

## Experimentelles

**1:** 5.2 g (16.6 mmol)  $\text{GeBr}_4$  werden in Diethylether (100 mL) gelöst. Dann gibt man 3.8 g (14.9 mmol, 0.9 Äquiv.) in 80 mL Diethylether gelöstes  $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_3\text{Li}$  langsam bei  $-78^\circ\text{C}$  zur  $\text{GeBr}_4$ -Lösung. Nach langsamem Erwärmen und ca. 12 h Röhren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (70 mL) aufgenommen. Man filtriert von unlöslichen Bestandteilen ab. Anschließend wird aus *n*-Hexan (5 mL) umkristallisiert. Ausbeute 7.5 g (80%) **1**.  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{Br}_3\text{GeNSi}$  ( $M = 560.8 \text{ g mol}^{-1}$ ); Sublimation bei  $150-160^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{TMS}_{\text{ext}}$ ):  $\delta = 0.32$  (s, 9 H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.15 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$ , 6 H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.25 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$ , 6 H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.45 (sept, 2 H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.05 (m, 3 H;  $\text{H}_{\text{arom}}$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{TMS}_{\text{ext}}$ ):  $\delta = 13.1$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 560.9 (100) [ $\text{M}^+$ ], 545.8 (90) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ]; korrekte Elementaranalyse.

**2:** 0.56 g (1 mmol)  $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_3\text{GeBr}_3$  werden in Diethylether (10 mL) gelöst. Unter Röhren wird Ammoniak (120  $\text{mL min}^{-1}$ ) bei Raumtemperatur eingeleitet. Nach 1 min ist die anfangs orangefarbene Lösung farblos, und es bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach der Reaktion wird 0.5 h gerührt, vom Niederschlag abfiltriert und aus *n*-Hexan (5 mL) umkristallisiert. Ausbeute 0.3 g (81%) **2**.  $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{Ge}_2\text{N}_2\text{Si}_2$  ( $M = 721.3 \text{ g mol}^{-1}$ ); Schmp.  $139^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{TMS}_{\text{ext}}$ ):  $\delta = 0.07$  (s, 18 H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.65 (s, 1 H;  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{GeNHGe}(\text{NH}_2)_2$ ), 0.75 (s, 8 H;  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{GeNH-Ge}(\text{NH}_2)_2$ ), 1.15 (dd, 24 H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.45 (sept, 4 H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.05 (m, 6 H;  $\text{H}_{\text{arom}}$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (79 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{TMS}_{\text{ext}}$ ):  $\delta = 4.9$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1540, 1578, 3325, 3389, 3402 \text{ cm}^{-1}$ ; MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 705 (2) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 473 (100) [ $\text{M}^+ - i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_3$ ]; korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 28. September 1998 [Z12457]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 522–523

## Stichwörter: Amide • Brom • Germanium • Imide

- [1] K. Ruhlandt-Senge, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 459; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 425.
- [2] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2651.
- [3] K. Wraage, A. Künzel, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2645.
- [4] C. Rennekamp, A. Gouzry, A. Klemp, H. W. Roesky, C. Brönneke, J. Kärcher, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 404.
- [5] R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2205.
- [6] M. Rivière-Baudet, A. Morère, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *423*, C5.
- [7] a) J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 91; b) G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328.
- [8] M. Veith, E. Werle, V. Huch, Z. Anorg. Allg. Chem. **1993**, *619*, 641.
- [9] C. George, A. P. Purdy, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 2489.
- [10] M. Veith, A. Rammo, Z. Anorg. Allg. Chem. **1997**, *623*, 861.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **2**:  $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{Ge}_2\text{N}_2\text{Si}_2$ ,  $M_r = 721.22$ , triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$ ,  $a = 1035.0(2)$ ,  $b = 1264.3(3)$ ,  $c = 1556.7(3) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 101.59(3)$ ,  $\beta = 90.86(3)$ ,  $\gamma = 109.39(3)^\circ$ ,  $V = 1.8749(6) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.278 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 764$ ,  $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ,  $T = 173(2) \text{ K}$ , Absorptionskoeffizient  $1.696 \text{ mm}^{-1}$ . Kristallgröße:  $0.40 \times 0.30 \times 0.30 \text{ mm}^3$ , gemessener  $\theta$ -Bereich 2.09 bis  $25.99^\circ$ , 26875 gemessene, davon 6810 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.1052$ ), 62 Restraints, 408 verfeinerte Parameter, abschließende  $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]:  $R_1 = 0.0290$ ,  $wR_2 = 0.0741$ ,  $R$ -Werte (alle Daten):  $R_1 = 0.0354$ ,  $wR_2 = 0.0764$ ; Gewichtungsschema  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0560P)^2]$  mit  $P = (\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$ ; max./min. Restelektronendichte:  $559/-734 \text{ e nm}^{-3}$ . Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Wasserstoffatome an N2, N3, N5 und N6 (H21, H22, H31, H32, H51, H52, H61 und H62) wurden durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und unter Verwendung von Abstands-Restraints frei verfeinert. Alle übrigen Wasserstoffatome

