

Ligandstruktur und Komplexierung, XLIV¹⁾**Synthese und Selektivität neuartiger vierarmiger nichtcyclischer Neutralliganden**

Fritz Vögtle*, Walter M. Müller, Egon Buhleier und Winfried Wehner

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

Eingegangen am 29. Mai 1978

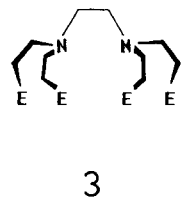
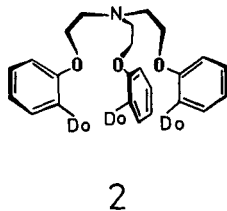
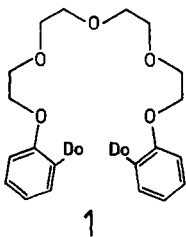
Neue nichtcyclische Neutralligandensysteme **4–6** und **8–11** vom Tetrapodentyp **3** mit verschiedenen Endgruppen wurden synthetisiert. Die Kation-Selektivität hängt von der Endgruppenstruktur ab. Die potentiometrisch bestimmten Komplexstabilitätskonstanten liegen i. a. zwischen denjenigen der Tripoden- (**2**) und Dipoden-Liganden (**1**). Zahlreiche kristalline Komplexe der vierarmigen Komplexbildner sowie einiger zum Vergleich synthetisierter neuer Dipodanden (**14–16**) mit Alkali- und Erdalkalimetallsalzen wurden erhalten.

Ligand Structure and Complexation, XLIV¹⁾**Synthesis and Selectivity of New Four-Armed Noncyclic Neutral Ligands**

New, noncyclic neutral ligand systems **4–6** and **8–11** of the tetrapode type **3**, equipped with various end groups, were synthesized. The cation selectivity depends on the structure of the end groups. The potentiometrically determined values of the complex stability constants as a rule lie between those of the analogous tripode (**2**) and dipode ligands (**1**). Numerous complexes between the four-armed complexing agents and several dipodands (**14–16**) and alkali and alkaline earth metal salts are reported.

1. Einleitung

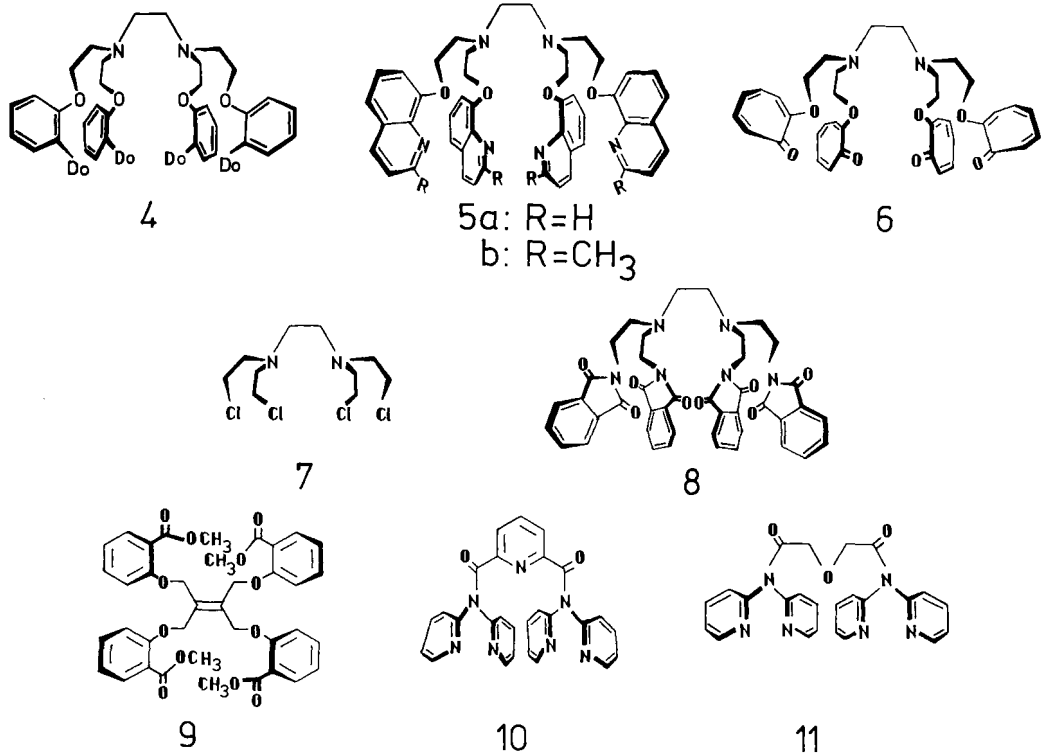
Die Erhöhung der Komplexstabilitätskonstanten und Verschiebung der Selektivitäten gegenüber Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen beim Übergang von „nichtcyclischen Kronenethern“ des Typs **1**^{2–4)} zu dreiarmligen „nichtcyclischen Cryptanden“ des Typs **2**⁵⁾ veranlaßte uns, unter Beibehaltung des Endgruppenkonzepts^{2–4)} die vierarmigen nichtcyclischen Neutralligandensysteme der allgemeinen Struktur **3** zu synthetisieren, um weitere Erkenntnisse über die Abhängigkeit der Komplexierung von der Ligandstruktur zu erhalten.



