

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 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° , $\text{Cu}_\text{K}\alpha$ -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_iso ; Besetzung): Ag ($8c$; 0,0,0; 3.01(7); 2), Cu ($8d$; 0,0,0,5; 2.7(1); 2), $\text{O}1$ ($8e$; 0,0,25,0,144(1); 2.2(6); 2), $\text{O}2$ ($4b$; 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. Bordett, J.-J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, T. Fournier, M. Marezio, B. Souletie, A. Sulpice, J.-L. Tholence, C. Colliex, R. Argoud, J. L. Baldonedo, M. F. Gorius, 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*

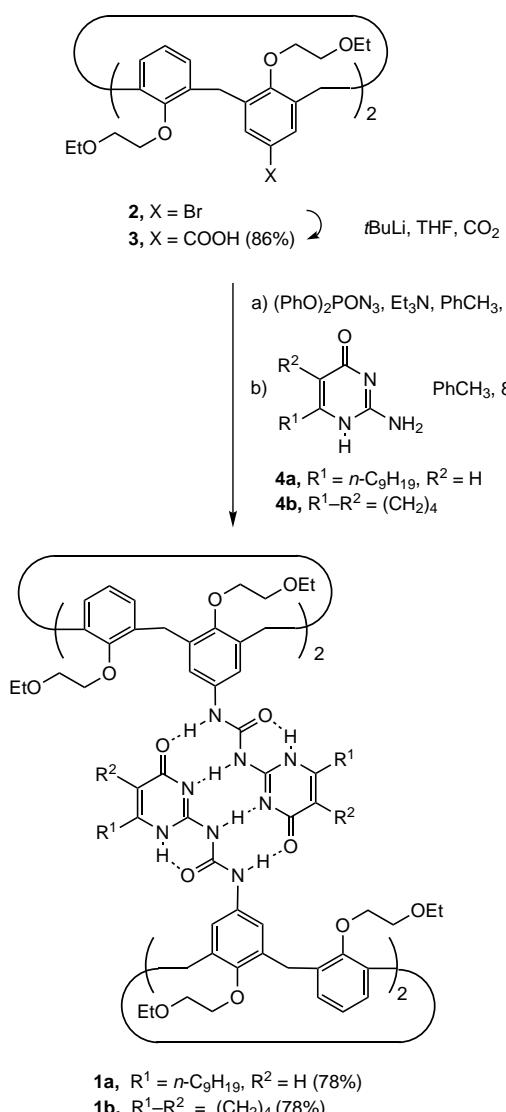
Die Selbstorganisation einfacher Bausteine zu Strukturen mit vorbestimmten Hohlräumen und Netzen, die durch nichtkovalente, komplementäre Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophobe Oberflächen oder Metall-Ligand-Bindungen ermöglicht wird, ist gegenwärtig eines der wichtigsten Ziele der supramolekularen Chemie.^[1, 2] Eine Reihe von Calixarenderivaten selbstorganisiert sich in unpolaren Lösungsmitteln über Wasserstoffbrückenbindungen.^[3] 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.^[4] 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 ($\text{D} = \text{Donor, A} = \text{Acceptor}; K_{\text{ass}} > 10^6 \text{ M}^{-1}$) ergibt.^[5] 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.^[6]

Die Synthese von **1a** und **1b** war einfach und direkt (Schema 1). Das 1,3-alternate-Calix[4]arendibromid **2**^[6b] wurde zunächst durch Brom/Lithium-Austausch in die entsprechende Dicarbonsäure **3** überführt. Diese wurde dann in einer Eintopfreaktion durch Curtius-Umlagerung mit Diphenylphosphorylazid (DPPA)^[7] 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** (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.