wurden geometrisch ideal positioniert und unter Verwendung eines Reitermodells verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-103202“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

**Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: das erste Silberkupferoxid\*\***

Pedro Gómez-Romero,\* Eva M. Tejada-Rosales und M. Rosa Palacín

Unter den Cupratsupraleitern weisen Quecksilber-haltige Verbindungen die höchsten Sprungtemperaturen  $T_c$  auf.<sup>[1-3]</sup> Diese komplexen Oxide sind auf Thallium basierenden Supraleitern überlegen, die ihrerseits besser als Bismuthaltige Supraleiter sind. Diese anscheinende Allgegenwart von Schwermetallen in Supraleitern ist wegen deren Toxizität unerwünscht,<sup>[4]</sup> so daß immer wieder versucht wurde, Supraleiter mit hohen  $T_c$ -Werten zu entwerfen und zu synthetisieren, die diese Schwermetalle nicht enthalten. Eine der diesbezüglich vielversprechendsten Strategien ist der Ersatz von Quecksilber durch Silber. Verbindungen mit  $\text{Ag}^+$ - und  $\text{Hg}^{II}$ -Ionen haben eine ähnliche Kristallchemie, die Ionen ähnliche Ionenradien sowie die Neigung, wie in den neuen Quecksilber-haltigen Supraleitern linear koordiniert vorzuliegen. Weltweit sind viele Versuche zur Herstellung von Schichtoxiden unternommen worden, die denen der Quecksilbergruppe ähneln, aber Silber-haltig sind. Dazu wurden wegen der geringen thermischen Stabilität von Silberoxiden<sup>[5]</sup> normalerweise Feststoffreaktionen unter hohen Sauerstoffdrücken durchgeführt. Auf diese Weise ließen sich keine Silberkupferoxide isolieren, wohl aber einige Kupfer/Carbonat-Supraleiter herstellen.<sup>[6, 7]</sup> Als einen ersten Schritt hin zu komplexen Silberkupferoxiden erachteten wir die Synthese und Charakterisierung einfacher ternärer Oxide. Mehrere Recherchen in Datenbanken ergaben keine Hinweise auf derartige natürliche oder synthetische Oxide.<sup>[8]</sup> Daher entschieden wir uns, dieses Problem sowohl aus der Sicht der Grundlagenforschung als auch hinsichtlich potentieller Anwendbarkeit in der Cupratsupraleiter-Chemie anzugehen.

Als Alternative zur Synthese unter hohen Sauerstoffdrücken konzentrierten wir uns auf Niedertemperatursynthesen, um die zu erwartenden Zersetzung zu umgehen. Neben den

[\*] Dr. P. Gómez-Romero, E. M. Tejada-Rosales, M. R. Palacín  
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC)  
Campus de la UAB, E-08193 Bellaterra, Barcelona (Spanien)  
Fax: (+349) 93-5805729  
E-mail: pedro.gomez@icmab.es