2. Synthesen

Die Tetrapodanden ⁶⁾ 4–6 werden durch nucleophile Substitution des Tetrachlorids 7 mit entsprechend substituierten Phenolen sowie 8-Hydroxychinolinen bzw. Tropolon (jeweils als Alkalisalze) in Ethanol dargestellt.

Das Amin 4e (s. Tab. 1) ist aus der Nitroverbindung 4d durch Reduktion (mit Raney-Nickel) leicht zugänglich und mit Acetanhydrid in das Tetraacetylderivat 4f überführbar. Das Tetraphthalimid 8 ist aus 7 mit Phthalimid-kalium erhältlich. Eine vom Ethylen-diamin abweichende Ankergruppe mit der Möglichkeit zur Ausbildung von vier Armen liegt im Tetrakis(brommethyl)ethen als Ausgangssubstanz vor, dessen Umsetzung mit Salicylsäure-methylester in alkalischer Lösung das neue vierarmige Ligandensystem 9 liefert. In Tab. 1 sind ferner die von 2,6-Pyridindicarbonsäure und von Oxydiessigsäure abgeleiteten Tetrapodensysteme 10, 11 aufgenommen, die durch Umsetzung der Di-carbonsäuredichloride mit 2,2'-Iminodipyridin zugänglich sind.



3. Komplexbildung und Kation-Selektivität

Die neuen Tetrapoden-Liganden ergeben mit Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallsalzen kristalline stöchiometrische Komplexe, die in Tab. 1 mit griechischen Buchstaben von den freien Liganden unterschieden sind.

Tab. 1. Tetrapoden-Liganden 4–6, neue Di- und Tripoden-Vergleichsverbindungen und ihre kristallinen Komplexe

Ligand (L) Nr.	Endgruppe (E)	endständige Donorgruppe (Do)	Salz (S)- Komplex mit	Stöchio- metrie L:S:H ₂ O	Schmp. [°C]
4c	2-Methoxyphenoxy	OCH ₃			78–83
4d	2-Nitrophenoxy	NO ₂			99–101
4d α			ZnCl ₂	1:1:1	198–200
4e	2-Aminophenoxy	NH ₂			78–79
4f	2-(Diacetylamino)- phenoxy	NAc ₂			168–170
5a	8-Chinolyloxy				–
5a α			KSCN	1:1:1	94–96
5a β			RbI	1:1:½	79–81
5b	2-Methyl-8-chinolyloxy				–
5b α			KSCN	1:1	170–173
5b β			RbI	1:1	172–175
6	7-Oxo-1,3,5-cyclohepta- trien-1-yloxy				–
6 α			RbI	1:1:3	169–172
6 β			BaI ₂	1:1	227–231
8	Phthalimido				197,5–198,5
8 α			FeCl ₃	1:1:3	170–175
9	2-(Methoxycarbonyl)- phenoxy	CO ₂ CH ₃			122–123
10	Di-2-pyridylamino				273–274
11	Di-2-pyridylamino				149–150
11 α			Th(NO ₃) ₄ · 5H ₂ O		159–162
14a	8-Chinolyloxy				–
14a α			LiCl	1:1:1	175–176
14b	2-Methyl-8-chinolyloxy				–
14b α			KSCN	1:1	133–135
14b β			RbI	1:1	158–161
14b γ			BaI ₂	1:1	271–276
15	7-Oxo -1,3,5-cyclohepta- trien-1-yloxy				–
15 α			KSCN	1:1	150–155
16c	2-Methoxyphenoxy	OCH ₃			55–55,5

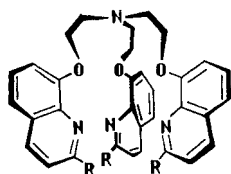
In Tab. 2 sind die durch potentiometrische Titration bestimmten Komplexkonstanten zusammengestellt^{7,8)}. Zum Vergleich sind auch die Werte für die mit entsprechenden Endgruppen versehenen Tripoden-Liganden **2c**, **12**, **13** und der bisher nicht beschriebenen Dipodanden **14b**, **15** und **16** mit aufgeführt.