Schema 1. Synthese von **1a** und **1b**.

auf. Nach Verdünnung (bis zu 10^{-4} M) verschob sich keines dieser Signale, was auf eine starke Assoziation ($K_{\text{ass}} > 10^6 \text{ M}^{-1}$) hindeutet. Deutlich zu erkennen waren zwei unabhängige Signale bei $\delta = 6.97$ und 7.80 für die Protonen der substituierten Arenringe – eine Konsequenz der gehinderten Rotation um die Calixaren-Harnstoff-C-N-Bindung. Bei Calix[4]aren-Tetraharnstoff-Dimeren ist ein ähnliches Phänomen beschrieben worden.^[4]

Ähnliche Ergebnisse wurden für **1b** erhalten (Signale bei $\delta = 13.23, 12.10, 11.89, 7.84$ und 7.05). Wenn eine 1:1-Mischung aus **1a** und **1b** in CDCl₃ bei Raumtemperatur aufbewahrt wurde, bildete sich außerdem langsam ein Heterodimer, was sich an einem neuen Signalsatz im ¹H-NMR-Spektrum ($\delta = 11.97, 11.84, 7.76$ und 5.93) erkennen ließ.^[8]

Das Dimer **1a** wurde außerdem in Gemischen aus CDCl₃ und [D₆]DMSO, einem starken Wasserstoffbrückenbindungs-acceptor, untersucht. Im ¹H-NMR-Spektrum ließ sich das Monomer nur bei $\chi_{\text{DMSO}} \geq 0.5$ nachweisen. Die NH-Signale wurden als breite, bei $\delta = 11.3, 9.6$ und 9.1 ($\chi_{\text{DMSO}} = 0.88$) zentrierte Singulets beobachtet. In reinem [D₆]DMSO bei 373 K war ausschließlich das Monomer nachweisbar. Die

scheinbare Assoziationskonstante (Abbildung 1 a) wurde durch Integration bei $\chi_{\text{DMSO}} = 0.64$ ($K_{\text{ass}}^* = 2500 \pm 20 \text{ % M}^{-1}$) und bei $\chi_{\text{DMSO}} = 0.73$ ($K_{\text{ass}}^* = 572 \pm 20 \text{ % M}^{-1}$) bestimmt.^[9] Wir fanden noch eine andere Möglichkeit, die Dimere zu trennen: Wir gaben ein Oxoanion hinzu, das um die Wasserstoffbrückenbindungsdonoren des Harnstoffrestes konkurriert kann. So traten im NMR-Spektrum in Gegenwart eines Trifluormethansulfonat(Triflat)-Salzes Signale eines weniger starren Triflat-Monomerkomplexes auf (Abbildung 1 b).

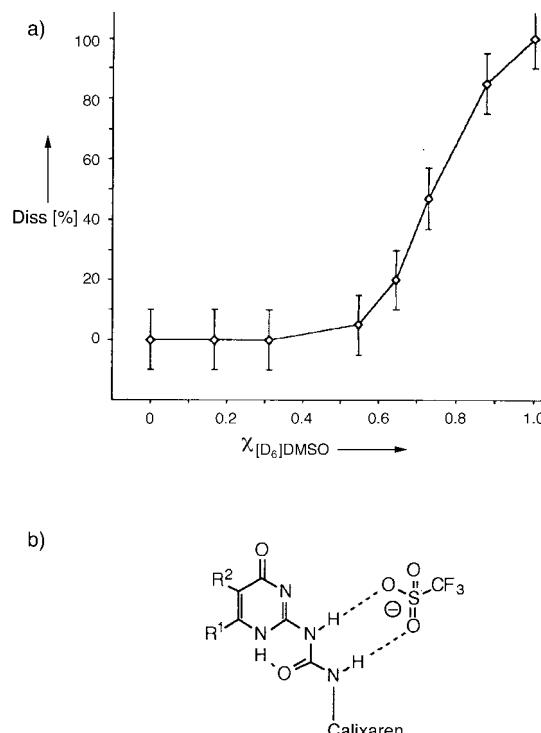
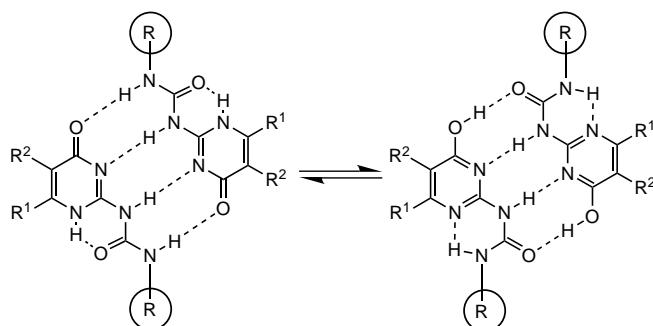


