

Chromoionophore, VII¹⁾

Podanden mit Elektronen-Donor- und -Acceptor-Endgruppen und kationgesteuerter Charge-Transfer-Absorption

*Hans-Gerd Löhr und Fritz Vögtle **

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 22. Februar 1984

Synthese und spektroskopische Untersuchung der neuen nichtcyclischen Neutralliganden **12**–**20** vom Glycolether-Typ (Podanden) mit Elektronen-Donor- und -Acceptor-Endgruppen werden beschrieben. Die Podanden zeigen intramolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkungen, die durch komplexierte Kationen selektiv beeinflusst werden. Während bei den Liganden **13** und **20** mit Alkalimetallperchloraten signifikante Extinktionszunahmen und bathochrome Verschiebungen der Charge-Transfer-Banden in den UV/Vis-Spektren auftreten, beobachtet man bei den kürzerkettigen Liganden **14** und **18** unter analogen Bedingungen Extinktionsverminderung und Hypsochromie. Einige der offenkettigen Chromoionophore differenzieren in Acetonitril stark und visuell gut wahrnehmbar zwischen Na^+ und K^+ bzw. Li^+ und Na^+ . Die kationselektiven Veränderungen in den Elektronenspektren der Chromoionophore werden, unter Berücksichtigung einiger durch photometrische Titration ermittelter Komplexkonstanten, im Hinblick auf sterische Effekte bei der Komplexbildung erörtert.

Chromoionophores, VII¹⁾

Podands Carrying Terminal Electron-Donor- and -Acceptor Groups. Cation-Influenced Charge Transfer Absorption

The synthesis and spectroscopic investigation of the new noncyclic neutral ligands **12**–**20** of the glycol ether type (podands) carrying terminal electron-donor- and -acceptor groups are described. The podands show intramolecular charge transfer interactions which can be influenced selectively by complexed cations. The ligands **13** and **20** cause significant increases of extinction and bathochromic shifts of the charge transfer bands in the UV/Vis spectra on addition of alkali perchlorates, whereas the shorter ligands **14** and **18** show a decrease of extinction and hypsochromic shifts under similar conditions. Some of the noncyclic chromoionophores discern considerably and visually perceivably between Na^+ and K^+ or Li^+ and Na^+ , respectively, in acetonitrile. The cation selective alterations in the electron spectra are discussed in view of steric effects considering some complex stability constants determined by photometric titrations.

Bei den bisher beschriebenen Chromoionophoren²⁾ wird der Chromophor bevorzugt durch direkte elektrostatische Wechselwirkung seiner π - oder n -Elektronen mit komplexierten Kationen – in Grund- und Anregungszustand unterschiedlich – beeinflusst. Eventuelle Effekte komplexierter Kationen auf die Konformation der Liganden sind dabei für den zu betrachtenden Farbeffekt ohne größere Bedeutung.

Das Prinzip der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen offenkettigen Elektronen-Donor-Acceptor- (EDA-) Ionophore³⁾ besteht darin, das Ausmaß der *intramolekularen* Charge-Transfer-Wechselwirkung und damit die Farbe durch *sterische* Effekte bei der Komplexierung von Kationen zu steuern (Abb. 1). Ein ähnliches Prinzip wurde bereits von *Staab* et al. bei *monocyclischen* Oligoethern des Cyclophan-Typs mit Chinhydron als „eingebautem Charge-Transfer-Indikator“ verwendet⁴⁾.

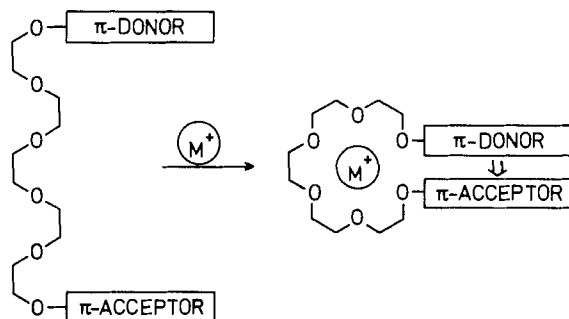
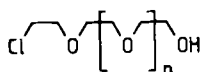