Für die Chinolin/Chinaldin-Tetrapodanden **5a**, **b** findet man etwas geringere Komplexstabilitäten verglichen mit den analogen Tripoden-Liganden **12a**, **b**. Die analogen Dipodanden **14a**, **b** zeigen jedoch noch deutlich geringere Komplexkonstanten; für die gemessenen Ionen ist $\log K_s$ unter den angewandten Meßbedingungen < 2 .

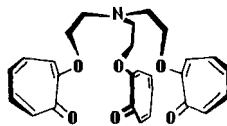
Tab. 2. Aciditäts- und Stabilitätskonstanten ($\log K_s$) ausgewählter Tetrapoden-Liganden⁷⁾ und einiger Vergleichsverbindungen [potentiometrisch, in Methanol/Wasser (88:12); Meßtemperatur 293 K; zugesetztes Salz: Tetraethylammoniumbromid; zehnfacher Überschuß der zu bestimmenden Ionen]

Ligand- topologie	Ligand Nr.	Endgruppe (E)	endständige Donorzentren (Do)	pK	Li [⊕]	Na [⊕]	K [⊕]	Cs [⊕]	$\log K_s$ Mg ^{2⊕}	Ca ^{2⊕}	Sr ^{2⊕}	Ba ^{2⊕}
Tetrapodanden	5a	8-Chinolyloxy		7,33	<2	2,1	2,1	<2	<2	<2	2,1	2,8
	5b	2-Methyl-8-chinolyloxy		7,05	<2	2,0	2,0	<2	2,1	2,0	2,1	2,1
	6	7-Oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-yloxy		7,12	- ^{a)}	2,5	-	-	-	2,7	3,0	3,1
Tripodanden	12a	8-Chinolyloxy		7,02	<2	2,7	2,0	<2	2,1	2,1	2,7	3,2
	12b	2-Methyl-8-chinolyloxy		7,09	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
	13	7-Oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-yloxy		5,92	<2	<2	<2	<2	<2	<2	3,3	3,6
Dipodanden	2c		OCH ₃	6,40	<2	2,2	2,3	<2	<2	<2	2,0	2,1
	14a	8-Chinolyloxy		7,78	-	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
	14b	2-Methyl-8-chinolyloxy		7,54	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
	15	7-Oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-yloxy		6,97	<2	2,0	<2	<2	<2	2,1	2,5	2,6
	16c		OCH ₃	7,20	<2	<2	<2	<2	<2	<2	2,0	<2
	16d		NO ₂	6,84	<2	2,0	2,0	<2	2,2	2,1	2,0	2,0

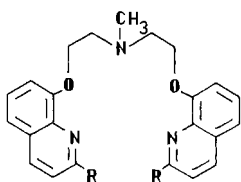
^{a)} Diese Messungen wurden wegen Substanzmangels nicht durchgeführt.



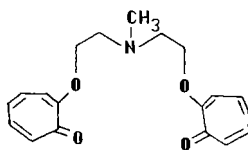
12a: R=H
b: R=CH₃



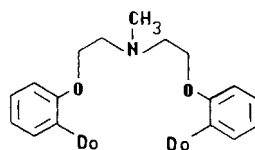
13



14a: R=H
b: R=CH₃



15



16

Der Tetrakis-tropolonether **6** weist wie in der Tripodenreihe die höchsten Komplexkonstanten gegenüber passenden großvolumigen und doppelt geladenen Ionen innerhalb der Tetrapodenreihe auf, jedoch ist auch hier das analoge Tripodensystem **13** überlegen.

Während der Dipodand **14a** mit Chinolin-Endgruppen für alle untersuchten Ionen ein deutlich schwächerer Komplexligand als die entsprechenden Tri- und Tetrapodenmoleküle (**12a** und **5a**) ist, liegt der Dipode **15** mit Tropolonyl-Endgruppen hinsichtlich der log K_s -Werte für einige Erdalkalimetall-Ionen deutlich oberhalb 2.

Das Phthalimid-System als Endgruppe in dem Tetrapodanden **8** führt zur Schwerlöslichkeit der Verbindungen; Komplexkonstantenbestimmungen sind dadurch erschwert.