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom CICYT (MAT96-1057-C02-01 und MAT98-0807-C02-02) unterstützt. Wir danken dem spanischen Erziehungs- und Kulturministerium für ein Doktorandenstipendium für E.M.T.-R.  
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Oxiden  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  sind mehrere andere Silber-<sup>[9-11]</sup> bzw. Kupferoxide<sup>[12-14]</sup> durch elektrochemisches Abscheiden aus wässrigen Lösungen und Hydroxidschmelzen erhalten worden. Über das elektrochemische Potential lässt sich die Oxidationsstufe festlegen.<sup>[11, 13]</sup> Wir haben basische wässrige Medien und Hydroxidschmelzen verwendet, um die Vorstufe des neuen Oxids  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  auszufällen (siehe *Experimentelles*). Das Anlegen einer Spannung war zur Herstellung dieses Oxides nicht nötig. Chemischen sowie Thermogravimetrie(TG)-Analysen zufolge hat die Verbindung die Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  (53.4 % Ag, 33.0 % Cu (Atomabsorptionsspektroskopie), 12.3 % O (TGA); ber.: 55.2 % Ag, 32.5 % Cu, 12.3 % O). Weiterhin ergaben energiedispersive Röntgenbeugungsanalysen (EDX) von 20 Mikrokristallen, die in einem Elektronenmikroskop (TEM) durchgeführt wurden, alle dasselbe Ag/Cu-Verhältnis, was die Isolierung einer reinen, homogenen Phase bestätigt. Das neue Oxid ist thermisch stabiler als  $\text{Ag}_2\text{O}$  und sogar als  $\text{CuO}$ : Der TG-Analyse zufolge zersetzt es sich bei 260 °C (Wendepunkt in der Gewichtsverlustkurve), TG-Kurven einer Mischung aus  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  hingegen weisen unter denselben Versuchsbedingungen die Signale von zwei Zersetzungsprozessen auf, die bei 100 bzw. 225 °C beginnen. Als Gründe dafür können Strukturmerkmale angeführt werden, die unten beschrieben werden.

Das Röntgenpulverdiagramm von  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  konnte tetragonal indiziert werden ( $a = 5.89$ ,  $c = 10.7$  Å), und mit den Ergebnissen von Elektronenbeugungsexperimenten konnte das reziproke Gitter bestimmt werden. Anhand der Ausschüttungen ließ sich zweifelsfrei die Raumgruppe  $I4_1/AMD$  zuordnen. Die Struktur von  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  wurde einer Rietveld-Verfeinerung unterzogen (Abbildung 1), wobei die Struktur

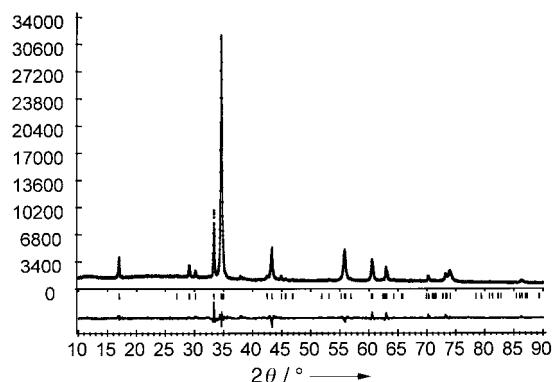


Abbildung 1. Experimentell erhaltenes (Punkte) und nach der Rietveld-Verfeinerung berechnetes Röntgenpulverdiagramm von  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  (durchgezogene Linie). Darunter ist das Differenzprofil gezeigt. Die darüber befindlichen kurzen senkrechten Striche markieren die Positionen erlaubter Bragg-Reflexe.

des Minerals Paramelaconit ( $\text{Cu}_4\text{O}_3$ ) als Startmodell gewählt wurde.<sup>[15]</sup> In der Struktur von  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  sind alternierend angeordnete Ketten kantenverknüpfter quadratisch-planarer  $\text{CuO}_4$ -Einheiten und Zickzackketten aus  $\text{AgO}_2$ -Einheiten, in denen die Silberionen linear koordiniert sind, zu erkennen. Diese Ketten verlaufen abwechselnd parallel zur  $a$ - und zur  $b$ -Achse, wenn man sich entlang der  $c$ -Richtung durch den Kristall bewegt (Abbildung 2). Die Struktur ähnelt der von

