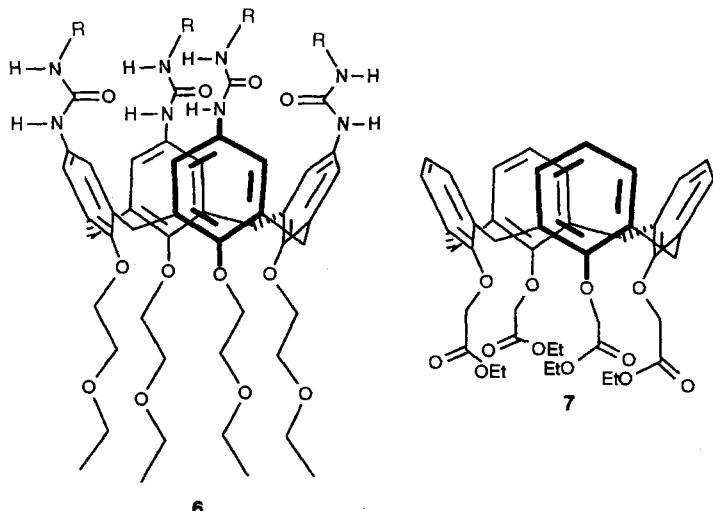


Schema 1. Synthese von **2** ( $R = n\text{-Octyl}$ ) sowie **5a** ( $R = n\text{-Octyl}$ ) und **5b** ( $R = t\text{-Butyl}$ ); die Kennzeichnung a und b der Amidprotonen in **2** dient der Zuordnung der NMR-Signale in Abbildung 1.

Die Zugabe von *n*-Octylisocyanat zu einer Lösung von 5,17-Diamino-25,26,27,28-tetra(ethoxycarbonylmethoxy)calix[4]aren **1**<sup>[3]</sup> in  $\text{CHCl}_3$  ergab das Di(*n*-octylureido)calix[4]aren **2** in 44 % Ausbeute<sup>[8]</sup>. Durch Reduktion des Tetranitrocyclax[4]aren **3**<sup>[9]</sup> (Schema 1) mit  $\text{NaBH}_4/\text{CoCl}_2$  in Methanol bei Raumtemperatur<sup>[10]</sup> wurde das Tetraaminocalix[4]aren **4** in 60 % Ausbeute erhalten; die anschließende Zugabe des geeigneten Isocyanats bei Raumtemperatur zu einer Lösung von **4** in  $\text{CHCl}_3$  ergab die Tetra(ureido)calix[4]arene **5a, b** in 60 bzw. 36 % Ausbeute<sup>[8]</sup>.

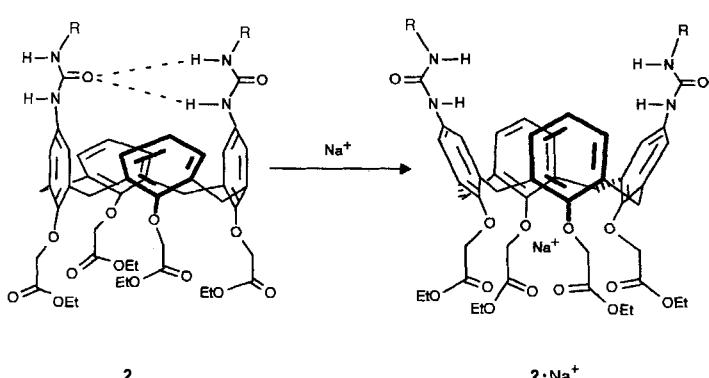
Die Calix[4]arene **6** (mit nur einer Anionen-Bindungsstelle) und **7** (mit nur einer Kationen-Bindungsstelle) wurden in Bindungstests als Referenzverbindungen verwendet (siehe unten). **6** wurde analog **5a, b** ausgehend von Tetrakis(ethoxyethoxy)-tetranitrocyclax[4]aren hergestellt<sup>[11]</sup>.

**2** nimmt in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur infolge intramolekularer Wasserstoffbrücken zwischen den gegenüberliegenden Harnstoff-Einheiten eine verengte cone-Konformation ein<sup>[12]</sup>. Kürzlich berichtete Rebek, daß Tetrakis(benzoyloxy)tetra(*N*-



phenylureido)calix[4]arene in  $\text{CHCl}_3$  bei Raumtemperatur wasserstoffverbrückte Dimere bilden<sup>[13]</sup>.

