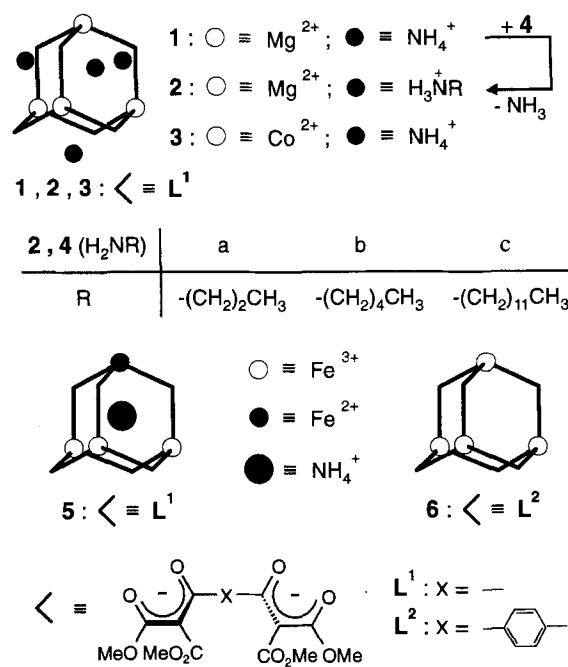


## Synthese und Struktur vier- und achtkerniger Chelatkomplexe – exohedraler Gastaustausch an Tetrahemispheraplexen\*\*

Rolf W. Saalfrank\*, Roman Burak, Stefan Reihs, Norbert Löw, Frank Hampel, Hans-Dietrich Stachel, Jochen Lentmaier, Karl Peters, Eva Maria Peters und Hans Georg von Schnerring

Professor Paul von Ragué Schleyer zum 65. Geburtstag gewidmet

Biomimetische Prozesse haben in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Zu dieser Thematik interessieren u.a. maßgeschneiderte Wirtverbindungen, die in Lösung, ähnlich wie biologische Rezeptoren oder Enzyme, selektiv komplementäre Gastmoleküle anlagern oder in konkaven Hohlräumen einschließen können. Dabei erfordern Wirt-Gast-Komplexe, deren Entstehung auf der Bildung von Ionenpaar- oder Wasserstoffbrückenbindungen beruht, eine geringere konformative Anpassung des Rezeptors („induced fit“) als Systeme, denen van-der-Waals- oder Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen  $\pi$ -Elektronen-Donoren und  $\pi$ -Elektronen-Acceptoren zugrunde liegen. Neben Studien der speziellen Bindungsverhältnisse zwischen Wirt und Gast sind bei diesen Systemen vor allem ihre spezifischen katalytischen Eigenschaften von Interesse, die sie als synthetische Enzyme auszeichnen<sup>[1]</sup>.



[\*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dr. R. Burak, Dipl.-Chem. S. Reihs, Dipl.-Chem. N. Löw, Dr. F. Hampel  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/85-6864

Prof. Dr. H.-D. Stachel, LM-Chem. J. Lentmaier  
Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München  
Dr. K. Peters, E. M. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnerring<sup>[1+]</sup>  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

[+] Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **8d**.

[\*\*] „Adamantanoide“ Chelatkomplexe, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. F. Vögtle und Frau Dr. S. Schuth, Universität Bonn, Herrn Prof. Dr. K.-P. Zeller, Universität Tübingen, sowie Frau Dr. R. Fröbe, Universität München, danken wir für die FAB-Massenspektren. – 4. Mitteilung: [3].

Tetranucleare adamantanoide Chelatkomplexe eignen sich als Tetrahemispheranden. Die Komplexe  $[(\text{Mg}_4\text{L}_6^1) \cap (4\text{NH}_4)]$  **1** und  $[(\text{Co}_4\text{L}_6^1) \cap (4\text{NH}_4)]$  **3** sind nämlich keine Salze im herkömmlichen Sinn, sondern Tetrahemispheraplexe. Dies wird am Beispiel der Kristallstruktur von **3**<sup>[2]</sup> anschaulich bestätigt: Die vier imaginären Tetraederflächen des tetranuclearen adamantanoiden Gerüstes von **3** sind nicht eben, sondern bilden jeweils eine Halbschale. Im Zentrum jeder Halbschale befinden sich drei Ketosauerstoffatome in einer ausgezeichneten Position, an die ein Ammonium-Ion über drei Wasserstoffbrücken gebunden ist (Abb. 1). Die Länge der Wasserstoffbrückenbindungen liegt zwischen 1.928 und 2.021 Å.