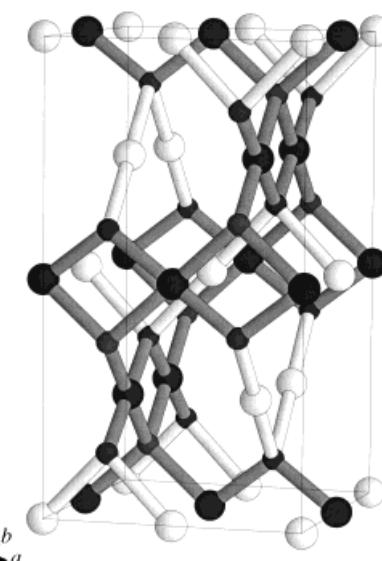


Abbildung 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ag}^{\text{I}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ - und O-Zentren sind als weiße, große schwarze bzw. kleine schwarze Kugeln dargestellt). Die hexagonalen, entlang der  $a$ - und  $b$ -Achsen verlaufenden Tunnel sind über Sauerstofffleerstellen in den Tetraederlücken 0, 3/4, 1/8 verbunden. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (O1 ist an zwei Cu- und zwei Ag-Ionen gebunden, O2 an vier Cu-Ionen): Ag-O1 2.13(1), Cu-O1 1.858(8), Cu-O2 1.9874(1), M···M=M···M' 2.9429(2), 3.3865(1); O1-Cu-O2 100.1(3), 79.9(6), Ag-O1-Ag 87.5(4), Cu-O1-Cu 104.7(4), Cu-O2-Cu 116.860(8), 95.530(8), Ag-O1-Cu 116.2(4).

$\text{PdO}$ , wobei allerdings in  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  die Silberionen linear koordiniert sind und sich wegen der Alternanz von Kupfer- und Silberionen die Elementarzelle in allen drei Raumrichtungen verdoppelt. Die Koordination der Metallionen ist für  $\text{Cu}^{\text{II}}$ - und  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen typisch, es sind allerdings mehrere einzigartige Merkmale vorhanden: Es liegen zwei verschiedene Arten von Sauerstoffatomen vor (O1, das an zwei Cu- und zwei Ag-Ionen gebunden ist, sowie O2, das an vier Cu-Ionen bindet), die quadratisch-planare Koordinationssphäre der  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen ist rhombisch verzerrt mit einer kürzeren Cu-O1- und einer längeren Cu-O2-Bindung, und die Ag-O1-Bindung (2.31(1) Å) ist entsprechend länger als bei Silberoxiden mit analoger linearer Koordination der Silberzentren (2.02–2.04 Å). Die Verschiebung von O1 hin zu  $\text{Cu}^{\text{II}}$  und weg von  $\text{Ag}^{\text{I}}$  kann leicht anhand der unterschiedlichen Eigenschaften der beteiligten Ionen verstanden werden und erklärt die bereits erwähnte thermische Stabilität von  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ .

In der Struktur von  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  lässt sich eine dreidimensionale Anordnung von Tunneln erkennen (parallel zur  $a$ - und zur  $b$ -Achse), wobei die kleinste Öffnung, die dem  $\text{Ag} \cdots \text{Cu}$ -Abstand entspricht, 2.9429(2) Å beträgt ( $a/2$ ). Wie in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  sollten diese von Metallzentren begrenzten Tunnel sehr gut zur Diffusion von Sauerstoffspezies geeignet sein. Die Tunnel führen direkt zu Sauerstofffleerstellen, die möglicherweise unter gleichzeitiger Oxidation von  $\text{Ag}^{\text{I}}$  (linear) zu  $\text{Ag}^{\text{III}}$ -Ionen (quadratisch-planar koordiniert) besetzt werden könnten. Auch könnte die Struktur leicht den Verlust eines Sauerstoffatoms (O2) verkraften, wenn dabei zugleich ein  $\text{Cu}^{\text{II}}$ - (quadratisch-planar) zu einem  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ion (linear koordiniert) reduziert würde. Diese reichhaltige Redoxchemie im kristallinen Zustand sollte eine sehr interessante elektroak-

tive Phase bedingen. Tatsächlich wird dies durch erste Cyclovoltammogramme bestätigt.