Abb. 1. Zum Prinzip der kationengesteuerten Charge-Transfer-Absorption

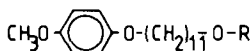
1. Synthesen

Ausgehend von den jeweiligen Phenolen erhält man durch Umsetzung mit 8-Chlor-3,6-dioxa-1-octanol (**1**) bzw. 11-Chlor-3,6,9-trioxa-1-undecanol (**2**) und KOH in Butanol die ω -Aryl-oligooxaalkanoole **3**, **5** und **7–9**. Durch Kettenverlängerung mit 2-(2-Chlorethoxy)tetrahydropyran⁵⁾ bzw. 2-[2-(2-Chlorethoxy)ethoxy]tetrahydropyran⁵⁾ und darauffolgender Abspaltung der Schutzgruppe⁶⁾ sind die Alkohole **4**, **6**, **10** und **11** herstellbar. Veresterung der ω -Aryl-oligooxaalkanoole **3–11** liefert die Podane **12–20**. Die Vergleichsverbindung **22** läßt sich analog ausgehend von 4-Methoxyphenol und 11-Brom-1-undecanol synthetisieren.



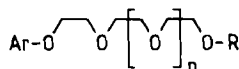
1 : $n = 1$

2 : $n = 2$



21 : $R = H$

22 : $R = CO$



3–11 : $R = H$

12–20 : $R = CO$

R=H	Ar	n	R=3,5-Dinitrobenzoyl
3	4-Methoxyphenyl	2	12
4	"	3	13
5	2-Methoxyphenyl	1	14
6	"	3	15
7	3,5-Dimethoxyphenyl	2	16
8	Phenyl	2	17
9	2-Naphthyl	1	18
10	"	2	19
11	"	3	20

2. Kation-gesteuerte Charge-Transfer-Absorption

Die Absorptionsspektren wurden von Ligandlösungen der Konzentration $5 \cdot 10^{-2}$ M mit einem Molverhältnis Ligand: Salz ca. 1:20 aufgenommen. Die Charge-Transfer-Absorptionen erscheinen als Schulter der kürzerwelligen Acceptorabsorption. Die Donorkomponenten zeigen im betrachteten Wellenlängenbereich (> 350 nm) keine Absorption, so daß die reinen Charge-Trans-