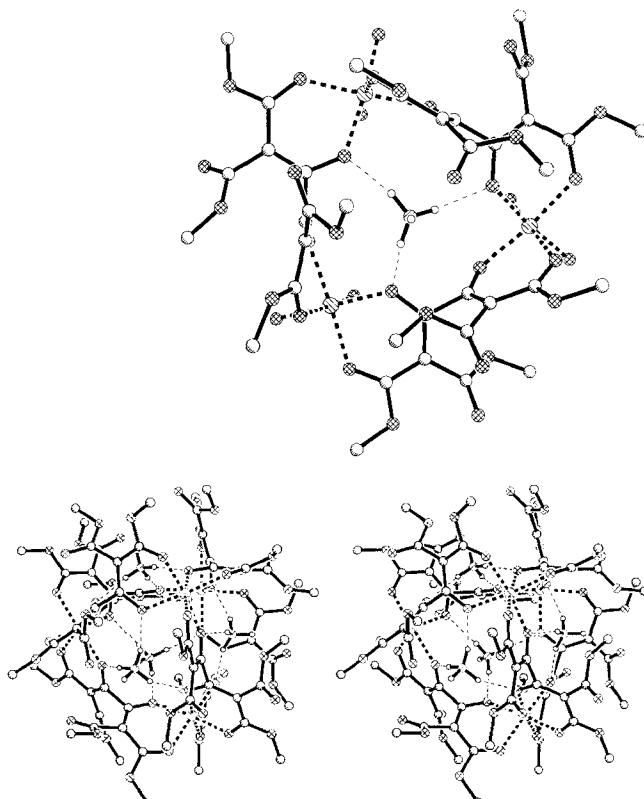


Abb. 1. Oben: Einblick in eine konkave Halbschale von **3** mit einem Ammonium-Ion im Zentrum mit Wasserstoffbrückenbindungen (dünn gestrichelt) zu drei geometrisch ausgezeichneten Ketosauerstoffatomen. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden nur eine „Tetraederfläche“ mit drei Cobalt-Ionen dargestellt und die H-Atome der Liganden weggelassen. Unten: Stereoansicht von **3** (ohne H-Atome der Liganden;  $\otimes$ : Sauerstoffatome,  $\ominus$ : Stickstoffatome,  $\circ$ : Wasserstoffatome der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen).

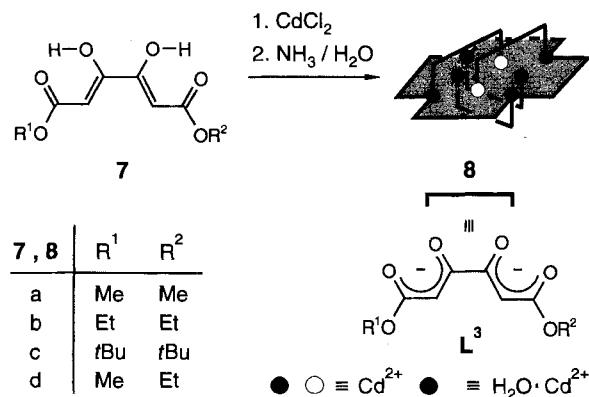
Wir waren nun daran interessiert, in **1** die vier exohedrally gebundenen Ammonium-Ionen durch Alkylammoniumgruppen zu ersetzen, um so die physikalischen und chemischen Eigenschaften der „Kugeloberfläche“ in  $[(\text{Mg}_4\text{L}_6^1) \cap (4\text{H}_3\text{NR})]$  **2** zu beeinflussen. Der Austausch von Ammonium in **1** gegen Alkylammonium unter Bildung der neuen Tetrahemispheraplexe **2** (Ausbeute: 70–90 %, siehe Experimentelles) gelingt durch Zusatz der Alkylamine **4** im Überschuß. Dabei wird Ammoniak frei. Die Annahme, daß beim Austausch der vier Ammonium-Ionen in **1** gegen vier Alkylammoniumgruppen unter Bildung von **2** keine strukturelle Änderung erfolgt, wird durch die NMR-Daten von **2** eindeutig bestätigt. Beispielsweise sind die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **2b** und **1** bis auf die zusätzlichen Signale, die den Pentylresten in **2b** zuzuordnen sind, nahezu dekungsgleich. Dies beruht darauf, daß den beiden Verbindungen

