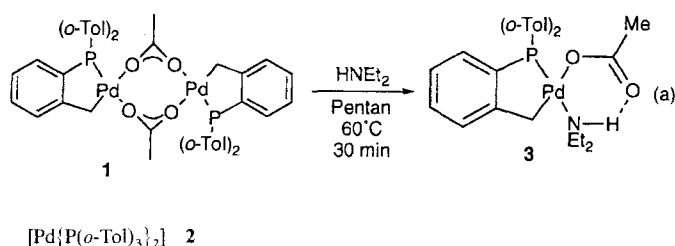


Von Pd^{II}-Metallacyclen zu Pd⁰-Komplexen in Aminierungen und Kreuzkupplungen**

Janis Louie und John F. Hartwig*

Isolierte und in situ generierte Tris(*o*-tolyl)phosphanpalladium-Komplexe sind effiziente Katalysatoren für viele Kupplungsreaktionen wie die Heck-^[1] und die Suzuki-Reaktion^[2]. Wie vor kurzem gezeigt wurde, wird auch die Aminierung von Arylhalogeniden durch diese Palladiumkomplexe katalysiert^[3]. Analog zur Heck- und Suzuki-Reaktion, scheint der Mechanismus der Arylhalogenidaminierung Umwandlungen zwischen Pd^{II}- und Pd⁰-Spezies zu enthalten^[3b,d,4]. Von uns durchgeführte Mechanismus- und Synthesestudien derartiger Aminierungen veranlaßten uns zu untersuchen, ob der kürzlich von Beller und Herrmann et al. beschriebene Palladacyclus **1**^[5] [Gl. (a)] mechanistisch anders reagiert als der Pd⁰-Komplex **2**, oder ob **1** eine Vorstufe von **2** ist.



Unsere Ergebnisse zeigen, daß Pd⁰-Komplexe über zwei verschiedene Reaktionswege aus dem Komplex **1** gebildet werden^[6]. Bei der Aminierung von Arylhalogeniden entsteht aus dem Aminkomplex **3** ein Palladiumamid, welches durch β -H-Eliminierung zum Pd⁰-Komplex **2** weiterreagiert. In Kreuzkupplungen bildete sich aus **1** ein Pd⁰-Komplex mit dem arylierten Derivat $\text{P}(\text{o-Tol})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-CH}_2\text{Ph})$ als Ligand, der durch reduktive Eliminierung unter C-C-Verknüpfung entsteht. Die katalytische Aminierung und einige Aspekte der Kupplungen von **1** und **2** weisen somit erstaunliche Ähnlichkeiten auf.

Halogenarylpalladiumkomplexe mit Aminliganden katalysieren die Aminierung von Arylhalogeniden^[3b,d,7]. **1** wird durch sekundäre Amine gespalten und bildet ähnliche einkernige Komplexe wie der Komplex **3** in Gleichung (a). Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** weist bei Raumtemperatur breite Signale auf. Bei -80°C werden jedoch zwei Singulets für die Methylprotonen der Tolygruppen und zwei breite Signalsätze für die nichtäquivalenten Aminoethylgruppen erhalten. Dies zeigt, daß die Regionen oberhalb und unterhalb der Koordinationsebene – vermutlich wegen der Starrheit und Faltung des Metallacyclus – nicht äquivalent sind (siehe unten). Das Singulett für das NH-

Proton ist mit $\delta = 9.24$ stark tieffeldverschoben. Im IR-Spektrum fällt die NH-Schwingung in den Bereich der CH-Schwingungen. Diese Zuordnung wurde durch die Synthese von deuteriertem **3** bestätigt, dessen N-D-Streckschwingungen bei Wellenzahlen von 2238 cm^{-1} und 2163 cm^{-1} liegen. Der Tieffeldverschiebung im ¹H-NMR-Spektrum und der niedrigen IR-Frequenz zufolge bildet das NH-Proton eine starke Wasserstoffbrückenbindung – eventuell zum Sauerstoffatom der Carbonylgruppe.