Bei Zugabe von  $\text{Bu}_4\text{NCl}$  oder  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  zu einer 5 mM Lösung von **2** in  $\text{CDCl}_3$  wurde keine Komplexierung der Halogenid-Ionen beobachtet, da die Anionen-Bindungsstelle blockiert ist (Schema 2, links). Bei der Komplexierung von  $\text{Na}^+$ -Ionen am



Schema 2. Komplexierung von  $\text{Na}^+$ -Ionen durch **2** ( $R = n\text{-Octyl}$ ).

unteren Rand entsteht eine symmetrische cone-Konformation, die wegen der Starrheit des Calix[4]arens die Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke am oberen Rand nicht zuläßt (Schema 2, rechts). Dies geht aus der großen Tieffeldverschiebung der Resonanz der Arylprotonen ( $\text{ArH}$ ) von  $\delta = 6.02$  (Abb. 1a) auf 7.34 klar hervor (Abb. 1b).

Die Zugabe von  $\text{Bu}_4\text{NCl}$  oder  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  zu einer 5 mM Lösung des Komplexes aus **2** und  $\text{Na}^+$ -Ionen führt zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung des Signals der Harnstoff-Protonen, was auf eine Komplexierung des anionischen Gasts über eine Wasserstoffbrücke hinweist<sup>[6]</sup>. Als Folge der Bildung eines wasserstoffverbrückten Dimers in Lösung<sup>[14]</sup> stehen die Wasserstoffatome der Harnstoff-Gruppen von **5a, b** für die Komplexierung von Anionen nicht zur Verfügung. Bei Zugabe von  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  oder  $\text{Bu}_4\text{NCl}$  zu einer 5 mM Lösung von **5a, b** in  $\text{CDCl}_3$  werden keine Anionen komplexiert. Durch Umsetzung von **5a, b** mit  $\text{NaClO}_4$  werden die Wasserstoffbrücken in den Dimeren gebrochen, was daraus geschlossen werden kann, daß aus

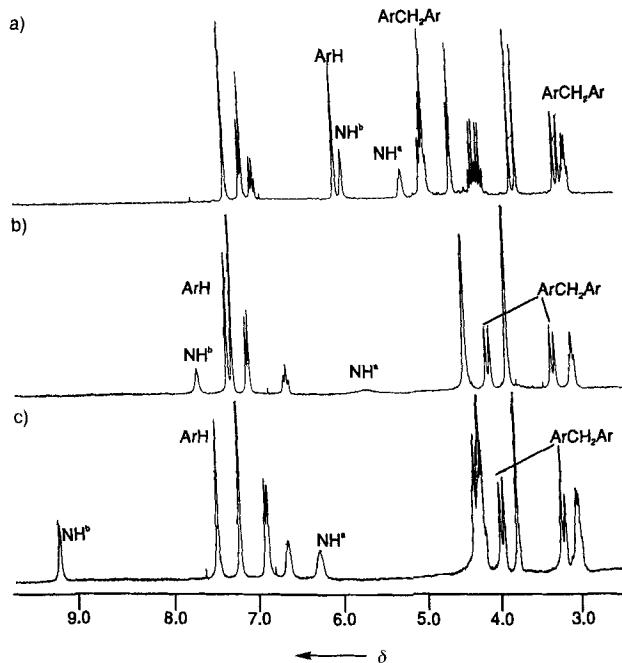


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **2**. a) freier, b) mit  $\text{Na}^+$ -Ionen komplexierter und c) mit  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen komplexierter Ligand ( $\text{NH}^{\text{a}}$  und  $\text{NH}^{\text{b}}$  siehe Schema 1,  $\text{ArH}$  und  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$  siehe Text bzw. Lit. [14]).