die gleichen Chelat(4-)Ionen zugrunde liegen, die aufgrund der hohen Molekülsymmetrie ( $T$ , bei idealisierender Betrachtung) lediglich je zwei  $^1\text{H}$ - und sechs  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale aufweisen. Charakteristischer Unterschied zwischen freiem und komplexgebundenem Pentylammonium ist das Auftreten von zwei Multipletts bei  $\delta = 2.74$  und  $2.45$  für die beiden  $\alpha$ -Aminomethylprotonen. Dies ist dadurch zu erklären, daß diese Protonen durch die Fixierung des Pentylammonium-Gastes an das chirale Chelatgrundgerüst diastereotop werden und somit ein AB-System bilden.

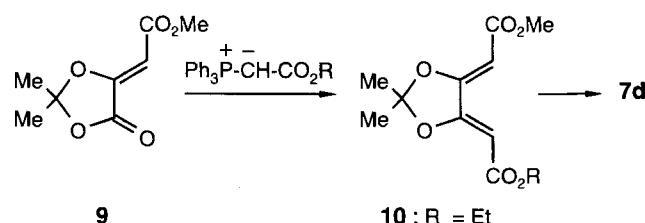
Setzt man **1** statt mit primären Alkylaminen mit  $1,\omega$ -Diaminoalkanen um, so erhält man mikrokristalline Produkte, die in gängigen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich sind und bei denen es sich laut Festkörper-NMR-Untersuchungen ebenfalls um Tetrahemispheraplexe handelt. Die Mikroanalyse ergibt bei diesen Verbindungen ein Verhältnis Wirt zu Gast von exakt 1:2. Dieser Befund deutet auf die Bildung dreidimensionaler, diamantoider Polymere hin, bei denen die tetranucleare Chelat(4-)Ionen als Brückenköpfe dienen.

Die Tetrahemispheraplexe **1–3** und der gemischvalente Endorezeptorkomplex  $[\text{NH}_4 \subset \text{Fe}_4\text{L}_6^4] \text{5}^{[3]}$  sind sowohl aufgrund ihrer Käfig-Architektur als auch aus elektrochemischer Sicht interessant. Wir beabsichtigten daher, durch Variation der Liganden sowohl die Struktur als auch die Eigenschaften der zu erwartenden vierkernigen Chelatkomplexe maßzuschneidern. Das Eintopf-Verfahren, dessen Schlüsselschritt die *intermolekulare* Verknüpfung von zwei Malonester-Anionen über Oxalylchlorid ist und das die Synthese der Komplexe **1**, **3** und **5** ermöglicht, ließ sich jedoch nicht auf Acetylacetone übertragen. Es gelingt nicht, zwei Acetylacetonat-Ionen *intermolekular* mit Oxalylchlorid zum erforderlichen Brückenliganden zu verknüpfen. Allgemein erhielten wir mit 1,3-Diketonen und Oxalylchlorid in Gegenwart katalytischer Mengen an Magnesiumchlorid durch *intramolekularen* Ringschluß Furan-2,3-dione<sup>[4]</sup>. Daraufhin haben wir unsere Synthesestrategie zum Aufbau vierkerniger Chelatkomplexe geändert. Der erforderliche bis(zweizähnige) Chelatligand wird nun direkt durch doppelte Deprotonierung mit Natriumhydrid aus 2,2'-Terephthaloyldimalonsäuretetramethylester erzeugt. Dieser Chelatligand bildet dann mit Eisen(III)-chlorid-Lösung den Spacer-Komplex  $[\text{Fe}_4\text{L}_6^2] \text{6}^{[5]}$ .