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3** wurden durch Abkühlen einer Lösung von **3** in Pentan von 60°C auf Raumtemperatur erhalten. Alle Wasserstoffatome wurden in Differenzelektronendichtekarten lokalisiert und isotrop verfeinert. Die ORTEP-Darstellung von **3**^[8] läßt eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Carbonylsauerstoffatom und dem Aminproton erkennen (Abb. 1). Die Aminkonformation,

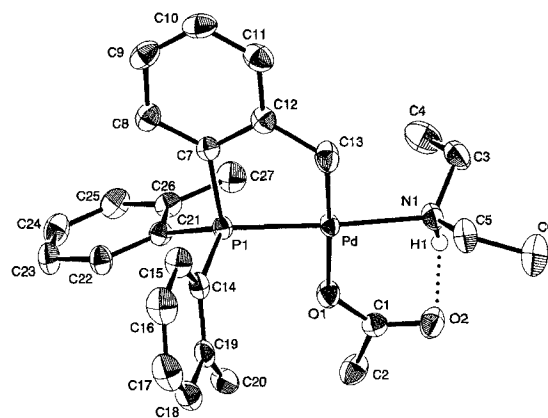


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O2-H1 2.10(2), Pd-P1 2.2452(5), Pd-O1 2.143(1), Pd-N1 2.150(2), Pd-C13 2.036(2), C1-O1 1.273(2), C1-O2 1.236(2), N1-H1 0.74(2); N1-H1-O2 163(2), C1-O2-H1 105.4(8), P1-Pd-O1 95.57(4), P1-Pd-C13 82.42(6), O1-Pd-N1 92.25(6), N1-Pd-C13 89.87(7), Pd-N1-H1 99(2), Pd-O1-C1 130.6(1), O1-C1-O2 126.2(2).

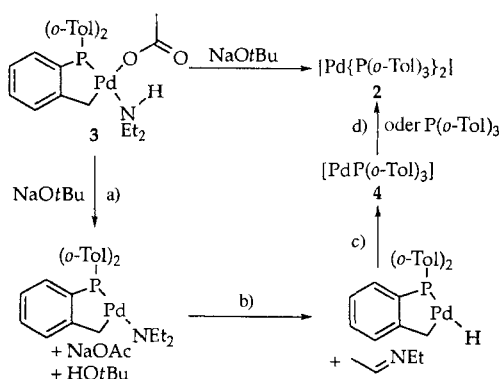
der C=O ··· H-N-Abstand (2.15 Å) und der N1-H1-O2-Bindungswinkel (163°) sind charakteristisch für derartige Wasserstoffbrückenbindungen^[8,9]. Darüber hinaus weist der Metallacyclus die Faltung auf, die bereits aus dem ¹H-NMR-Spektrum abgeleitet wurde. Der Diederwinkel zwischen der quadratischen N1-O1-P1-C13-Ebene und der P1-C7-C12-C13-Metallacyclus-ebene beträgt 28.14° .

Die Pd⁰-Komplexe entstehen zusammen mit den Arylamin-Produkten aus Amin-Arylhalogenid-Komplexen, wenn letztere durch Basen deprotoniert werden und in Pd^{II}-Amido-Spezies übergehen^[11-7]. Auch **3** reagiert unter Einwirkung von Basen zu einem Pd⁰-Komplex. Mit einem geringen Überschuß an NaO*t*-Bu in THF ergab **3** in 48 % Ausbeute, die ³¹P-NMR-spektroskopisch bestimmt wurde, den Pd⁰-Komplex **2**. Die Ausbeute von **2** war nahezu quantitativ, wenn man die Menge an Phosphan zugrundelegt, die aus **3** gebildet werden kann; **2** entstand bezogen auf Palladium quantitativ, wenn die Reaktion in Gegenwart von 3 Äquivalenten $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ durchgeführt wurde.