Abbildung 1. a) Auftragung des Ausmaßes der Dissoziation von **1a** gegen die Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches CDCl₃/[D₆]DMSO. Die Verbindungslinie zwischen den Meßpunkten stellt keine mathematische Funktion dar, sondern dient nur zur Orientierung. b) Der Komplex aus **1a** und einem Triflat.

Zusätzliche Hinweise für die Bildung eines Dimers von **1a** ergaben sich durch massenspektrometrische und dampfdruckosmometrische (vapor pressure osmometry, VPO) Messungen. Abgesehen von einem Peak bei m/z 1270 (100 % rel. Intensität), der dem Monomer zugeschrieben werden kann (berechnete Masse: 1269), zeigte das Positiv-Ionen-FAB-MS-Spektrum von **1a** einen Peak bei m/z 2539 (30 %). Durch VPO wurde ein durchschnittliches Molekulargewicht von 2535 ± 120 in Chloroform erhalten (30 °C, Benzil als Standard). Diese Werte stimmen völlig mit dem für die dimere Struktur berechneten ($M_w = 2539$) überein.

Ähnliche Ergebnisse wurden beim Cyclohexan-anellierten Calix[4]arendimer **1b** erhalten. Das Positiv-Ionen-FAB-MS-Spektrum von **1b** zeigt einen Monomerpeak bei m/z 1126 (100 %) und einen weiteren für das Dimer bei m/z 2250 (6 %). Bis jetzt wurde nur von Dimeren von in 5-Position unsubstituierten 2-Ureidopyrimidinonen (R² = H) berichtet.^[5] Unsere Ergebnisse zeigen, daß die Einführung eines Substituenten in dieser Position (wie in **1b**) die Dimerisierung nicht beeinflußt.

2-Ureidopyrimidin-4(1*H*)-one liegen in Lösung als Tautome vor.^[5b] Die Gleichgewichtseinstellungen sind auf die 1*H*-Pyrimidin-4-on- und die Pyrimidin-4-ol-Form der Dimere beschränkt (Schema 2). Das Pyrimidinontautomer, bei dem



Schema 2. 2-Ureidopyrimidin-4(1*H*)-ontautomere.

die an die Harnstoffreste gebundenen endständigen Reste R nahezu perfekt ausgerichtet sind, ist im Falle von R¹ = Alkyl gegenüber dem Pyrimidin-4-ol deutlich bevorzugt.^[5b] Bei den Calix[4]arendimeren **1a** und **1b** konnte auch in FT-IR- (KBr, eine Bande bei 2500 cm⁻¹ fehlt) und ROESY-NMR-Experimenten nur das Pyrimidinontautomer beobachtet werden.^[10] Als zusätzlicher Grund für diese Bevorzugung kann die relative Ausrichtung der endständigen Gruppen R, die an die Harnstoffreste gebunden sind, herangezogen werden (siehe Schema 2, R = Calixaren): Diese Reste weisen im Fall des Pyrimidinontautomers fast ideal in entgegengesetzte Richtungen, im Pyrimidinoltautomer sie sind aber leicht verschoben. Wie man leicht anhand von Kalottenmodellen sehen kann, verursacht dies im starren Calix[4]arengertü wahrscheinlich eine leichte Torsionsspannung.

Allerdings liegt infolge der beiden relativen Orientierungen der flachen H-verbrückten 2-Ureidopyrimidinon-Oberflächen jedes Dimer in Form von zwei *syn-anti*-Isomeren vor. Das ¹H-NMR-Spektren in CDCl₃ deutet auf ein Isomerenverhältnis von ca. 5:1 bei beiden Dimeren hin (Peakflächenintegration), bei Raumtemperatur tauschen die Isomere langsam (NMR-Zeitskala) aus (Abbildung 2). Anhand von Kalottenmodellen lässt sich zeigen, daß die *anti*-Isomere verdreht und mehr gehindert sind als die jeweiligen *syn*-Isomere. Aus diesem Grund ist für die Hauptkomponente dieser Gemische die *syn*-Anordnung wahrscheinlich.