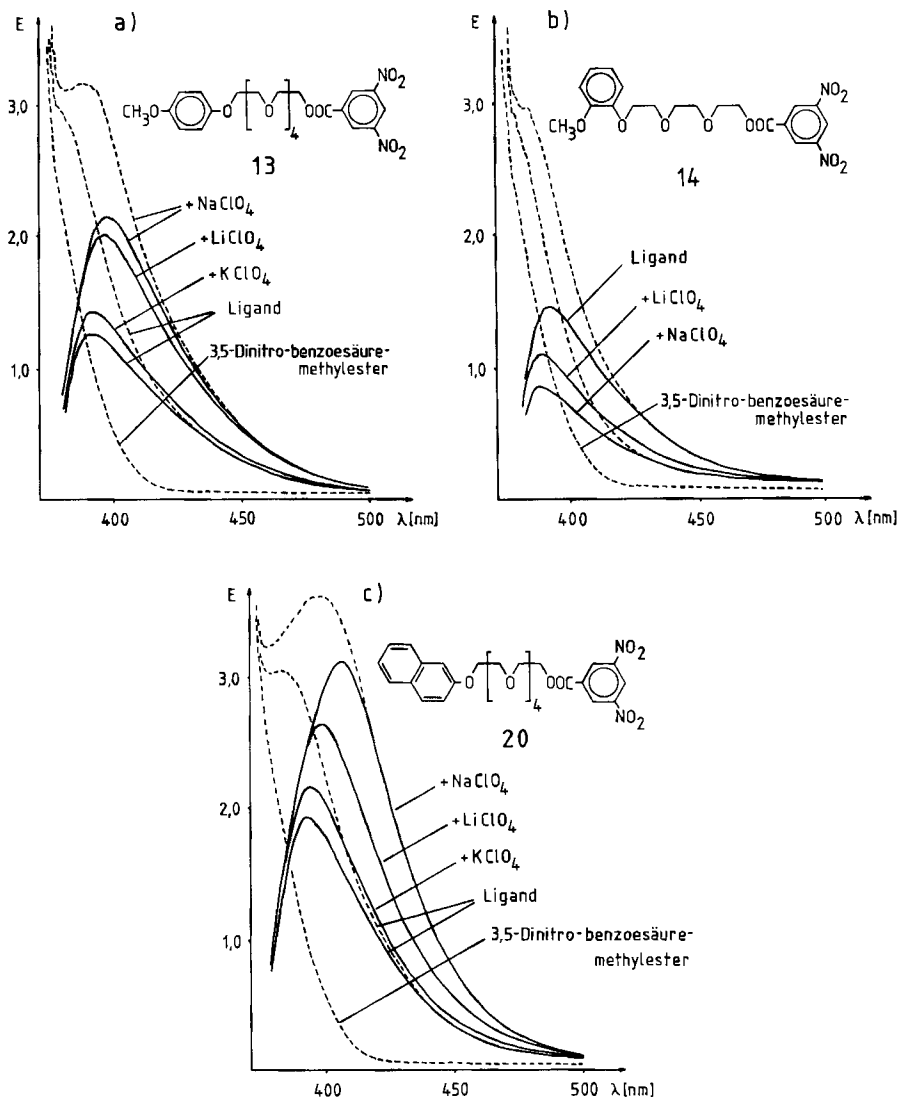


Abb. 2. Kationselektive Steuerung der Charge-Transfer-Absorption der Liganden a) **13**, b) **14** und c) **20** [in Acetonitril (Konz. $5 \cdot 10^{-2}$ M, Molverhältnis Ligand: LiClO₄, NaClO₄ · H₂O ca. 1:20, KClO₄ ca. 1:1)]. - - - - - Absorptionsspektren, — Differenzabsorptionsspektren, gemessen gegen 3,5-Dinitrobenzoesäure-methylester (Konz. $5 \cdot 10^{-2}$ M in Acetonitril)

fer-Banden durch Differenzabsorptionsmessungen erhältlich sind: Dazu werden die Extinktionen der Ligandlösungen im Meßstrahl gegen eine gleichkonzentrierte Lösung der „Aczeptorkomponente“ (hier 3,5-Dinitrobenzoesäure-methylester) im Vergleichsstrahl gemessen.

In Abb. 2 ist die Salzabhängigkeit der Charge-Transfer-Banden der Liganden **13**, **14** und **20** dargestellt. Die Veränderungen der Charge-Transfer-Banden aller untersuchten Podanden sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. Einfluß von Alkalimetallperchloraten
auf die Charge-Transfer-Absorptionen $\lambda_{\max} \left(\frac{E_{\text{Komplex}}}{E_{\text{Ligand}}} \right)$ der Podanden **12**–**20**^{a)} und **22**^{b)}

Ligand	salzfrei	LiClO ₄	NaClO ₄ · H ₂ O	KClO ₄
12	392	395 (1.19)	392 (1.01)	—
13	392	397 (1.59)	398 (1.68)	393 (1.11)
14	393	390 (0.73)	388 (0.57)	—
15	393	394 (1.05)	394 (1.04)	395 (1.08)
16	395	397 (1.15)	395 (1.00)	—
17	385	396 (1.03)	384 (0.99)	—
18	401	400 (0.95)	401 (0.99)	—
19	398	400 (2.17)	398 (0.88)	—
20	397	404 (1.36)	410 (1.63)	398 (1.11)
22	380	—	—	—

^{a)} Liganden $5 \cdot 10^{-2}$ M in Acetonitril, Molverhältnis Ligand: LiClO₄, NaClO₄ · H₂O ca. 1:20, Ligand: KClO₄ ca. 1:1. — ^{b)} $2.5 \cdot 10^{-2}$ M in CH₃CN (35°C).