Es zeigt sich insgesamt, daß die Ligandtopologie, d. h. die Anzahl der Arme sowie die Art der Mittelstücke (hier 1,2-Ethandiamin etc.) und Endgruppen auch in nichtcyclischen Systemen zu Verschiebungen von Komplexkonstanten bzw. Kationselektivitäten führen kann³⁻⁵.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Dipoden-Liganden 14–16: Zu 30 mmol der jeweiligen phenolischen Komponente in 40 ml siedendem Ethanol werden 1.68 g (30.0 mmol) Kaliumhydroxid in 15 ml Ethanol gegeben. Im Verlauf von 1.5 h tropft man 1.93 g (10.0 mmol) *N*-Methylbis(2-chlorethyl)ammoniumchlorid¹⁰ in 20 ml Ethanol zur gerührten, siedenden Reaktionsmischung. Nach 3 h Sieden destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt den Rückstand mit 180 ml Chloroform auf und schüttelt die Chloroformphase 3mal mit je 60 ml 20proz. Natriumhydroxidlösung, anschließend 2mal mit je 60 ml Wasser. Die organische Phase trocknet man über Na₂SO₄, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab und chromatographiert den Rückstand an basischem Al₂O₃ (Woelm, Akt.-Stufe II) mit Chloroform oder Chloroform/3–5%

Ethanol als Eluent. Feste Produkte werden aus Ethanol umkristallisiert. Physikalische Daten, Ausbeuten und Bezeichnungen der Liganden siehe Tabellen 1–4.

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Tetrapoden-Liganden 4–6: 100 mmol der jeweiligen phenolischen Komponente in 120 ml siedendem Ethanol werden unter Rühren mit 5.60 g (100 mmol) Kaliumhydroxid in 30 ml Ethanol versetzt. Im Verlauf von 20 min tropft man 3.83 g (10.0 mmol) *N,N,N',N'*-Tetrakis(2-chlorethyl)ethylendiamin-dihydrochlorid¹¹⁾ in 40 ml Ethanol zu und kocht unter Rühren weitere 5 h. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, die Lösung des Rückstands in 250 ml Chloroform 3mal mit je 50 ml halbkonz. Natriumhydroxidlösung extrahiert, anschließend 2 mal mit je 50 ml Wasser. Die organische Phase trocknet man über Na₂SO₄. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhält man ölige Produkte, die durch Chromatographie an basischem Al₂O₃ (Woelm, Akt.-Stufe II) mit Chloroform oder Chloroform/3–5% Ethanol als Eluent gereinigt werden. Physikalische Daten, Ausbeuten und Bezeichnungen der Liganden siehe Tabellen 1–4.

Tab. 3. Ausbeuten und Daten der neuen Liganden und ihrer kristallinen Komplexe

Ligand Nr.	% Ausb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
			C	H	N
4c	12	C ₃₈ H ₄₈ N ₂ O ₈ · 1 H ₂ O (678.8)	Ber. 67.23	7.43	4.13
			Gef. 67.68	7.59	4.53
4d	34	C ₃₄ H ₃₆ N ₆ O ₁₂ (720.7)	Ber. 56.66	5.03	11.66
			Gef. 56.64	4.90	11.80
4dα	66	C ₃₄ H ₃₆ Cl ₂ N ₆ O ₁₂ Zn · 1 H ₂ O (875.0)	Ber. 46.67	4.38	9.61
			Gef. 46.29	4.06	9.33
4e	65	C ₃₄ H ₄₄ N ₆ O ₄ (600.7)	Ber. 67.97	7.38	13.99
			Gef. 67.91	7.36	13.85
4f	76	C ₅₀ H ₆₀ N ₆ O ₁₂ (937.0)	Ber. 64.09	6.45	8.97
			Gef. 64.00	6.32	9.18
5a	20	C ₄₆ H ₄₄ N ₆ O ₄ (744.9)	a)		
5aα	43	C ₄₇ H ₄₄ KN ₇ O ₄ S · 1 H ₂ O (860.1)	Ber. 65.63	5.39	11.40
			Gef. 65.27	5.21	11.11
5aβ	41	C ₄₆ H ₄₄ IN ₆ O ₄ Rb · ½ H ₂ O (966.2)	Ber. 57.18	4.70	8.70
			Gef. 57.14	4.53	8.65
5b	17	C ₅₀ H ₅₂ N ₆ O ₄ (801.0)	a)		
5bα	24	C ₅₁ H ₅₂ KN ₇ O ₄ S (898.2)	Ber. 68.20	5.84	10.92
			Gef. 67.93	5.51	10.95
5bβ	28	C ₅₀ H ₅₂ IN ₆ O ₄ Rb (1013.4)	Ber. 59.26	5.17	8.29
			Gef. 59.30	5.19	8.20
6	23	C ₃₈ H ₄₀ N ₂ O ₈ (652.7)	a)		
6α	72	C ₃₈ H ₄₀ IN ₂ O ₈ Rb · 3 H ₂ O (919.2)	Ber. 49.65	5.05	3.05
			Gef. 49.54	4.94	2.88
6β	81	C ₃₈ H ₄₀ BaI ₂ N ₂ O ₈ (1043.8)	Ber. 43.72	3.86	2.68
			Gef. 43.64	3.87	2.68
8	24	C ₄₂ H ₃₆ N ₆ O ₈ (752.8)	Ber. 67.01	4.82	11.17
			Gef. 66.89	4.77	11.07
8α	38	C ₄₂ H ₃₆ Cl ₃ FeN ₆ O ₈ · 3 H ₂ O (969.0)	Ber. 52.05	4.37	8.67
			Gef. 52.00	4.13	8.70
9	83	C ₃₈ H ₃₆ O ₁₂ (684.7)	Ber. 66.66	5.30	
			Gef. 66.87	5.40	