Unsere Bemühungen, auf analoge Weise, ausgehend von den Ketipinsäureestern **7a–c**<sup>[6]</sup>, Spacer-freie tetranucleare Systeme vom Typ **1–3** und **5** herzustellen, waren bisher jedoch erfolglos. Dagegen erhielten wir bei der Umsetzung der Ketipinsäuredialkylester **7** mit Ammoniakwasser und Cadmiumchlorid-Lösung nach Aufarbeitung farblose (**8a, c**) oder gelbe (**8b**) Kristalle. Laut Mikroanalyse und FAB-MS-Daten (FAB = Fast Atom Bombardment) handelt es sich bei den Produkten **8** um achtkernige Cadmium-Chelatkomplexe der Zusammensetzung  $[\text{Cd}_8\text{L}_8^3]$ .



·  $4\text{H}_2\text{O}$  (siehe Experimentelles). Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **8** ( $S_4$ -Symmetrie, **8a**: neun  $^1\text{H}$ - und sechzehn  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale) deuten darauf hin, daß in diesen Komplexen jeweils vier Liganden übereinstimmen, wobei sich die Ligandenhälften in verschiedener magnetischer Umgebung befinden. Zur widerspruchsfreien Charakterisierung von **8** haben wir versucht, röntgenteaugliche Kristalle zu züchten. Dies mißlang jedoch bei **8a–c**<sup>[7]</sup>. Um gegebenenfalls aufgrund günstigerer Packungseffekte dennoch eine Kristallstruktur zu erhalten, haben wir aus dem 1,3-Dioxolan **9**<sup>[8]</sup> und Ethoxycarbonylmethylentriphenylphosphoran über das Ketipinsäurederivat **10** den  $C_s$ -symmetrischen, gemischten Ketipinsäureethylmethylester **7d** synthetisiert und daraus den entsprechenden Achtkernkomplex **8d** hergestellt.

**9****10 : R = Et**

Bemerkenswert ist, daß aus dem entstandenen Isomerengemisch (siehe Experimentelles) ein Isomer rein und in Form röntgenteauglicher Einkristalle<sup>[9]</sup> erhalten werden konnte. Demnach liegt Isomer **8d** im Kristall als Tetrahydrazat  $[\text{Cd}_8\text{L}_8^{3d}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  vor (Abb. 2). Von den acht Cadmium-Ionen sind jeweils vierkristallographisch gleich und bilden die Ecken von zwei verschiedenen großen Quadraten mit gemeinsamem Zentrum, von denen das kleinere um  $45^\circ$  gegen das größere gedreht ist. Die vier äußeren Cadmium-Ionen sind durch einen Satz von vier Ketipinsäurediester-Dianionen, die nahezu in einer Ebene ( $E^1$ ) liegen, über die beiden Estercarbonylsauerstoffatome  $\mu_1$ -verknüpft. Die beiden Ketosauerstoffatome dieser vier Liganden sind  $\mu_2$ -gebunden und verbrücken innen und außen liegende Cadmium-Ionen. Weiterhin ist an die vier äußeren Cadmium-Ionen alter-