Die längerkettigen Podanden **13** und **20** zeigen bei Salzzugabe starke Extinktionszunahmen und deutlich bathochrome Verschiebungen der Charge-Transfer-Banden (Abb. 2a und c). Lithium- und Natriumperchlorat bewirken eine signifikante Farbvertiefung von blaßgelb nach gelb, während der Einfluß von Kaliumsalzen (KClO₄, KPh₄) visuell weniger gut wahrnehmbar ist. Gleichsinnige Veränderungen in geringerem Ausmaß beobachtet man in den Absorptionsspektren der Chromoionophore **12** und **15**–**17** (vgl. Tab. 1). Der Naphthyl-Ligand **19** bietet eine hohe Li⁺-Selektivität; mit LiClO₄ in Acetonitril tritt eine Verdopplung der Extinktion ein unter deutlicher Vertiefung der gelben Farbe, während mit Na⁺- und K⁺-Salzen keine entsprechenden Farbänderungen zu beobachten ist. Im Gegensatz dazu bewirkt ein Salzzusatz zu den Lösungen der kurzkettigen Podanden **14** und **18** Extinktionsabnahmen und Hypsochromie (Abb. 2b), die bei **14** mit Li⁺ und Na⁺ von einer Aufhellung der gelben Lösung begleitet ist. Die Vergleichssubstanz **22** zeigt unter analogen Bedingungen keine nennenswerte Veränderung des Absorptionsspektrums.

3. Komplexkonstanten

Die monotonen Extinktionsänderungen in den Chromoionophor-Spektren bei steigender Salzkonzentration ermöglichen die Ermittlung der Komplexkonstanten durch UV/Vis-Titration⁷⁾ nach der *Benesi-Hildebrand*-Methode⁸⁾. Am Beispiel der Chromoionophore **13** und **14**, die ausreichende Extinktionsänderungen mit Salzen aufweisen, wurden die Komplexkonstanten für Li⁺ und Na⁺ in Acetonitril ermittelt.

Dazu wurden in jeweils 20 ml $2.5 \cdot 10^{-2}$ M Ligandlösung die Salze (Molverhältnissbereich Salz: Ligand 1:1 bis 5:1) in Schritten von $2.5 \cdot 10^{-2}$ M gelöst.

Die Extinktion der Charge-Transfer-Banden wurde bei 400 (13) bzw. 395 nm (14) als Differenzabsorption gegen eine $2.5 \cdot 10^{-2}$ M Lösung von 3,5-Dinitrobenzoesäure-methylester in Acetonitril gemessen. Unter der Annahme ausschließlicher 1:1-Komplexbildung beschreibt Gleichung (1) den Sachverhalt.

$$\frac{[M^+]}{\Delta E} = \frac{1}{\Delta E_{\max}} [M^+] + \frac{1}{K_c \cdot \Delta E_{\max}} \quad (1)$$

mit $[M^+]$:	Salzkonzentration in mol/l
$\Delta E = E - E_{\text{Lig}}$:	Differenz zwischen der beobachteten Extinktion E und der Extinktion des freien Liganden E_{Lig}
ΔE_{\max} :	Differenz zwischen der Extinktion des reinen Komplexes $M^+ \text{ Lig}$ und der Extinktion des freien Liganden
K_c :	Komplexbildungskonstante $\frac{[M^+ \text{ Lig}]}{[M^+][\text{Lig}]}$

Die Auftragung von $[M^+]/\Delta E$ gegen $[M^+]$ ergab in allen Fällen einen befriedigend linearen Zusammenhang, wie von Gleichung (1) gefordert.

Die Werte für K_c und ΔE_{\max} wurden graphisch ermittelt, wobei ein geschätzter Fehlerbereich von etwa $\pm 20\%$ angenommen wird:

K_c [l/mol] (ΔE_{\max})	13: Na^+ 19 (0.83), Li^+ 10 (0.50),
	14: Na^+ 23 (0.38), Li^+ 5 (0.29)

Die Komplexbildungskonstanten liegen in der Größenordnung der für 1,11-Diphenoxy-3,6,9-trioxaundecan in Methanol ermittelten Werte⁹⁾.

Infolge der geringeren Löslichkeit von KClO_4 , KBF_4 und KBPh_4 wird die für Gleichung (1) notwendige Voraussetzung $[M^+] \gg [M^+ \text{ Lig}]$ unter den o. a. Bedingungen nicht erfüllt, so daß eine analoge Bestimmung der Komplexbildungskonstanten für K^+ nicht durchgeführt werden konnte. Die besser löslichen Salze KSCN und KI scheiden ebenfalls für Extinktionsmessungen aus, da die Anionen SCN^- und I^- selbst mit dem π -Acceptor in Wechselwirkung treten und die Extinktion verändern.