Tab. 3 (Fortsetzung)

Ligand Nr.	% Ausb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
			C	H	N
10	86	C ₂₇ H ₁₉ N ₇ O ₂ (473.5)	Ber. 68.49 Gef. 68.42	4.05 4.26	20.71 20.44
11	70	C ₂₄ H ₂₀ N ₆ O ₃ (440.5)	Ber. 65.44 Gef. 65.65	4.58 4.54	19.08 19.33
11 α	86	C ₂₄ H ₂₀ N ₁₀ O ₁₅ Th (920.5)	Ber. 31.31 Gef. 31.58	2.19 2.54	15.22 15.58
14a	78	C ₂₃ H ₂₃ N ₃ O ₂ (373.4)	a)		
14a α	63	C ₂₃ H ₂₃ ClLiN ₃ O ₂ · 1 H ₂ O (433.9)	Ber. 63.67 Gef. 63.92	5.81 5.81	9.69 9.80
14b	75	C ₂₅ H ₂₇ N ₃ O ₂ (401.5)	a)		
14b α	67	C ₂₆ H ₂₇ KN ₄ O ₂ S (498.7)	Ber. 62.62 Gef. 62.45	5.46 5.34	11.24 11.25
14b β	59	C ₂₅ H ₂₇ IN ₃ O ₂ Rb (613.9)	Ber. 48.91 Gef. 48.65	4.43 4.62	6.85 6.73
14b γ	62	C ₂₅ H ₂₇ BaI ₂ N ₃ O ₂ (792.6)	Ber. 37.88 Gef. 37.75	3.44 3.70	5.30 5.06
15	41	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄ (327.4)	a)		
15 α	82	C ₂₀ H ₂₁ KN ₂ O ₄ S (424.6)	Ber. 56.58 Gef. 56.39	4.99 5.23	6.60 6.35
16c	84	C ₁₉ H ₂₅ NO ₄ (331.4)	Ber. 68.86 Gef. 69.00	7.60 7.64	4.23 4.24

a) Diese Liganden wurden in Form ihrer kristallinen Komplexe charakterisiert. Hochoaufgelöste Massenspektren zeigten wegen nicht hinreichender Stabilität keinen M⁺-Peak.

Tab. 4. Bezeichnungen der Liganden

Nr.	Name
4c	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis[2-(2-methoxyphenoxy)ethyl]ethylendiamin
4d	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis[2-(2-nitrophenoxy)ethyl]ethylendiamin
4e	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis[2-(2-aminophenoxy)ethyl]ethylendiamin
4f	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis[2-[2-(diacetylamino)phenoxy]ethyl]ethylendiamin
5a	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis[2-(8-chinolyloxy)ethyl]ethylendiamin
5b	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis[2-(2-methyl-8-chinolyloxy)ethyl]ethylendiamin
6	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis[2-(7-oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-yloxy)ethyl]ethylendiamin
8	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis(2-phthalimidoethyl)ethylendiamin
9	Tetrakis[2-(methoxycarbonyl)phenoxyethyl]ethen
10	<i>N,N,N',N'</i> -Tetra-2-pyridyl-2,6-pyridindicarboxamid
11	<i>N,N,N',N'</i> -Tetra-2-pyridyl-2,2'-oxybis(acetamid)
14a	Bis[2-(8-chinolyloxy)ethyl]methylamin
14b	Bis[2-(2-methyl-8-chinolyloxy)ethyl]methylamin
15	Bis[2-(7-oxo-1,3,5-cycloheptatrien-1-yloxy)ethyl]methylamin
16c	Bis[2-(2-methoxyphenoxy)ethyl]methylamin