zwei Protonenresonanzen der Arylprotonen der freien Liganden eine der komplexierten wird<sup>[15]</sup>. Die Zugabe von  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  oder  $\text{Bu}_4\text{NCl}$  zu einer 5 mm Lösung von  $[\mathbf{5a}\text{Na}](\text{ClO}_4)$  in  $\text{CDCl}_3$  führt zu einer Tieffeldverschiebung der Signale der Harnstoff-Protonen, was auf eine Beteiligung des Anions an einer Wasserstoffbrücke hinweist. Aus einem für **5a** erstellten Job-Diagramm<sup>[16]</sup> ließ sich eine 1:1-Stöchiometrie ableiten, mit einer Assoziationskonstanten  $K_{\text{ass}} \geq 1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  für  $\text{Cl}^-$ - und  $K_{\text{ass}} = 1.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  für  $\text{Br}^-$ -Ionen. Die Bevorzugung von  $\text{Cl}^-$ -Ionen kann mit einer höheren Affinität des harten Wasserstoffbrückendonor Harnstoff für den härteren Wasserstoffbrücken-acceptor  $\text{Cl}^-$  erklärt werden.

Diese Ergebnisse belegen, daß **2** und **5a, b** gleichzeitig  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ - oder  $\text{Br}^-$ -Ionen komplexieren und daß die Kationen-Komplexierung eine Strukturänderung bedingt, die die Voraussetzung für die Anionen-Komplexierung ist. Dieser Vorgang ähnelt einem heterotropen allosterischen Effekt<sup>[17]</sup>.

Die difunktionellen Calix[4]arene **2** und **5a, b** können einfache Alkalimetallsalze in Chloroform solubilisieren. Die Ergebnisse von Flüssig-fest-Extraktionsversuchen<sup>[18]</sup> mit MX ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und **2** oder **5a, b** in Chloroform sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Ein repräsentatives  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  $\text{NaCl}$ -Komplexes von **2** zeigt Abbildung 1c. Ein Vergleich dieses  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums mit dem des freien Liganden **2** (Abb. 1a) und dem des  $\text{NaClO}_4$ -Komplexes von **2** zeigt

Tabelle 1. Relativer Anteil [%] an mit **2** und **5a, b** gebildetem MX-Komplex nach der Flüssig-fest-Extraktion [a].

	<b>2</b>			<b>5a</b>			<b>5b</b>		
	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cs}^+$
$\text{Cl}^-$	100	-	-	100	29	-	100	30	-
$\text{Br}^-$	100	16	-	100	62	-	100	75	-
$\text{I}^-$	100	100	-	100	100	-	100	100	-

[a] Die Konzentration von **2** und **5a, b** betrug 5 mm in  $\text{CDCl}_3$ . Siehe auch Lit. [18].

große Tieffeldverschiebungen der beiden Harnstoff-Protonen und der Arylprotonen ( $\text{ArH}$ ).

Die starke Komplexierung der Natriumverbindungen weist auf eine hohe Selektivität des Rezeptors für  $\text{Na}^+$ -Ionen hin. Hingegen werden die Kaliumverbindungen nur schwach komplexiert, was im Einklang mit kleineren Assoziationskonstanten ist<sup>[17]</sup>.  $\text{Cs}^+$ -Ionen werden nicht komplexiert, offenbar sind diese zu groß, um in den Hohlraum zu passen. Obwohl die Löslichkeit dieser Salze in Chloroform nur sehr gering ist und in der Reihenfolge  $\text{MI} > \text{MBr} > \text{MCl}$  abnimmt, beweist die bevorzugte Extraktion von Chloriden eine höhere Affinität für  $\text{Cl}^-$ -Ionen im Vergleich zu  $\text{Br}^-$ - und  $\text{I}^-$ -Ionen.

Die Zugabe von **2** oder **5a, b** im Überschuß zu einer Lösung des Salz-Komplexes ergibt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei deutlich voneinander getrennte Signalsätze, die vom Komplex und vom freien Rezeptor stammen. Dies bedeutet, daß das Kation und das Anion stets gemeinsam vom gleichen Molekül gebunden werden und Calix[4]arene mit nur einem Kation oder Anion nicht auftreten.