4. Zur Kationselektivität der Farbeffekte

Wie in der vorhergehenden Mitteilung über Chromoionophore¹⁾ erörtert wurde, ist die Stärke des erzielten Farbeffektes nicht allein eine Frage der Komplexstabilität. Vielmehr können elektronische und sterische Faktoren das Ausmaß der Farbänderung maßgeblich beeinflussen und eine von der „Komplexstabilität-Selektivität“ abweichende „Kationselektivität der Farbänderung (Farbselektivität)“ bewirken.

Es ist anzunehmen, daß die Arylether- und Carboxyl-Sauerstoffatome der Oligoetherkette der Podanden an der Komplexbildung von Kationen beteiligt sind¹⁰⁾ und dadurch die „Donor- und Acceptorstärke“ des Elektronen-Donor-Acceptor-Systems elektronisch beeinflußt wird. Der daraus resultierende Effekt auf die Charge-Transfer-Absorption ist vermutlich gering, da die elektronische Störung in etwa gleichem Maße auf Donor und Acceptor wirken dürfte. Absorptionsmessungen mit Erdalkalimetallperchloraten unterstützen diese Hypothese: Ca^{2+} und Ba^{2+} verursachen mit dem Podanden 13 Extinktionszunahmen, die in der Größenordnung der mit Na^+ und Li^+ erzielten Effekte liegen ($E_{\text{Komplex}}/E_{\text{Ligand}}$: Ca^{2+} 1.43, Ba^{2+} 1.39).

Sterische Faktoren spielen dagegen für den Farbeffekt eine entscheidende Rolle. So wird der größte Extinktionszuwachs in der Regel mit demjenigen Kation erzielt, welches die günstigste Annäherung der π -Donor- und Acceptormolekülteile bei der Komplexierung ermöglicht und fixiert. Dies ist bei den Popanden **13** und **20** mit Na^+ der Fall: Stellt man sich die Aryl-Endgruppen übereinanderliegend vor, so resultiert ein Ligandhohlraum, der in etwa die Größe von [15]Krone-5 besitzt und auf Na^+ zugeschnitten ist. Entsprechend kommt man bei den Liganden **12**, **16**, **17** und **19** mit Li^+ der optimalen räumlichen Anordnung am nächsten (vgl. Tab. 1), obwohl Na^+ mit diesen Liganden wie bei **14** die höhere Komplexkonstante aufweisen sollte. Die bei den kürzerkettigen Podanden **14** und **18** mit Salzen beobachtete Extinktionsabnahme wird entsprechend auf eine sterische Störung der Elektronen-Donor-Acceptor-Wechselwirkung bei der Komplexierung zurückgeführt.

Die Untersuchungen zeigen, daß sich schon mit offenkettigen Polyethern mit denkbar einfachen Donor-/Acceptor-Gruppen kationselektive Farbeffekte und eine molekulare Schaltfunktion¹¹⁾ erzielen lassen. Die Verbesserung der Farb- und Schalteffekte durch Veränderung der Donor-/Ligand-/Acceptor-Strukturteile solcher „EDA-Ionophore“ dürfte insbesondere in Hinblick auf das Studium von allosterischen Effekten ein nützliches Forschungsfeld sein.

Wir danken dem *Herrn Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes NRW* für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachmitteln sowie Herrn *D. Boger* für experimentelle Mithilfe.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Mikroskopheiztisch (Reichert, Wien), unkorrigiert. – Säulenchromatographie: Kieselgel Merck, 0.063–0.1 mm. – UV/Vis-Spektren: Spektrophotometer 550 (Perkin Elmer).