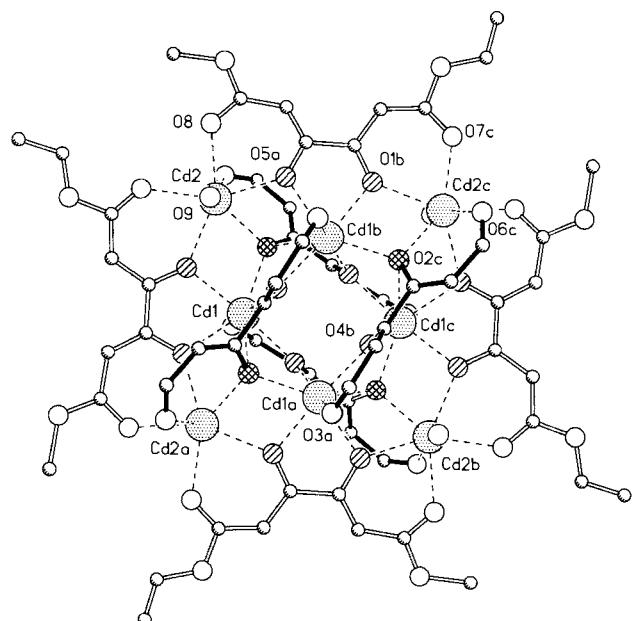


Abb. 2. Struktur von **8d** im Kristall. Ansicht entlang der kristallographischen  $S_4$ -Achse:  $\mu_1$ -gebundene Estercarbonylsauerstoffatome leer,  $\mu_2$ -gebundene Ketosauerstoffatome schraffiert,  $\mu_3$ -gebundene Ketosauerstoffatome kariert, Cadmium-Ionen punktiert. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen und die Methoxy- und Ethoxygruppen nur bei den in der Zeichenebene liegenden Liganden dargestellt.

nierend oberhalb und unterhalb von  $E^1$  je ein Wassermolekül über Sauerstoff koordiniert. Senkrecht zu  $E^1$  sowie oberhalb und unterhalb dieser Ebene liegen je zwei Liganden in zwei zueinander nahezu parallelen und gegeneinander versetzten Ebenen mit  $[(E^2 \parallel E^3) \perp (E^4 \parallel E^5)]$ . Jedes dieser vier Ketipinsäurediester-Dianionen ist über die Estercarbonylsauerstoffatome  $\mu_1$  an ein außen und ein innen liegendes Cadmium-Ion sowie über ein Ketosauerstoffatom  $\mu_2$  an zwei innen liegende Cadmium-Ionen gebunden. Das andere Ketosauerstoffatom ist an zwei innen liegende und ein außen liegendes Cadmium-Ion  $\mu_3$  geknüpft. Somit sind alle acht Cadmium-Ionen siebenfach koordiniert.

Cadmium-Ionen gehören zu den physiologisch wichtigen Metall-Ionen, die beispielsweise eine Reaktivierung von *Herpes-simplex*-Viren, die sich im latenten Zustand befinden, auslösen<sup>[10]</sup>. Geeignete Chelatbildner für Cadmium-Ionen könnten diesen Effekt blockieren.

### Experimentelles

**2:** Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 0.5 mmol (1.03 g) **1** [2] in 50 mL Dichlormethan gibt man das Amin **4** im Überschuss (**4a**: 6 mmol (0.35 g); **4b, c**: 3 mmol (0.26 g, 0.56 g)), röhrt 5 h bei ca. 40 °C und zieht die flüchtigen Komponenten im Rotationsverdampfer ab (30 °C, Wasserstrahlvakuum). Dabei verdampfen Reste der Amine **4a, b** rückstandslos. **4c** entfernt man durch dreimaliges Waschen mit je 50 mL Diethylether. Das Rohprodukt wird aus Chloroform/Hexan (1:1) umkristallisiert und im Ölumpenvakuum getrocknet. – Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. Dagegen gelang es bisher nicht, von **2a–c** aussagekräftige FAB-MS-Spektren zu erhalten. – **2a:** Ausbeute: 0.86 g (78%) farblose Mikrokristalle; Zers. ab 166 °C; IR (CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 1710 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1650 (C=C); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.87 (br, 8H; NH<sub>3</sub>), 7.68 (br., 4H; NH<sub>3</sub>), 3.79, 3.55 (s, je 36 H; OCH<sub>3</sub>), 2.66, 2.43 (m, 4H; NCH<sub>A</sub>; NCH<sub>B</sub>), 1.30 (m, 8H; CH<sub>2</sub>), 0.56 (m, 12H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 184.3, 170.9, 167.2 (24 C=O, 12 C=O), 95.3 (12 =C), 52.0, 51.2 (24 OCH<sub>3</sub>), 42.7 (4 NCH<sub>2</sub>), 20.0 (4 CH<sub>2</sub>), 11.1 (4 CH<sub>3</sub>). – **2b:** Ausbeute: 1.08 g (92%) farblose Mikrokristalle; Zers. ab 181 °C; IR (CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 1710 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1640 (C=C); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.69 (br., 12H; NH<sub>3</sub>), 3.78, 3.59 (s, je 36 H; OCH<sub>3</sub>), 2.74, 2.45 (m, 4H; NCH<sub>A</sub>; NCH<sub>B</sub>), 1.31, 1.04, 0.91 (m, je 8H; CH<sub>2</sub>), 0.75 (t, 12H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 184.4, 170.9, 167.2 (24 C=O, 12 C=O), 95.4 (12 =C), 51.9, 51.2 (24 OCH<sub>3</sub>), 41.6 (4 NCH<sub>2</sub>), 29.0, 25.9, 21.6 (12 CH<sub>2</sub>), 13.7 (4 CH<sub>3</sub>). – **2c:** Ausbeute: 0.87 g (68%) farblose Mikrokristalle; Zers. ab 197 °C; IR (CHBr<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 1690 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1630 (C=C); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.68 (br., 12H; NH<sub>3</sub>), 3.78, 3.55 (s, je 36 H; OCH<sub>3</sub>), 2.73, 2.45 (m, 4H; NCH<sub>A</sub>; NCH<sub>B</sub>), 1.29–0.99 (m, 80H; CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, 12H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 184.4, 170.8, 167.3 (24 C=O, 12 C=O), 95.3 (12 =C), 52.0, 51.2 (24 OCH<sub>3</sub>), 41.5 (4 NCH<sub>2</sub>), 31.9, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 28.7, 26.9, 26.3, 22.7 (36 von 40 CH<sub>2</sub>, pro Alkylamingruppe fallen zwei Signale zusammen), 14.1 (4 CH<sub>3</sub>).