Die Komplexierung der Salze wurde auch mittels FAB-Massenspektrometrie bestätigt. Eine bei der Flüssig-fest-Extraktion von  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaBr}$  durch **5a** in Chloroform erhaltene Lösung wurde eingedampft und unmittelbar danach FAB-massenspektrometrisch untersucht. Es traten  $[M + \text{Na}]^+$ -Signale (100%) im Positiv- und  $[M + \text{Cl}]^-$  (100%) bzw.  $[M + \text{Br}]^-$ -Signale (40%) im Negativ-Ionen-Spektrum auf. Zudem enthielten die Spektren auch  $[M + \text{Na} + \text{Cl}]^-$  (20%) bzw.  $[M + \text{Na} + \text{Br}]^-$ -Signale (20%), was ein klarer Beweis für die Salzkomplexe ist.

Die Zugabe von  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaBr}$  zu einer Lösung von **7** – dem die Anionen-Bindungsstelle fehlt – in Chloroform führte nicht zur Komplexierung von  $\text{Na}^+$ -Ionen. Genausowenig führte die Zugabe von  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaBr}$  zu in Chloroform gelöstem **6** – dem die Kationen-Bindungsstelle fehlt – zur Komplexierung von  $\text{Cl}^-$ - oder  $\text{Br}^-$ -Ionen. Die Zugabe von  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaBr}$  zu einem 1:1-Gemisch aus **6** und **7** in  $\text{CDCl}_3$  führte weder für  $\text{Na}^+$ - noch für  $\text{Cl}^-$ - oder  $\text{Br}^-$ -Ionen zu einer Komplexierung. Dies deutet klar darauf hin, daß sowohl die Kationen- als auch die Anionen-Bindungsstelle für die Komplexierung von  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaBr}$  notwendig sind und daß sich diese am gleichen Calix[4]aren-Gerüst befinden müssen.

Die beschriebenen Rezeptoren sind in der Lage, in apolaren Lösungsmitteln hydrophile Salze MX ( $M = \text{Na}, \text{K}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) zu binden. Die Komplexierung von  $\text{Na}^+$ -Ionen ist für die Komplexierung der Anionen essentiell. Unsere Rezeptoren binden bevorzugt Salze, die aus Natrium-Ionen und harten Anionen bestehen<sup>[1, 2]</sup>.

Eingegangen am 7. Dezember 1995 [Z8619]

**Stichworte:** Allosterische Effekte · Calix[4]arene · Rezeptoren · Komplexe mit Alkalimetallhalogeniden · Supramolekulare Chemie

[1] a) 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*, 467–468; b) H. C. Visser, D. M. Rudkevich, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11554–11555.

[2] D. M. Rudkevich, J. D. Mercer-Chalmers, W. Verboom, R. Ungaro, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6124–6125.

[3] D. M. Rudkevich, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3683–3686.

[4] Kürzlich berichteten wir über einen bifunktionellen Rezeptor für  $\text{NaSCN}$ , der durch Selbstassoziation eines Kationen- und eines Anionenrezeptors gebildet wurde; siehe D. M. Rudkevich, A. N. Shivanayuk, Z. Brzozka, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2300–2302; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2124–2126.