8-Chlor-3,6-dioxa-1-octanol (1), *2-[2-(2-Chlorethoxy)ethoxy]ethanol* (Fa. Aldrich), *11-Brom-1-undecanol* (Fa. Aldrich). *11-Chlor-3,6,9-trioxa-1-undecanol (2)* wurde in Analogie zur Synthese von *1,11-Dichlor-3,6,9-trioxaundecan*¹²⁾ mit der halben molaren Menge SOCl_2 hergestellt. Destillative Reinigung (110–117°C/0.1 Torr, 17% Ausb.).

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der ω -Aryl-oligooxaalkane 3, 5, 7–9 und 21: Die Lösung von jeweils 0.10 mol des entsprechenden Phenols, 5.60 g (0.10 mol) KOH und 16.8 g (0.10 mol) **1** bzw. 21.2 g (0.10 mol) **2** bzw. 25.1 g (0.10 mol) 11-Brom-1-undecanol in 100 ml Butanol wird 16 h zum Sieden erhitzt. Man filtriert das abgeschiedene Kaliumsalz ab, engt i. Vak. ein, nimmt in 100 ml Chloroform auf, filtriert erneut und reinigt durch Destillation i. Vak. (**5**: Sdp. 175–177°C/0.05 Torr, Ausb. 63%; **9**: 175–185°C/0.05 Torr, Ausb. 70%), durch Umkristallisieren [**21**: Schmp. 79–81°C (aus Aceton), Ausb. 90%] oder chromatographiert mit Ether/Essigester (5:1) an Kieselgel (**3**, **7** und **8**: farblose Öle, Ausbeuten 45–60%).

Allgemeines Verfahren zur Kettenverlängerung; Herstellung der ω -Aryl-oligooxaalkane 4, 6, 10 und 11: Die Lösung von jeweils 50 mmol der Alkane **3**, **5** und **9** in 50 ml getrocknetem THF wird unter N_2 zur Suspension von 60 mmol NaH in 100 ml absol. THF getropft. Anschließend erhitzt man zum Sieden, läßt eine Lösung von 8.20 g (50 mmol) 2-(2-Chlorethoxy)tetrahydropyran bzw. 10.4 g (50 mmol) 2-[2-(2-Chlorethoxy)ethoxy]tetrahydropyran in 50 ml THF zutropfen und erhitzt 20 h unter Rückfluß. Das abgeschiedene Salz wird abgesaugt, das THF i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit konz. Salzsäure auf pH 2 eingestellt und mit 100 ml Ethanol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man neutralisiert mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung, extrahiert die wäßrig-ethano-

liche Phase mehrmals mit Petrolether und engt i. Vak. ein. Die Rohprodukte (Ausb. 65 – 75%) werden ungereinigt (Verunreinigung ca. 30% Eduktalkohol) bei der nachfolgenden Veresterung eingesetzt.

Chromoionophore 12 – 20 und Vergleichssubstanz 22: Die Lösung von jeweils 10 mmol ω -Aryl-oligooxaalkanol **3**, **4**, **6** – **8**, **10**, **11** und **21** und 3.50 g (15 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 10 ml Pyridin wird 1 h auf 100 °C erhitzt. Anschließend versetzt man mit 50 ml Eiswasser, rührt 1 h bei Raumtemp., extrahiert mit 50 ml Chloroform und wäscht die organische Phase dreimal mit je 50 ml verd. Salzsäure, dann mit NaHCO₃-Lösung. Nach Trocknen der Chloroformphase über Na₂SO₄ chromatographiert man mit Chloroform/Essigester (8:1) an Kieselgel (**12** – **20**) bzw. kristallisiert aus Aceton um (**22**). Ausbeuten 85 – 95% (**12**, **16**, **17** und **22**) bzw. 45 – 60% (**13**, **15**, **19**, **20**); die Podanden **12**, **14** und **18** wurden jeweils als Nebenprodukte (20 – 35%) bei der Synthese von **13**, **15** bzw. **19** und **20** (infolge ungereinigter Edukte, s. o.) erhalten. Daten der Verbindungen **12** – **20** und **22** siehe Tab. 2.