2-Ureido-4-pyrimidinongruppen können also leicht in Calixaren-Plattformen eingeführt werden, wobei die Verbrückung der Positionen 5 und 6 mit einer Cyclohexaneinheit die Dimerisierung nicht stört. Dies eröffnet interessante Perspektiven für das Design von anspruchsvoller, durch Selbstorganisation gebildeten supramolekularen Strukturen.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für die Synthese von **1a** und **1b**: Zu einer Suspension von **3** (270 mg, 0.34 mmol) und Et₃N (110 µL, 0.74 mmol) in Toluol (5 mL) bei 40°C wird DPPA (160 µL, 0.74 mmol) gegeben. Nachdem 1 h bei 40°C und danach 4 h bei 80°C gerührt worden war, wird die Lösung mit einer Suspension von **4** (1.35 mmol) in Toluol (3 mL) versetzt und weitere 16 h bei 80°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird eingeeigt und mit MeOH verrieben, wobei **1** erhalten wird.

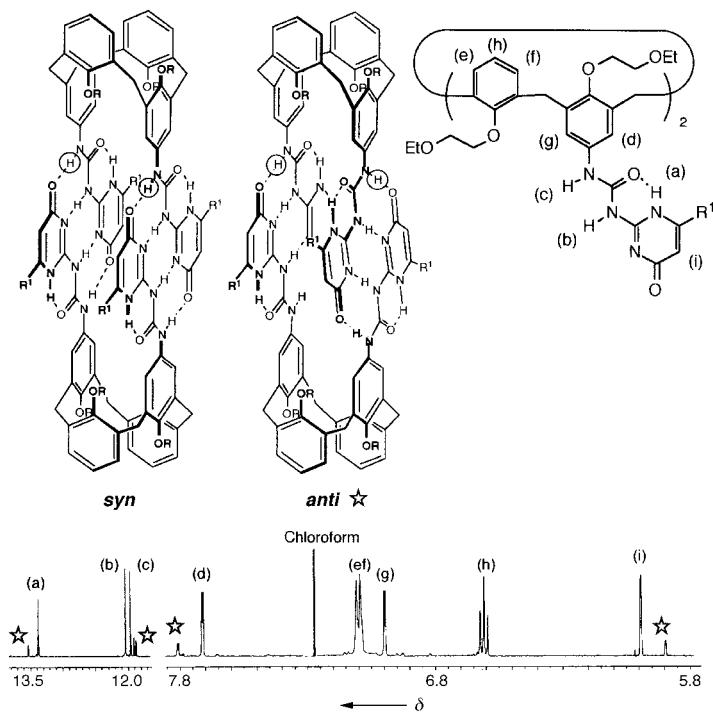


Abbildung 2. ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl₃) von **1a**, das die Signale der beiden *syn-anti*-Isomeren zeigt. R = OCH₂CH₂OEt; R¹ = n-C₉H₁₉.