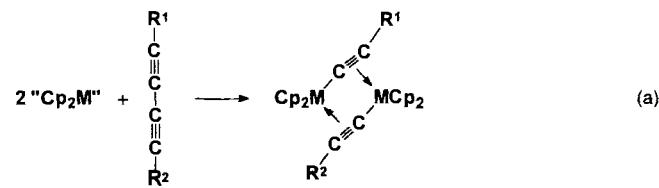
- [5] Kronenether mit einer zentralen Arylboronsäureester-Einheit sind – abhängig vom Anion – zu einer mono- oder ditopen Bindung von Kaliumsalzen fähig. M. T. Reetz, C. M. Niemeyer, K. Harms, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1472–1474.
- [6] a) J. Scheerder, M. Fochi, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7815–7820; b) J. Scheerder, J. F. J. Engbersen, A. Casnati, R. Ungaro, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6448–6454.
- [7] F. Arnaud-Neu, E. M. Collins, M. Deasy, G. Ferguson, S. J. Harris, B. Kaitner, A. J. Lough, M. A. McKervey, E. Marques, B. L. Ruhl, M. J. Schwing-Weill, E. M. Seward, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8681–8691.
- [8] Von allen neuen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten, und die spektralen Daten waren mit den Strukturen konsistent.
- [9] W. Verboom, A. Durie, R. J. M. Egberink, Z. Asfari, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1313–1316.
- [10] T. Satoh, S. Suzuki, Y. Suzuki, Y. Miyaji, Z. Imai, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4555–4558.
- [11] J.-D. van Loon, J. F. Heida, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, *111*, 353–359.
- [12] J. Scheerder, R. Vreekamp, J. F. J. Engbersen, W. Verboom, J. P. M. van Duynhoven, D. N. Reinhoudt, Spektroskopische Details über die verengte *cone*-Konformation werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [13] K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, im Druck. Wir danken Prof. Rebek für die Mitteilung seiner Resultate über das Verhalten von Tetrakis(ureido)calix[4]arenen vor deren Veröffentlichung.
- [14] NOESY-Experimente weisen auf räumliche Konnektivitäten zwischen den Aryl-H-Atomen des Calix[4]arengerüsts von **5a, b** und den NH<sup>a</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- und NH<sup>b</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Wasserstoffatomen von **5a** bzw. den *tert*-Butyl-H-Atomen von **5b** hin. Diese Konnektivitäten können nicht von Wechselwirkungen innerhalb eines Moleküls herrühren, da die H-Atome sich nicht nahe genug kommen [14a]. Folglich müssen diese NOE-Konnektivitäten aus intermolekularen Wechselwirkungen resultieren. Des Weiteren ist das Vorzeichen der NOE-Konnektivitäten positiv, was nahelegt, daß sich langsam taumelnd bewegende Einheiten mit höherem Molekulargewicht ( $\geq 2000 \text{ g mol}^{-1}$ ) vorliegen [14a]. Unter Verwendung der Anfangsgeschwindigkeitsnäherung [14b] sowie des Abstands der H-Atome ( $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ) der äquatorial und axial verbrückenden Methylengruppen des Calix[4]arens als Bezugswert (1.79 Å) wurden die Kreuz-Relaxationskonstanten ( $\sigma_{12}$ ) für ein Zweispin-System mit Beteiligung der beiden Atome (1 und 2) bestimmt [14c]. Die  $\sigma_{12}$ -Werte spiegeln den Grad der Aggregation der beiden beteiligten Atome wider [14a]. Der  $\sigma_{12}$ -Wert für **5a** ist –0.7 und der  $\sigma_{12}$ -Wert für **5b** ist –0.2. Die negativen  $\sigma_{12}$ -Werte weisen auf das Vorhandensein von Molekülen mit höherem Molekulargewicht hin. Diese Ergebnisse unterstützen die auch von Rebek vorgeschlagene dimere Struktur von **5a, b** [13]; a) D. Neuhaus, W. P. Williamson, *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis*, VCH, Weinheim, 1989; b) R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon, Oxford, 1987, S. 490–538; c) Es wird eine isotrope Taumelbewegung und reine Dipol-Dipol-Relaxation angenommen, siehe: K. Wüttrich, *NMR of Proteins and Nucleic acids*, Wiley, New York, 1986, Kap. 6.
- [15] Laut Rebek treten zwei Signale für die Aryl-H-Atome der Tetrakis(ureido)calix[4]-arene **5a, b** als Folge der Wasserstoffbrücken im Dimer auf (gehinderte Rotation der Harnstoff-Einheiten um die Aryl-Harnstoffbindung [13]). Die Tatsache, daß nach der Komplexbildung von Na<sup>+</sup> durch **5a, b** ein Signal für diese H-Atome im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum auftritt, zeigt, daß die Rotation nicht gehindert ist und damit kein Dimer mehr vorliegt.
- [16] K. A. Conners, *Binding Constants*, 1. Aufl., Wiley, New York, 1987, S. 24.
- [17] J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 258–264.
- [18] Eine 5-mm-Lösung (0.5 mL) von **2** oder **5a, b** in CDCl<sub>3</sub> wurde mit MX im Überschuß 24 h gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und der relative Anteil an gebildetem Komplex unter Berücksichtigung der Intensitäten der NMR-Signale der H-Atome der verbrückenden Methylengruppen des Calix[4]arens im Komplex sowie im freien Liganden bestimmt.