**7:** **7a–c** vgl. Lit. [6]. **7d:** Man röhrt 2 mmol **10** in 5 mL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 h bei Raumtemperatur. Danach wird die Lösung mit 100 mL Diethylether verdünnt und in 100 mL Wasser eingerührt. Man trennt die organische Phase ab, wäscht mehrmals mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. – Ausbeute: 0.15 g (35%) farblose Kristalle (aus Diethylether); Schmp. 77 °C; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1646 cm<sup>-1</sup> (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.66, 11.57 (s, je 1H; OH), 5.30 (s, 2H; =CH), 4.19 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 2H; OCH<sub>2</sub>), 3.75 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 1.25 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 3H; CH<sub>3</sub>); EI-MS (70 eV):  $m/z$  = 216 [M<sup>+</sup>].

**8:** Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 0.5 mmol (92 mg) Cadmiumchlorid und 0.5 mmol des entsprechenden Ketipinsäuredialkylesters **7a–d** in 100 mL Ethanol/Wasser (1:1) wird solange tropfenweise 12proz. Ammoniakwasser zugegeben, bis keine Trübung mehr auftritt. Die Niederschläge werden abfiltriert, im Ölumpenvakuum getrocknet und aus heißem Methanol (**8a**) oder Ethanol (**8b–d**) umkristallisiert. – **8a:** Ausbeute: 133 mg (83%) farblose Nadeln; Zers. ab 220 °C; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3400 cm<sup>-1</sup> (OH), 1640 (C=O), 1620 (C=C); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.44, 5.32, 5.10, 4.94 (s, je 4H; =CH), 3.75, 3.73, 3.57, 3.46 (s, je 12H; OCH<sub>3</sub>), 1.88 (s, 8H; H<sub>2</sub>O); <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 177.66, 175.17, 175.10, 174.26, 173.89, 173.20, 172.74 (32 C=O, zwei Signale fallen zusammen), 87.82, 87.73, 84.42, 83.35 (16 =CH), 51.52, 50.79, 50.68, 50.43 (16 OCH<sub>3</sub>); FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix = *m*-NBA):  $m/z$  2500 [Cd<sub>8</sub>I<sub>8</sub><sup>3a</sup>]. – **8b:** Ausbeute: 145 mg (83%) gelbe Kristalle; Zers. ab 210 °C; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3400 cm<sup>-1</sup> (OH), 1630 (C=O), 1620 (C=C); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.43, 5.30, 5.10, 4.95 (s, je 4H; =CH), 4.27–4.07 (m, 8H; OCH<sub>2</sub>) [11], 4.21 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 8H; OCH<sub>2</sub>) [12], 4.07–3.94 (m, 8H; OCH<sub>2</sub>) [11], 3.80 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, 8H; OCH<sub>2</sub>) [12], 2.47 (br. s, 8H; H<sub>2</sub>O), 1.39, 1.28, 1.19, 1.11 (t, je 12H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 177.99, 177.06, 175.21, 174.26, 173.84, 173.16, 172.47 (32 C=O, zwei Signale fallen zusammen), 88.74, 88.34, 84.92, 83.75 (16 =CH),