Tab. 2. Bezeichnungen und Daten der Verbindungen **12** – **20** und **22**

Nr.	Name 1-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)-	Schmp. [°C] (Solvens)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
12	-11-(4-methoxyphenoxy)- 3,6,9-trioxaundecan	Öl	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₁₁ (494.5)	Ber. 53.44	5.30	5.67
				Gef. 53.68	4.92	5.74
13	-14-(4-methoxyphenoxy)- 3,6,9,12-tetraoxatetradecan	Öl	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₁₂ (538.5)	Ber. 53.53	5.62	5.20
				Gef. 53.96	5.39	5.04
14	-8-(2-methoxyphenoxy)-3,6- dioxaoctan	93 – 94 (Essigester)	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₁₀ (450.4)	Ber. 53.33	4.92	6.22
				Gef. 53.22	4.86	6.23
15	-14-(2-methoxyphenoxy)- 3,6,9,12-tetraoxatetradecan	Öl	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₁₂ (538.5)	Ber. 53.53	5.62	5.20
				Gef. 53.74	5.53	5.02
16	-11-(3,5-dimethoxyphenoxy)- 3,6,9-trioxaundecan	Öl	C ₂₃ H ₂₈ N ₂ O ₁₂ (524.5)	Ber. 52.67	5.38	5.34
				Gef. 52.80	4.97	5.49
17	-11-phenoxy-3,6,9-trioxa- undecan	Öl	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₁₀ (464.4)	Ber. 54.31	5.21	6.03
				Gef. 54.40	5.26	6.45
18	-8-(2-naphthylxy)-3,6-di- oxaoctan	98 – 99 (Aceton)	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O ₉ (470.4)	Ber. 58.72	4.71	5.95
				Gef. 58.48	4.79	5.97
19	-11-(2-naphthylxy)-3,6,9- trioxaundecan	107 – 108 (Essigester)	C ₂₅ H ₂₆ N ₂ O ₁₀ · 0.5 H ₂ O (523.5)	Ber. 57.36	5.20	5.35
				Gef. 57.43	5.17	5.41
20	-14-(2-naphthylxy)-3,6,9,12- tetraoxatetradecan	Öl	C ₂₇ H ₃₀ N ₂ O ₁₁ (558.6)	Ber. 58.06	5.41	5.02
				Gef. 57.96	5.49	4.80
22	-11-(4-methoxyphenoxy)- undecan	74.5 – 75 (Aceton)	C ₂₅ H ₃₂ N ₂ O ₈ (488.5)	Ber. 61.46	6.60	5.73
				Gef. 61.34	6.70	5.73

¹⁾ VI. Mitteil.: H.-G. Löhr und F. Vögtle, Chem. Ber. **118**, 905 (1985), vorstehend.

²⁾ ^{2a)} G. Hollmann und F. Vögtle, Chem. Ber. **117**, 1355 (1984). – ^{2b)} H.-G. Löhr, F. Vögtle, W. Schuh und H. Puff, Chem. Ber. **117**, 2839 (1984); dort weitere Literaturhinweise.

³⁾ F. Vögtle, G. Hollmann und H.-G. Löhr, 8. Int. Farbensymposium, Baden-Baden, Sept. 1982.

⁴⁾ H. Bauer, J. Briare und H. A. Staab, Angew. Chem. **95**, 330 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 334 (1983).

⁵⁾ E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore und D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2564 (1977).

⁶⁾ E. Weber, Liebigs Ann. Chem. **1983**, 786.

- ⁷⁾ B. Tümmler, G. Maaß, E. Weber, W. Wehner und F. Vögtle, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4683 (1977).
- ⁸⁾ H. A. Benesi und J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2703 (1949).
- ⁹⁾ B. Tümmler, G. Maaß, F. Vögtle, H. Sieger, U. Heimann und E. Weber, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2588 (1979).
- ¹⁰⁾ Die Liganden zeigen mit Salzen im ¹H-NMR-Spektrum (CD₃CN) teilweise signifikante Aufspaltungen und Verschiebungen der Aryl-H-Signale.
- ¹¹⁾ Vgl. S. Shinkai und O. Manabe, Top. Curr. Chem. **121**, 67 (1984); A. Kaifer, L. Echegoyen, D. A. Gustowski, D. M. Goli und G. W. Gokel, J. Am. Chem. Soc. **105**, 7168 (1983).
- ¹²⁾ C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. **89**, 7033 (1967).

[65/84]