Schema 1 zeigt einen Mechanismus, der für die Bildung von **2** aus **3** in Gegenwart von Base sinnvoll erscheint. Durch Abstraktion des Aminprotons würde ein kurzlebiger Amidokomplex gebildet; und es entstehen NaOAc und HO*t*Bu. Eine schnelle β -H-Eliminierung – eine für Amidopalladiumkomplexe mit β -Wasserstoffatomen gängige Reaktion – und nachfolgende re-

[*] Prof. J. F. Hartwig, J. Louie
Department of Chemistry
Yale University, P.O. Box 208107
New Haven, CT 06520-8107 (USA)
Telefax: Int. + 203/432-6144
E-mail: john.hartwig@yale.edu

[**] Wir danken Susan de Gala für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen. Diese Arbeit wurde durch das NYI Award Program der National Science Foundation, durch die Dreyfus Foundation (New Faculty Award), Dupont (Young Faculty Award), Union Carbide (Innovative Recognition Award) und die Yale University (Junior Faculty Fellowship) gefördert. JFH ist ein Fellow der Alfred P. Sloan Foundation.



Schema 1. Postulierter Mechanismus bei der Synthese von 2. a) Deprotonierung, b) β-H-Eliminierung, c) Reduktive Eliminierung, d) Disproportionierung.

duktive Eliminierung unter Bildung der C-H-Bindung würden den Palladiumkomplex 4 liefern, der eine einzige P(o-Tol)₃-Gruppe als Liganden enthält^[10]. Durch Ligandenaustausch zweier dieser koordinativ hoch ungesättigten Spezies würde neben elementarem Pd der Pd⁰-Komplex 2 in einer maximalen Ausbeute von 50% bezogen auf das Edukt entstehen.

Wenn obiges Reaktionsschema auch für Aminierungen zutrifft, die durch 1 katalysiert werden, dann muß 3 die Aminierung von Arylhalogeniden in ähnlicher Weise wie 1 und 2 katalysieren. Tatsächlich katalysiert 3 die Reaktion von Arylhalogeniden mit Aminen in Gegenwart von NaOtBu als Base. Die durch 1, 2 und 3 katalysierten Kupplungen zwischen 4-Brombenzophenon und *N*-Methylanilin wurden verglichen. Mit allen Katalysatoren wurden Ausbeuten zwischen 81% und 85% erhalten (Tabelle 1). Unter Verwendung von 0.1–0.2 Mol-% das Kata-

Tabelle 1. Reaktion zwischen 4-Bromacetophenon und *N*-Methylanilin.

Katalysator	Ausb. an 7 [%] [a]	TON [b]	
		pro mol Kat.	pro Pd-Zentrum
1	81.3	718	359
2	85.1	314	314
3	81.5	396	396

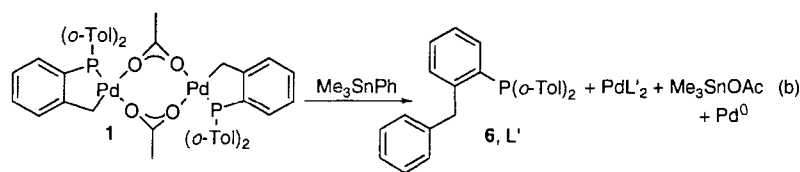
[a] Ausbeute des isolierten Produkts. [b] ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt.

lysators lag die Wechselzahl (TON, turn over number) für die drei Katalysatoren bei 350–400 pro Pd-Zentrum. Die Metallaacyklen 1 und 3 sind somit eindeutig Vorstufen der P(o-Tol)₃Pd⁰-Komplexe in Aminierungen. Um festzustellen, ob die β-H-Eliminierung zur Aktivierung des Katalysators notwendig war, wurde die Aminierung von Arylbromiden mit Diphenylamin in Gegenwart von 1 und 2 untersucht. Während Komplex 2 derartige Reaktionen im wesentlichen quantitativ katalysiert, ist Komplex 1 inert.