59.96, 59.60, 59.38, 59.27 (16 OCH<sub>2</sub>), 14.63, 14.54, 14.32, 14.20 (16 CH<sub>3</sub>); FAB-MS (*m*-NBA):  $m/z$  2724 [Cd<sub>8</sub>I<sub>8</sub><sup>3b</sup>]. – **8c:** Ausbeute: 126 mg (62%) farblose Mikrokristalle; Zers. ab 230 °C; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3450 cm<sup>-1</sup> (OH), 1645 (C=O), 1635 (C=C); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.75, 5.40, 5.25, 5.10 (s, je 4H; =CH), 2.36 (br. s, 8H; H<sub>2</sub>O), 1.58, 1.44, 1.32, 1.26 (s, je 36H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 177.38, 177.13, 175.37; 173.97, 173.87, 173.51, 173.27, 172.56 (32 C=O), 90.09, 89.83, 85.91, 85.12 (16 =CH), 79.95, 79.36, 78.78, 78.51 (16 O–C), 28.68, 28.30, 28.21, 28.12 (48 CH<sub>3</sub>); FAB-MS (*m*-NBA):  $m/z$  3173 [Cd<sub>8</sub>I<sub>8</sub><sup>3c</sup>]. – **8d:** Isomerenrein wurde **8d** nur als Einkristall aus Ethanol erhalten. Die folgenden Daten beziehen sich auf ein Gemisch von Isomeren. Ausbeute: 111 mg (66%) farblose Mikrokristalle; Zers. ab 208 °C; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3445 cm<sup>-1</sup> (OH), 1652 (C=O), 1636 (C=C); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.45–4.90 (m, 16H; =CH), 4.22–3.90 (m, 16H; OCH<sub>2</sub>), 3.74–3.45 (m, 24H; OCH<sub>3</sub>), 1.74 (br. s, 8H; H<sub>2</sub>O), 1.31–1.10 (m, 24H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 178.46, 178.42, 178.17, 178.08, 177.22, 177.18, 177.04, 175.26, 175.14, 174.39, 174.30, 174.09, 173.75, 173.42, 173.05, 172.92, 172.63, 172.29 (C=O), 88.43, 88.37, 88.30, 88.17, 87.70, 84.85, 84.61, 84.42, 84.35, 83.68, 83.51, 83.29 (=CH), 59.98, 59.60, 59.30 (OCH<sub>2</sub>), 51.41, 50.83, 50.66, 50.39 (OCH<sub>3</sub>), 14.71, 14.65, 14.62, 14.54, 14.49, 14.30, 14.21 (CH<sub>3</sub>); FAB-MS (*m*-NBA):  $m/z$  2612 [Cd<sub>8</sub>I<sub>8</sub><sup>3d</sup>].

**10:** Man erhitzt 9.3 g (0.05 mmol) **9** [8] mit 0.15 mol Ethoxycarbonylmethylentriphenylphosphor an 100 mL Xylool 24 h unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen und säulenchromatographisch gereinigt [Säule 2 × 15 cm, Kieselgel 60 (Merck); Hexan/Ethylacetat (1:1),  $R_f$  = 0.51]. – Ausbeute: 2.53 g (20%) farblose Kristalle (aus Diisopropyl-ether); Schmp. 84 °C; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1724 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1652 (C=C); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.38 (s, 2H; =CH), 4.13 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 2H; OCH<sub>2</sub>), 3.67 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 1.66 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 1.22 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 3H; CH<sub>3</sub>); EI-MS (50 eV):  $m/z$  = 256 [M<sup>+</sup>].