1a: 78% Ausbeute (5:1-Isomerenmischung); Schmp. 212–214°C; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): Hauptisomer: δ = 13.37 (s, 4H; NH), 12.02 (s, 4H; NH), 11.95 (s, 4H; NH), 7.70 (d, ⁴J(H-H) = 2.4 Hz, 4H; ArH), 7.09 (d, ³J(H-H) = 7.6 Hz, 8H; ArH), 6.98 (d, ⁴J(H-H) = 2.4 Hz, 4H; ArH), 6.59 (t, ³J(H-H) = 7.6 Hz, 4H; ArH), 5.96 (s, 4H; Pyrimidinonyl (Pyrim)), 4.31–4.00 (m, 16H; CH₂), 3.90–3.80 (m, 8H; CH₂), 3.74 (t, ³J(H-H) = 4.5 Hz, 8H; CH₂), 3.69–3.56 (m, 20H; CH₂, ArCH₂Ar), 3.56 (d, ²J(H-H) = 12.7 Hz, 4H; ArCH₂Ar), 3.52 (d, ²J(H-H) = 12.5 Hz, 4H; ArCH₂Ar), 3.41 (d, ²J(H-H) = 12.5 Hz, 4H; ArCH₂Ar), 2.28 (m, 8H; CH₂), 1.60 (m, 8H; CH₂), 1.28 (t, ³J(H-H) = 7.0 Hz, 12H; CH₃), 1.20 (t, ³J(H-H) = 7.0 Hz, 12H; CH₃), 1.24–1.16 (m, 48H; CH₂), 0.87 (t, ³J(H-H) = 6.5 Hz, 12H; CH₃); Nebenisomer (nur zusätzliche Signale): δ = 13.52 (s, 4H; NH), 11.88 (s, 4H; NH), 11.86 (s, 4H; NH), 7.80 (d, ⁴J(H-H) = 2.3 Hz, 4H; ArH), 5.87 (s, 4H; Pyrim); ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, 100°C): δ = 10.70–10.00 (br, s, 4H; NH), 9.40 (s, 2H; NH), 7.18 (s, 4H; ArH), 7.04 (d, ³J(H-H) = 7.5 Hz, 4H; ArH), 6.64 (t, ³J(H-H) = 7.5 Hz, 2H; ArH), 5.73 (s, 2H; Pyrim), 3.80–3.30 (m, 32H; CH₂), 2.42 (t, ³J(H-H) = 7.5 Hz, 4H; CH₂), 1.63 (m, 4H; CH₂), 1.50–1.20 (m, 24H; CH₂), 1.17 (t, ³J(H-H) = 7.0 Hz, 6H; CH₃), 1.09 (t, ³J(H-H) = 7.0 Hz, 6H; CH₃), 0.85 (t, ³J(H-H) = 7.0 Hz, 6H; CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C, Heteronuclear Multiple Quantum Correlation (HMQC)): Hauptisomer: δ = 172.2, 156.0 (CO), 155.1, 154.8, 152.1, 151.2, 133.3, 133.2, 133.1, 131.3 (ArC, Pyrim-C), 129.6, 129.5, 123.5, 122.6, 121.4 (ArCH), 105.2 (Pyrim-CH), 72.3, 72.1, 70.0, 69.7(OCH₂CH₂O), 66.6, 66.1 (OCH₂CH₃), 34.1, 33.5 (ArCH₂Ar), 32.9, 31.8, 29.5, 29.3, 29.2, 29.1, 27.3, 22.6 (CH₂), 15.6, 15.3 (OCH₂CH₃), 14.1 (CH₃); IR (KBr): ν = 3357, 1701, 1654, 1587, 1465, 1245 cm⁻¹; Positiv-Ionen-FAB-MS (2-Nitrophenyl-octylether-Matrix): m/z (%): 2539 (30) [2M+H]⁺, 1270 (100) [M+H]⁺; Elementaranalyse (%): ber. für C₇₂H₁₀₀N₈O₁₂: C 68.11, H 7.94, N 8.83; gef. C 67.77, H 8.28, N, 8.68.

1b: 78% Ausbeute; (3:1-Isomerenmischung): Schmp. 264–266°C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C): Hauptisomer: δ = 13.23 (s, 4H; NH), 12.10 (s, 4H; NH), 11.89 (s, 4H; NH), 7.84 (d, ⁴J(H-H) = 2.3 Hz, 4H; ArH), 7.15–7.05 (m, 8H; ArH), 7.05 (d, ⁴J(H-H) = 2.3 Hz, 4H; ArH), 6.60 (t, ³J(H-H) = 7.0 Hz, 4H; ArH), 4.20–3.40 (m, 64H; CH₂), 2.62–2.30 (m, 16H; CH₂), 1.78 (m, 16H; CH₂), 1.34 (t, ³J(H-H) = 7.0 Hz, 12H; CH₃), 1.19 (t, ³J(H-H) = 7.0 Hz, 12H; CH₃); Nebenisomer (nur zusätzliche Signale): δ = 13.35 (s, 4H; NH), 12.00 (s, 4H; NH), 11.96 (s, 4H; NH); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C): Hauptisomer: δ = 171.8, 156.1 (CO), 155.0, 153.6, 152.0,