Die effiziente Niedertemperatursynthese von  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  weckt die Hoffnung, daß auf ähnliche Weise viele andere Silber-haltige, zunehmend komplexere Cuprate hergestellt werden könnten. In Kombination mit der elektrochemischen Einstellung der Oxidationsstufen ist diese Niedertemperatursynthese und -kristallisation bei der Suche nach Silber-haltigen Supraleitern eine ernstzunehmende Alternative zu Hochtemperatur-Hochdruck-Synthesen.

### Experimentelles

$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ :  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.77 g, 3.2 mmol, Merck, p.a., 99.5%) und  $\text{AgNO}_3$  (0.52 g, 3.1 mmol, Panreac, p.a., 99.98%) wurden in entionisiertem Wasser (2 mL) gelöst. Anschließend wurden 4 mL 3 M Natronlauge unter Rühren zugegeben. Der entstehende sehr dunkelgrüne Niederschlag wurde durch Filtrieren unter Vakuum isoliert und mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral war. Diese feste Vorstufe unbekannter Struktur wurde an Luft 24 h auf 90°C erwärmt, wobei sich quantitativ das schwarze Oxid bildete.

Röntgenpulverdiffraktometrie:  $10 < 2\theta < 90^\circ$ , Schrittweite  $0.02^\circ$ ,  $\text{Cu}_\text{K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Aus der Verfeinerung erhaltenen Profilparameter: Skalierungsfaktor 1.155(7)  $\times 10^{-5}$ , Nullpunkt  $-0.185(2)$ ,  $U = 0.87(4)$ ,  $V = -0.20(3)$ ,  $W = 0.037(5)$ ,  $\eta = 0.64(1)$  (Parameter der Pseudo-Voigt-Funktion zur Anpassung der Signalform). Kristallstrukturanalyse: tetragonal,  $a = 5.8857(3)$ ,  $c = 10.6868(7) \text{ \AA}$ , Raumgruppe  $I4_1/AMD$ , Ursprungswahl Nr. 2,  $Z = 4$ ; Atomlagen (Wyckoff-Lage; fraktionale Koordinaten;  $B_{\text{iso}}$ ; Besetzung): Ag (8c; 0,0,0; 3.01(7); 2), Cu (8d; 0,0,0,5; 2.7(1); 2), O1 (8e; 0,0,25,0,144(1); 2.2(6); 2), O2 (4b; 0,0,25,0,375; 1.0(8); 1).  $R = 0.0391$ ,  $R_{\text{wp}} = 0.0561$ ,  $R_{\text{erwartet}} = 0.0267$ ,  $\chi^2 = 4.41$ .

Eingegangen am 5. August 1998 [Z12258]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 524–525

**Stichwörter:** Festkörperstrukturen • Kupfer • Sauerstoff • Silber • Supraleiter

- [1] S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem, M. Marezio, *Nature* **1993**, *362*, 226–228.
- [2] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, H. R. Ott, *Nature* **1993**, *363*, 56–58.
- [3] A. Tokiwa-Yamamoto, K. Isawa, M. Itoh, S. Adachi, H. Yamauchi, *Physica C* **1993**, *216*, 250–256.
- [4] R. J. Cava, *Nature* **1993**, *362*, 204–205.
- [5] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, University Press, Cambridge, **1984**, S. 1373.
- [6] M. A. Alario-Franco, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 229–232.
- [7] a) M. A. Alario-Franco, C. Chaillout, J. J. Capponi, J.-L. Tholence, B. Souletie, *Physica C* **1994**, *222*, 52–56; b) M. A. Alario-Franco, P. Bordet, J.-J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, T. Fournier, M. Marezio, B. Souletie, A. Sulpice, J.-L. Tholence, C. Collieux, R. Argoud, J. L. Baldonedo, M. F. Goriu, M. Perroux, *Physica C* **1994**, *231*, 103–108.
- [8] Wir fanden einige Minerale, die Silberkupferhalogenide oder -sulfide sind, aber keine Oxide.
- [9] B. Standke, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 78–79; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 77–78.
- [10] B. Standke, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **1987**, *67*, 278–284.
- [11] P. Fischer, M. Jansen, *Solid State Ionics* **1990**, *43*, 61–67.
- [12] W. K. Ham, G. F. Holland, A. M. Stacy, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5214–5215.
- [13] T. L. Friedman, A. M. Stacy, *J. Solid State Chem.* **1994**, *109*, 203–204.
- [14] S. W. Keller, V. A. Carlson, D. Sandford, F. Stenzel, A. M. Stacy, G. H. Kwei, M. Alario-Franco, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8070–8076.
- [15] M. O'Keeffe, J.-O. Bovin, *Am. Mineral.* **1978**, *63*, 180–185.