Der Palladacyclus 1 katalysiert Stille-Kreuzkupplungen effizient. Beispielsweise liegt die TON für die Kupplung zwischen 4-Bromacetophenon und Me₃SnPh bei Verwendung von 0.04 Mol-% des Katalysators 1 bei 1650 (¹H-NMR-spektroskopische Kontrolle). Bei Erhöhung der Katalysatorkonzentra-

tion auf 5 Mol-% wird ein vollständiger Umsatz des Arylhalogenids zu 4-PhC₆H₄COCH₃ erzielt (96% Ausbeute; ¹H-NMR-Spektrum).

Da diese Reagentien in Stille-Kupplungen keine Liganden mit β-Wasserstoffatomen generieren können, müßte die Pd⁰-Bildung anders als in Aminierungen erfolgen, wenn für die Kupplung ein konventioneller Mechanismus unter Beteiligung von Pd⁰- und Pd^{II}-Spezies zugrundegelegt wird. Der Palladacyclus 1 und Me₃SnPh wurden 2.5 h in [D₆]Benzol auf 70 °C erhitzt, um zu überprüfen, ob ein Pd⁰-Komplex gebildet wird; der Reaktionsverlauf wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Die ³¹P-Resonanzen für 1 wurden im Verlauf der Reaktion durch zwei neue Signale für komplexiertes und freies P(o-Tol)₂(C₆H₄-o-CH₂Ph) 5, bei δ = –8.1 bzw. δ = –29.9 ersetzt (δ[Pd{P(o-Tol)₃}₂] = –6.7, δP(o-Tol)₃ = –29.1). Nach säulenchromatographischer Trennung erhielt man ein 5:1-Gemisch des arylierten o-Tolylphosphans 5 und des Nebenproduktes P(o-Tol)₃ in einer Gesamtausbeute von 87% [Gl. (b)]. Freies und komplexiertes 5 liegen im Reaktionsgemisch vermutlich zusammen mit unkomplexiertem Pd⁰ vor [siehe Gl. (b)]. Diese Ergebnisse legen



nahe, daß Pd⁰-Komplexe mit 5 und P(o-Tol)₃ als Liganden die aktiven Spezies in Stille-Kupplungen sind, bei denen 1 eingesetzt wird, und möglicherweise auch die aktiven Katalysatoren in Suzuki-Reaktionen, die ebenfalls unter C-C-Kupplung verlaufen^[11].

Unsere Ergebnisse zeigen, daß katalytisch aktive Pd⁰-Komplexe aus 1 auf zwei verschiedene Weisen gebildet werden können: aus einem Amidopalladiumkomplex durch β-Wasserstoff-Eliminierung oder durch reduktive Eliminierung mit C-C-Kupplung unter Beteiligung eines Phenylsubstituenten. Ob diese Reaktionen für die Katalysechemie von 1 tatsächlich eine Rolle spielen, läßt sich nicht eindeutig belegen. Sie sollten jedoch als mögliche Wege, über die 1 in Pd⁰/Pd^{II}-Katalysezyklen eingeschleust werden könnte, in mechanistische Betrachtungen einbezogen werden.