143.7, 133.7, 133.0 (mehrere Signale), 131.9 (ArC, Pyrim-C), 129.7, 129.5, 123.1, 122.0, 121.3 (ArCH), 114.9 (Pyrim-CH), 72.2, 71.5, 70.0, 69.6 (OCH₂CH₂O), 66.6, 66.3 (OCH₂CH₃), 34.5, 33.9 (ArCH₂Ar), 26.7, 22.3, 21.7 (CH₂), 15.4, 15.3 (CH₃); Nebenisomer (nur zusätzliche Signale): δ = 154.7, 153.8, 143.3, 132.2 (ArC, Pyrim-C), 129.4, 129.2, 121.8, 121.5 (ArCH), 115.4 (Pyrim-CH), 72.3, 71.8 (OCH₂CH₂O), 66.4 (OCH₂CH₃), 34.1 (ArCH₂Ar), 22.0, 21.5 (CH₂), 15.7 (CH₃); IR (KBr): ν = 3337, 1703, 1653, 1584, 1460, 1245 cm⁻¹; Positiv-Ionen-FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z* (%): 2250 (6) [2M+H]⁺, 1126 (100) [M+H]⁺.

Eingegangen am 7. September 1998 [Z12391]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 525–528

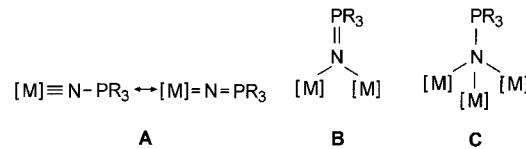
Stichwörter: Calixarene • Selbstorganisation • Supramolekulare Chemie • Wasserstoffbrücken

- [1] Übersichtsartikel: a) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196; b) M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1647–1668; c) J. de Mendoza, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1373–1377.
- [2] Zum Design über Metallkoordinationen siehe: P. J. Stang, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 19–27.
- [3] a) K. Koh, K. Araki, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8255–8258; b) R. H. Vreekamp, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4282–4288; c) A. Arduini, L. Domiano, L. Oglioni, A. Pochini, A. Secchi, R. Ungaro, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7866–7868.
- [4] a) K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 12403–12407; b) B. C. Hamann, K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1425–1427; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1996**, *35*, 1326–1329; c) R. K. Castellano, D. M. Rudkevich, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10002–10003; d) O. Mogck, V. Böhmer, W. Vogt, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 8489–8496; e) O. Mogck, E. F. Paulus, V. Böhmer, I. Thondorf, W. Vogt, *Chem. Commun.* **1996**, 2533–2534; f) O. Mogck, M. Pons, V. Böhmer, W. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5706–5712; g) R. K. Castellano, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3657–3663.
- [5] a) R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsved, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science* **1997**, *278*, 1601–1604; b) F. H. Beijer, R. P. Sijbesma, H. Kooijman, A. L. Spek, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6761–6769.
- [6] Kovalent gebundener 1,3-alternate-Calix[4]arendimere: a) Z. Asfari, S. Wenger, J. Vicens, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1037–1043; b) J. A. Pérez-Adelmar, H. Abraham, C. Sánchez, K. Rissanen, P. Prados, J. de Mendoza, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1088–1090; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1009–1011.
- [7] K. Ninomiya, T. Shioiri, S. Yamada, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2151–2157.
- [8] Es konnten bei der Zugabe von 6-n-Nonyl-2-n-octylureidopyrimidin-4(1H)-on zu **1a** keine Heterodimere beobachtet werden.
- [9] Die scheinbare Assoziationskonstante K_{ass}^* wurde aus den Integralen (I) der Pyrimidinylprotonensignale des Monomers (δ = 5.6) und des Dimers (δ = 5.9) mit $K_{\text{ass}}^* = (1 - \alpha_{\text{diss}})/4c_0\alpha_{\text{diss}}^2$ und $\alpha_{\text{diss}} = I_{\text{monomer}}/(I_{\text{monomer}} + I_{\text{dimer}})$ bestimmt (c_0 = Anfangskonzentration an Dimer). Der K_{ass}^* -Wert, der durch Integration eines Calixarensignals im Monomer (δ = 6.6, t) und im Dimer (δ = 6.5, t) erhalten wurde, lag in der gleichen Größenordnung.
- [10] Die NH-Protonensignale wurden durch dieses Experiment zugeordnet.