## Ein selbstorganisiertes Calix[4]arendimer, verbunden über H-verknüpfte 2-Ureidopyrimidin-4(1H)-on-Gruppen\*\*

Juan J. González, Pilar Prados und Javier de Mendoza\*

Die Selbstorganisation einfacher Bausteine zu Strukturen mit vorbestimmten Hohlräumen und Netzen, die durch nichtkovalente, komplementäre Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophobe Oberflächen oder Metall-Ligand-Bindungen ermöglicht wird, ist gegenwärtig eines der wichtigsten Ziele der supramolekularen Chemie.<sup>[1, 2]</sup> Eine Reihe von Calixarenderivaten selbstorganisiert sich in unpolaren Lösungsmitteln über Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[3]</sup> Die Dimerisierung von Calix[4]arenen, die Harnstoffreste am oberen Rand tragen, wurde intensiv (und unabhängig voneinander) von Rebek et al. sowie Böhmer et al. untersucht.<sup>[4]</sup> Moleküle von der Größe des Benzols können in die Hohlräume dieser Dimere eingeschlossen werden. Für größere Gäste werden allerdings mehrere molekulare Plattformen benötigt, die über ein robusteres Netz aus Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind. Nur so kann sich ein stabiler Wirt aus mehreren Komponenten und mit einem Hohlraum selbstorganisieren. Kürzlich berichteten Meijer et al. über die Dimerisierung 6-substituierter 2-Ureidopyrimidin-4(1H)-one ( $\text{R}^1 = \text{Alkyl, Aryl}; \text{R}^2 = \text{H}$ ), die sich aus einer festen, linearen DDAA-Anordnung von vier Wasserstoffbrückenbindungen (D = Donor, A = Acceptor;  $K_{\text{ass}} > 10^6 \text{ M}^{-1}$ ) ergibt.<sup>[5]</sup> Wir berichten hier über die Synthese der Calix[4]arendimere **1a** und **1b**, in denen die Calixarene in 1,3-alternierender (1,3-alternate) Konformation vorliegen. Diese Dimere bilden sich aus acht Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ureidopyrimidinongruppen.<sup>[6]</sup>

Die Synthese von **1a** und **1b** war einfach und direkt (Schema 1). Das 1,3-alternate-Calix[4]arendibromid **2**<sup>[6b]</sup> wurde zunächst durch Brom/Lithium-Austausch in die entsprechende Dicarbonsäure **3** überführt. Diese wurde dann in einer Eintopfreaktion durch Curtius-Umlagerung mit Diphenylphosphorylazid (DPPA)<sup>[7]</sup> zum Bisisocyanat umgesetzt, das in situ mit dem passenden 2-Aminopyrimidinon **4** die Ureidopyrimidinonyl-Calix[4]aren-Dimere **1a** und **1b** gab (Gesamtausbeute 78 %, ausgehend von **3**).

Die Dimere **1a** und **1b** sind in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol löslich, aber fast unlöslich in DMSO oder Aceton bei 30°C. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1a** ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigt für die Protonen der Harnstoffreste große Tieffeldverschiebungen ( $\delta = 12.02$  und 11.95), was mit den vier DDAA-Wasserstoffbrücken des Dimers übereinstimmt. Das chelatisierte NH-Proton in Position 1 trat bei  $\delta = 13.37$

[\*] Prof. Dr. J. de Mendoza, Dr. J. J. González, Prof. Dr. P. Prados  
Departamento de Química Orgánica  
Universidad Autónoma de Madrid  
Cantoblanco, E-28049, Madrid (Spanien)  
Fax: (+34) 1-397-3966  
E-mail: javier.demendoza@uam.es

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom CICYT (Projekt PB93-0283) unterstützt.  
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.