Experimentelles

HNEt₂ (400 µL, 3.87 mmol) wurde unter N₂-Atmosphäre zu einer Suspension des dimeren Palladacyclus 1 (145.0 mg, 0.155 mmol) in Pentan (6 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min auf 70 °C erhitzt. Hellgelbe, luftstabile und analysenreine Kristalle von 3 wurden in 83.6% Ausbeute durch langsames Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur erhalten. Elementaranalyse, berechnet für C₂₇H₃₄NPdO₂P: C 59.84%; H 6.32%; N 2.58%; gefunden: C 59.66%; H 6.30%; N 2.61%. ³¹P-NMR (121.4 MHz, [D₈]Toluol, 25 °C, H₃PO₄ als Referenz): δ = 33.2 (s, 1 P, PdP); ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]Toluol, –80 °C; Toluolreste): δ = 9.24 (s, 1H, NH), 7.34–6.64 (breit, m, 24H, ArCH), 3.16 (d, ³J(H,H) = 14.2 Hz, 1H, PdCH₂), 3.06 (s, 3H, PdC₆H₄CH₃), 2.83 (s, 3H, PdC₆H₄CH₃), 2.65 (d, ³J(H,H) = 14.9 Hz, 1H, PdCH₂), 2.37–2.18 (breit, m, 4H, 2 NCH₂), 2.16 (s, 3H, OCOCH₃), 1.64 (t, ³J(H,H) = 5.5 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.40 (t, ³J(H,H) = 5.4 Hz, 3H, CH₂CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, [D₈]Toluol, 25 °C, Toluolreste): δ = 179.0 (s, CO), 158.6 (d, ¹J(C,P) = 31.6 Hz, PC), 143.3 (d, ²J(C,P) = 13.7 Hz, Toly-CCH₃), 137.4 (s, 2 überlappende Toly-CCH₃-Signale), 135.2 (d, ¹J(C,P) = 53.8 Hz, 2 PC), 132.7 (d, ²J(C,P) = 5.5 Hz, CH), 132.2 (s, CH), 131.8 (d, ²J(C,P) = 8.45 Hz, CH), 131.2 (d, ³J(C,P) = 1.68 Hz, CH), 130.6 (breit, s, CH), 128.0 (d, ²J(C,P) = 21.0 Hz, CH), 125.8 (d, ³J(C,P) = 7.3 Hz, CH), 125.7 (s, CH), 46.0 (breit, s, NCH₂), 26.1 (s, PdCH₂), 25.6 (s, OC(O)CH₃), 22.6 (d, ³J(C,P) = 10.5 Hz, 2 PC₆H₄CH₃), 14.7 (s, 2 NCH₂CH₃); IR (Benzol): ν̃ = 1581 cm^{–1} (C=O).

Katalytische Aminierung: Der Palladiumkatalysator (0.036 mmol), P(o-Tol)₃ (0.12 mmol), 4-Brombenzophenon (0.71 mmol), NaOtBu (1.1 mmol), Toluol

(6 mL) und ein Magnetrührstab wurden in einem Handschuhkasten in ein Reagenzglas gegeben, welches mit einem Schraubverschluß mit Teflonseptum abgedichtet wurde. Nach Zugabe von *N*-Methylanilin (1.1 mmol) mittels einer Spritze wurde das Reaktionsgemisch 5 h unter Rühren auf 80 °C erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Zugabe einer gesättigten NaCl-Lösung wurde die organische Phase mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Solvens im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Heptan: EtOAc = 10:1).

Stille-Kupplungen: In einem Handschuhkasten wurden 4-Bromacetophenon (0.34 oder 0.042 mmol), Me_3SnPh (0.36 oder 0.050 mmol), und 1,3,5-Trimethoxybenzol (interner Standard) in 0.6 mL C_6D_6 gelöst. Nach Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums wurden der Palladacyclus **1** (0.00013 oder 0.0021 mmol, 0.04 Mol-% bzw. 5.1 Mol-%) und $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ (0.00084 oder 0.0072 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch mit 0.04 Mol-% Katalysator wurde ca. 15 h auf 120 °C erhitzt, das mit 5.1 Mol-% Katalysator 4 h auf 100 °C. Die Gesamtausbeute und die Menge an nicht umgesetztem Substrat wurde durch Vergleich der nach diesen Reaktionszeiten aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren mit den anfänglichen Spektren ermittelt.