## Nickel(0)-Komplexe fünfgliedriger Titana- und Zirconacyclocumulene als Zwischenstufen in der C-C-Bindungsspaltung disubstituierter Butadiine \*\*

Siegmar Pulst, Perdita Arndt, Barbara Heller, Wolfgang Baumann, Rhett Kempe und Uwe Rosenthal\*

*Professor Paul Binger zum 65. Geburtstag gewidmet*

Die oxidative Addition an Übergangsmetallkomplexe ist für viele Verbindungen mit sehr verschiedenen Bindungstypen bekannt, C-C-Einfachbindungen reagieren aber nur sehr selten auf diese Weise<sup>[1]</sup>. Wegen des hohen Synthesepotentials für Funktionalisierungen von Kohlenwasserstoffen und der Bedeutung für katalytische Umsetzungen werden solche Reaktionen derzeit stark beachtet<sup>[2]</sup>. Die dazu zählende Aktivierung und Spaltung der zentralen C-C-Einfachbindung in bestimmten 1,4-disubstituierten 1,3-Butadiinen (R<sup>1</sup>C≡C—C≡CR<sup>2</sup>) durch Os<sup>+[3a]</sup>, Ti<sup>+[3b]</sup>, Zr<sup>+[3c]</sup> und Ni-Komplexe<sup>[3d]</sup> ist in den letzten Jahren intensiv untersucht worden. Bereits bekannt ist, daß beim Einsatz von „Cp<sub>2</sub>Ti“ und „Cp<sub>2</sub>Zr“ der Erfolg der Spaltungsreaktion [Gl.(a)] von den Metall-[<sup>3c</sup>] und Substituenten-Einflüssen<sup>[4]</sup> sowie von der Stöchiometrie<sup>[5]</sup> abhängt.



Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß die Spaltung in einigen Fällen nur dann gelingt, wenn anstelle von Homo- geeignete Hetero-Dimetallkomplexe verwendet werden. Handelt es sich bei den Resten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> um den *tert*-Butylrest, führt nur die Kombination von Ti und Zr zum  $\sigma$ - $\pi$ -acetylid-verbrückten Komplex [Cp<sub>2</sub>Ti( $\mu$ - $\eta^1$ ,  $\eta^2$ -C≡CR)<sub>2</sub>ZrCp<sub>2</sub>]<sup>[6]</sup>, wohingegen mit „Cp<sub>2</sub>Ti“ oder „Cp<sub>2</sub>Zr“ allein fünfgliedrige Metallacyclocumulene [Cp<sub>2</sub>M—CR<sup>1</sup>=C=C=CR<sup>2</sup>] (M = Ti<sup>[5]</sup>, M = Zr<sup>[6]</sup>) entstehen. Die Umsetzung von Butadiin-Ni<sup>0</sup>-Komplexen [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ni( $\eta^2$ -R<sup>1</sup>C≡C—C≡CR<sup>2</sup>)] mit Metallocenen wurde ebenfalls angewendet, um die Diine zu spalten. Dabei entstanden substituentenabhängig „pinzettenartige“ (R<sup>1</sup> = SiMe<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = Ph) oder unsymmetrisch  $\sigma$ - $\pi$ -acetylid-verbrückte (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = SiMe<sub>3</sub>) heterodinucleare Komplexe, über deren Bildungsweise bisher nur spekuliert werden konnte<sup>[7]</sup>. Wir berichten nun, daß sich bei der Reaktion des Komplexes [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ni( $\eta^2$ -PhC≡C—C≡CPh)] mit „Cp<sub>2</sub>Ti“ und „Cp<sub>2</sub>Zr“ ohne Spaltung des Diins ein neuer Komplextyp (**1** bzw. **2**) bildet, der als Zwischenstufe bei den heterodinuclearen Spaltungsreaktionen anzusehen und als ein an ein Ni<sup>0</sup>-Komplexfragment gebundenes Metallacyclocumulen bindungstheoretisch interessant ist [Gl.(b)].

[\*] Prof. Dr. U. Rosenthal, Dr. S. Pulst, Dr. P. Arndt, Dr. W. Baumann.

Dr. R. Kempe

Max-Planck-Gesellschaft

Arbeitsgruppe „Komplexbildung“ an der Universität Rostock

Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock

Telefax: Int. +3 81/4 66 93 86

E-mail: urosen@chemie1.Uni-Rostock.DE

Dr. B. Heller

Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock e.V.

[\*\*] Der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.