Eingegangen am 26. Oktober 1994,  
veränderte Fassung am 4. Februar 1995 [Z 7429]

**Stichworte:** Cadmiumverbindungen · Chelatkomplexe · Selbstorganisation · Wirt-Gast-Chemie

- [1] Vgl. hierzu: a) *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: H.-J. Schneider, H. Dürr), VCH, Weinheim, 1991; b) J.-M. Lehn in Lit. [1a], S. 1–28; H.-J. Schneider, T. Blatter, U. Cuber, R. Juncea, T. Schiestel, U. Schneiders, I. Theis, P. Zimmermann in Lit. [1a], S. 29–56; D. J. Cram, J. M. Cram in *Container Molecules and Their Guests* (Hrsg.: J. F. Stoddart), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994, Kap. 2.4, S. 28ff; F. Vögtle in *Supramolekulare Chemie* (Hrsg.: C. Elchenbroich, F. Hensel, H. Hopf), Teubner, Stuttgart, 1989, Kap. 4.2, S. 162ff; C. F. Martens, R. J. M. Klein Gebbink, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5667–5670.
- [2] R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, H.-U. Hummel, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 292–294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 311–314. In Lit. [2] wurde aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit von Komplex **3** nur das adamantoide tetranucleare Grundgerüst ohne die vier NH<sub>4</sub>-Gäste aufgeführt. Vgl. hierzu auch: R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnerring, *ibid.* **1988**, *100*, 878–880 bzw. **1988**, *27*, 851–853.
- [3] R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Müther, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1697–1699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1621–1623.
- [4] R. W. Saalfrank, T. Lutz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1064–1065; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1041–1042.
- [5] R. W. Saalfrank, B. Hörner, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1223–1225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1179–1182.
- [6] H.-D. Stachel, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **1962**, *295*, 735–744; H.-D. Stachel, M. Jungkenn, C. Koser-Gnoss, H. Poschenrieder, J. Redlin, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 961–964.
- [7] **8a:** Nadeln aus Methanol; **8b:** Zwillinge aus Ethanol; **8c:** Mikrokristalle aus Ethanol.
- [8] G. Schwenker, K. Stiefvater, *Arch. Pharm. (Weinheim Ger.)* **1991**, *324*, 307–311.
- [9] **8d:**  $C_{72}H_{80}O_{48}Cd_8 \cdot 4H_2O$ ,  $M = 2764.76$ . Kristallabmessungen:  $0.15 \times 0.25 \times 0.1$  mm<sup>3</sup>, tetragonal, Raumgruppe  $I4_1/a$ ,  $a = 2860.0(4)$ ,  $c = 1258.2(3)$  pm,  $V = 10291(3) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 16$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.784$  g cm<sup>-3</sup>. Diffraktometer: Siemens R3m/V. Strahlung: Mo<sub>Kα</sub>,  $\lambda = 71.073$  pm,  $T = 293$  K. Programmsystem: Siemens SHELXTL-PLUS; Monochromator: Graphit. – Meßmethode: Wyckoff-Scan; Meßbereich:  $1.75^\circ \leq \theta \leq 25.0^\circ$ ; Ausschnitt des Reziproken Gitters:  $h = 0$  bis 34,  $k = h$ ,  $l = 0$  bis 14. Anzahl der gemessenen Intensitäten 4964; Anzahl der unabhängigen Reflexe: 4530; Anzahl der Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$ : 2772. Linearer Absorptionskoeffizient: 1.71 mm<sup>-1</sup>. Absorptionskorrektur:  $\Psi$ -Scan. Verhältnis von  $F$ /Parametern: 9.80,  $R = 0.082$ ;  $R_w = 0.063$ ,  $w = 1/\sigma^2(F)$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **8d** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-401364 angefordert werden.
- [10] R. L. Fawcett, B. Roizman, *J. Virol.* **1993**, *67*, 7025–7031.
- [11] Diastereotope Methylenprotonen in  $E^2$ – $E^5$ .
- [12] Enantiotope Methylenprotonen in  $E^1$ .