

(a), R = n-C₄H₉; (b), R = C₂H₅; (c), R = CH₃; (d), R = C₆H₅; (e), R = Cl

Die Elektronenstoßionisation der Dichlorverbindung (1e) führt, wie man aus den relativen Intensitäten der Massenspektren schließen kann, überwiegend zur Abspaltung von SnCl₂ (nicht etwa von Cl[•]) als Neutralteilchen, wobei das metall- und halogenfreie Ion (8), m/e = 168 (Basis-Massenlinie bei 12 eV), entsteht. Diese Beobachtung ist in Einklang mit der bekannten Reihenfolge der Sn-R-Bindungsstärken: Sn-Alkyl < Sn-Phenyl < Sn-Cl^[7,8].

Eingegangen am 2. Dezember 1969 [Z 130]

[*] Prof. Dr. I. Lengyel und M. J. Aaronson, M.S.
Department of Chemistry
St. John's University
Jamaica, New York 11432 (USA)

[1] Teilweise vorgetragen auf der 17. Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Dallas (Texas) 1969; Conference Abstracts S. 403.

[2] E. J. Kupchik, J. A. Ursino u. P. R. Boudjouk, J. organometallic Chem. 10, 269 (1967). – Wir danken Professor Kupchik für die Überlassung der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen.

[3] Die Massenspektren wurden auf den Geräten CEC 21-103 C und Hitachi RMU-6 D bei 70 und 12 eV, 50 μA, gemessen.

[4] Die Signalgruppen, die sich aufgrund der Anwesenheit von Zinnisotopen bilden, erleichtern die Identifizierung der Signale („natürliche Markierung“), so daß Untersuchungen mit der hochauflösenden Massenspektrometrie weitgehend entbehrlich werden.

[5] I. Lengyel u. M. J. Aaronson, unveröffentlicht.

[6] F. W. McLafferty: Interpretation of Mass Spectra. Benjamin, New York 1966, S. 140.

[7] M. Gielen u. J. Nasielski, Bull. Soc. chim. belges 1968, 77.

[8] D. B. Chambers, F. Glockling u. J. R. C. Light, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 22, 317 (1968).

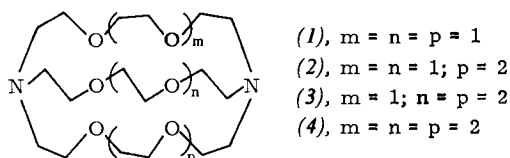
VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kryptate, eine neue Klasse von Kationkomplexen

Von J. M. Lehn[*]

Die Komplexbildung zwischen Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Kationen mit organischen Donoren ist von Bedeutung für 1. die Aktivierung anorganischer Anionen in organischen Lösungsmitteln und 2. den Transport der Kationen.

Wir konnten Diaza-polyoxa-makrobicyclen des folgenden Typs synthetisieren^[1]:



Diese Substanzen bilden mit einigen Kationen stabile Komplexe, die als Einschlußverbindungen aufgefaßt werden können. Da in ihnen das Kation in der Mitte der molekularen Höhlung „versteckt“ ist, wird dafür die Bezeichnung „Kryptate“ vorgeschlagen.

Die Stabilitätskonstanten der Komplexe von (1) mit Alkalimetallen/Erdalkalimetallen nehmen in folgender Reihe ab: Ba²⁺ > Sr²⁺ > K⁺ > Ca²⁺ > Rb⁺ > Na⁺ > Li⁺ > Cs⁺ (in Wasser). Die Bicyclen und die Komplexe können in mehreren Konformationen vorliegen.

Mit (1) kann man anorganische Salze in organische Lösung überführen. Beispielsweise werden KSCN, KF und Ba(SCN)₂ in Chloroform löslich.

Die Geschwindigkeit des Kationaustauschs (in D₂O) konnte in einigen Fällen NMR-spektroskopisch gemessen werden. Alkalimetall-Kationen tauschen bei 30 °C viel schneller aus als Erdalkalimetall-Kationen.

Wenn man Kaliumhydroxid in Tetrahydrofuran mit (1) in Lösung bringt, wird das Hydroxidion zu einer sehr starken Base, die u. a. ein Proton von der Methylengruppe in Fluoren abspaltet.

[GDCh-Ortsverband Karlsruhe, am 11. Dezember 1969]
[VB 225]

[*] Prof. Dr. J. M. Lehn
Institut de Chimie, Université de Strasbourg
Strasbourg, 1 rue Blaise Pascal (Frankreich)

[1] B. Dietrich, J. M. Lehn u. J. P. Sauvage, Tetrahedron Letters 1969, 2885, 2889.