Eingegangen am 9. April 1996 [Z 9002]

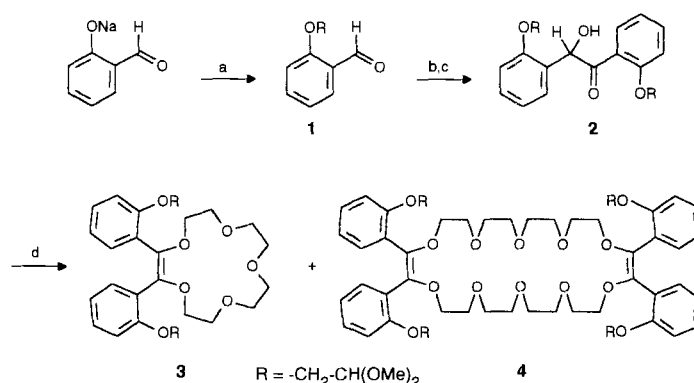
Stichworte: Aminierungen · Katalyse · Kreuzkupplungen · Palladiumverbindungen

- [1] V. N. Kalinin, *Synthesis* **1992**, 413; b) R. F. Heck, *Acc. Chem. Rev.* **1979**, *12*, 146.
 [2] W. J. Thompson, J. Gaudino, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 5237.
 [3] a) M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita, *Chem. Lett.* **1983**, 927; b) J. Louie, F. Paul, J. F. Hartwig, *Organometallics*, im Druck; c) J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609; d) F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969; e) A. S. Guram, S. L. Buchwald, *ibid.* **1994**, *116*, 7901; f) A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1348; g) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1133.
 [4] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2357; b) G. B. Smith, G. C. Dezeny, D. L. Hughes, A. O. King, T. R. Verhoeven, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8151.
 [5] a) M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Öfele, C. Brossmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1848; b) W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priemeier, M. Beller, H. Fischer, *ibid.* **1995**, *107*, 1989 bzw. **1995**, *34*, 1844.
 [6] Eine Übersicht über die organische Chemie von Palladacyclen findet sich in: A. D. Ryabov, *Synthesis* **1985**, 233.
 [7] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1995**, *14*, 3030.
 [8] Kristallstrukturdaten für **3**: $0.19 \times 0.27 \times 0.48 \text{ mm}^3$, triklin, $P1$ (Nr. 2), $a = 9.379(1)$, $b = 11.287(1)$, $c = 13.573(2) \text{ Å}$, $\alpha = 70.13(1)$, $\beta = 83.68(1)$, $\gamma = 69.239(9)^\circ$, $V = 1263.6(7) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.424 \text{ g cm}^{-3}$. Datensammlung bei $T = -82^\circ\text{C}$ unter Verwendung von MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ Å}$, $\mu = 8.08 \text{ cm}^{-1}$); ω -2 θ -Scan-Methode mit $2\theta_{\text{max}} = 52.6^\circ$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisations-effekte, nicht jedoch für Absorptionseffekte korrigiert. Wasserstoffatome wurden in Differenzelektronendichtekarten lokalisiert und isotrop verfeinert. Von 5350 gemessenen Reflexen waren 5122 unabhängig und 4889 mit $I > 3.00 \sigma(I)$. 425 Reflexe wurden unter Verwendung der Daten mit $I > 3.00 \sigma(I)$ nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix verfeinert; $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0.023$; $R_w = [(\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2) / \Sigma w F_o^2]^{1/2} = 0.034$; größtes Minimum und Maximum in der letzten Differenz-Fourier-Synthese: -0.66 bzw. 0.49 e/Å^{-3} . Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-85“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
 [9] a) N. N. Lyalina, S. V. Dargina, A. N. Sobolev, T. M. Buslaeva, I. P. Romm, *Koord. Khim.* **1993**, *19*, 57; b) G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, New York, **1991**.
 [10] Wir haben kürzlich gezeigt, daß Zwischenstufe **4** in Einklang mit kinetischen Daten für die oxidative Addition von Arylhalogeniden an **2** ist: J. F. Hartwig, F. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5373.
 [11] Bei Verwendung von reinem **1** erhielten wir Suzuki-Kupplungsprodukte in mäßiger Ausbeute; der Umsatz war allerdings geringer als der in Lit. [5] berichtete. Mit **2** werden die Suzuki-Produkte dagegen in hoher Ausbeute gebildet. Wir haben unsere Untersuchungen auf Stille-Kupplungen konzentriert, die in hohen Ausbeuten verliefen.