[Cu₁₂(NPEt₃)₈]⁴⁺ und [Ag₁₂(NPEt₃)₈]⁴⁺: Cubanstrukturen**

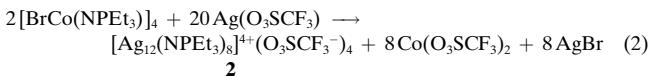
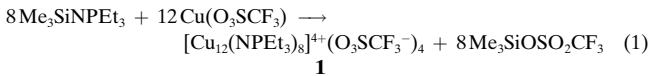
Ulrike Riese, Naim Faza, Werner Massa und Kurt Dehnicke*

Phosphaniminatokomplexe von Übergangsmetallen sind in vielen Varianten bekannt.^[1] Die mit Silanaten OSiR₃⁻ isoelektronischen Phosphaniminatoliganden NPR₃⁻ sind koordinationschemisch sehr anpassungsfähig. Mit elektronenarmen Übergangsmetallen wird bevorzugt der terminale Bindungsmodus **A** realisiert, während zunehmend elektronenreichere Übergangsmetalle den μ -Brückentyp **B** und sogar den μ_3 -Typ **C** bilden. Dieser führt bei zweiwertigen



Übergangsmetallen von Mn, Fe, Co, Ni, Zn und Cd zu tetrameren Komplexen [XM(NPR₃)₄] (X = Halogen, organischer Rest) mit M₄N₄-Heterocubanstruktur. Eine solche Architektur kann sich bei Cu¹, Ag¹ und Au¹ wegen ihrer Tendenz zur sp-Hybridisierung nicht bilden. Tatsächlich führt der Aufbau der Phosphaniminatokomplexe von Au¹, [R₃PN{Au(P'R₃)₃}]²⁺ (R = Ph, NMe₂), zum Koordinationstyp **C** mit linearen N-Au-P'-Achsen.^[2]

Wir fanden nun bei Reaktionen des silylierten Phosphanimins Me₃SiNPEt₃ mit wasserfreiem Kupfer(I)-trifluormethansulfonat(-triflat) [Gl. (1)] und des Heterocubans [BrCo(NPEt₃)₄]^[3] mit Silbertriflat im Überschuss [Gl. (2)] einen



Zugang zu einem neuen Typ von Phosphaniminatkomplexen mit Cubanstruktur. Während Reaktion (2) in Dichlormethan bereits bei 20 °C abläuft, bedarf es für die Synthese von **1** nach Gleichung (1) der Schmelzreaktion der Edukte bei 190 °C. Ein Austausch der Reagenzien Me₃SiNPEt₃ und [BrCo(NPEt₃)₄] in den Reaktionen (1) und (2) führt zu einem drastischen Ausbeuteverlust. **1** und **2** bilden farblose, lichtempfindliche Kristalle, die sich in Dichlormethan und Acetonitril leicht lösen. Den Kristallstrukturanalysen^[4] zufolge bilden die Tetrakationen von **1** mit C_i -Symmetrie und von **2** mit C_{3i} -Symmetrie nahezu perfekte Cubanstrukturen vom Koordinationstyp **C**, in denen die Metallatome die Kanten der Würfelgerüste und die N-Atome der Phosphaniminatoligan-

[*] Prof. Dr. K. Dehnicke, Dr. U. Riese, Dr. N. Faza, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Fax: (+49) 6421-28-8917

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.