Seitenarmbeteiligung bei der Vier-Komponenten-Templatsynthese eines [30]Krone-10-Derivates**

Andreas Merz*, Oliver Schneider und Laszlo Parkanyi

Wegen des Kation-Templateffektes^[1] werden makrocyclische Kronenether mittlerer Größe durch Cycloalkylierung oft mit sehr guten Ausbeuten gebildet (auch ohne Verdünnungsprinzip und unabhängig davon, ob es sich um einen α,ω -Ringschluß oder um die Reaktion mehrerer kleiner Komponenten handelt, wie etwa bei der selektiven Bildung der homologen $[3n]$ Kronen-*n* aus Oxiran^[2]). Für die Herstellung sehr großer Kronenether ist der Templateffekt weniger effektiv und schwer vorherzusagen^[3–5]. Bei Synthesen von [15]Krone-5-Derivaten aus zwei Komponenten, z.B. von Benzokronen aus Catecholen und Tetraethylglycoldisulfonaten, werden gelegentlich kleinere Mengen der „dimeren“ [30]Krone-10 gefunden^[6,7]. Hier berichten wir über die Synthese des 30gliedrigen Kronenethers **4**, der aus dem substituierten Benzoin **2** und Tetraethylglycoldimesylat^[8] statt der erwarteten bibracchialen („BIBLE“^[9]) [15]Krone-5 **3** entstand (Schema 1).



Schema 1. Synthese des 30gliedrigen Kronenethers **4**. a) $\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{OMe})_2$, DMF, 100 °C, 2 d; b) $\text{Me}_3\text{SiCN/ZnBr}$; c) 1. LDA/THF, 2. 1.3. $\text{MeOH/kat. Bu}_4\text{NF/SiO}_2$; d) $\text{MesOCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{CH}_2\text{OMes}$, KOH-Pulver, THF.

2 wurde nach einer Methode von Hünig et al.^[10] hergestellt. Der Ringschluß erfolgte in THF, wobei das intermediäre, orangefarbene Endiolat von **2** mit KOH als Base erhalten wurde^[11]. Zur Isolierung des vermeintlichen **3** wurde das ölige Rohprodukt mit einer Lösung von NaClO_4 in THF behandelt, wobei sich der entstehende, kristalline Niederschlag überraschend als Dinatrium-Komplex $4 \cdot 2 \text{ NaClO}_4$ erwies, der durch FAB-MS über die Ionen $[\text{M} + \text{Na}]^+$ und $[\text{M} + 2 \text{ Na}^+ + \text{ClO}_4^-]$ identifiziert werden konnte. Aus dem Komplex wurde [30]Krone-10 **4** gewonnen. Sowohl von **4** als auch vom Dinatriumkomplex konnten die Strukturen im Kristall bestimmt werden (Abb. 1)^[12]. Das nicht rein erhaltene **3** wurde massenspektrometrisch identifiziert und liegt nach HPLC nur zu 2–3% vor.

[*] Prof. A. Merz, O. Schneider
 Institut für Organische Chemie der Universität
 D-93040 Regensburg
 Telefax: Int. +941/943 4505
 E-mail: andreas.merz@chemie.uni-regensburg.de
 Dr. L. Parkanyi
 Central Research Institute for Chemistry
 Hungarian Academy of Sciences
 H-1525 Budapest (Ungarn)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.