N,N,N',N'-Tetrakis[2-(2-aminophenoxy)ethyl]ethylendiamin (**4e**): 500 mg (0.7 mmol) **4d** in 100 ml Methanol/Essigester (1:1) werden 3 h mit Raney-Nickel bei Raumtemp. unter 1.5 at H₂ geschüttelt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man ein festes Produkt, das aus Ethanol umkristallisiert wird (s. Tab. 1 und 3).

N,N,N',N'-Tetrakis{2-[2-(diacetylamino)phenoxy]ethyl}ethylendiamin (**4f**): 60 mg (0.1 mmol) **4e** werden in 50 ml Acetanhydrid 5 h unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird mit 50 ml Wasser verdünnt, mit Natriumhydroxid alkalisch gestellt und 6 mal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die organische Phase trocknet man über Na₂SO₄, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisiert den Rückstand aus 70proz. Ethanol um (siehe Tab. 1 und 3).

Tetrapodand 8: 1.92 g (5 mmol) **7** und 5.55 g (30 mmol) Phthalimid-kalium werden in 80 ml Dimethylformamid 8 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches gießt man in Eiswasser, filtriert und wäscht den Rückstand mehrmals mit Wasser. Der feste Rückstand wird mehrmals mit Ethanol ausgekocht und aus Dimethylformamid umkristallisiert (siehe Tab. 1, 3 und 4).

Tetrapodand 9: 3.81 g (20.0 mmol) Salicylsäure-methylester-Kaliumsalz werden in 60 ml Dimethylformamid unter Rühren bei 100°C tropfenweise im Verlauf von 30 min mit einer Lösung von 2.00 g (5 mmol) Tetrakis(brommethyl)ethen¹²⁾ in 15 ml Dimethylformamid versetzt. Das Reaktionsgemisch gießt man nach weiteren 3 h Reaktionszeit auf Eiswasser, filtriert, wäscht den Rückstand mit Wasser und kristallisiert das Produkt nach dem Trocknen aus Toluol um (siehe Tab. 1, 3 und 4).

Darstellung der Diamide 10 und 11: Zu 1.71 g (10.0 mmol) 2,2'-Iminodipyridin in 100 ml absol. Diethylether fügt man bei Raumtemp. langsam 2.5 mmol 2,6-Pyridindicarbonyldichlorid bzw. Diglycolsäuredichlorid in 40 ml absol. Diethylether. Nach 1stdg. Rückflußsieden destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. ab und wäscht den Rückstand mit Wasser. Nach Filtrieren erhält man ein festes Rohprodukt, das aus Dimethylformamid bzw. Ethanol umkristallisiert wird (siehe Tab. 1, 3 und 4).

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Komplexe: 0.1 mmol Ligand, gelöst in 10–15 ml heißem Essigester, gibt man zu einer Lösung von 0.1 mmol des entsprechenden Salzes in 0.5 bis 1.5 ml Methanol und kocht 1 h unter Rückfluß. Die Komplexe kristallisieren meist beim anschließenden Stehenlassen bei Raumtemp., u. U. erst nach Tagen oder Wochen; sie können aus Methanol/Essigester umkristallisiert werden. Physikalische Daten und Ausbeuten siehe Tab. 1 und 3.

Die Darstellung der *Schwermetallkomplexe* erfolgte durch Umsetzung von Ligand und Salz in siedendem Ethanol. Nach ca. 20 min kristallisiert der Komplex i. a. aus (siehe Tab. 1 und 3).

Literatur

¹⁾ XLIII. Mitteil.: K. Frensch und F. Vögtle, J. Org. Chem. **44** (1979), im Druck.

²⁾ H. Sieger und F. Vögtle, Angew. Chem. **89**, 410 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 396 (1977).

³⁾ Vgl. U. Heimann und F. Vögtle, Angew. Chem. **90**, 211 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 197 (1978).

⁴⁾ Vgl. H. Sieger und F. Vögtle, Angew. Chem. **90**, 212 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 198 (1978).

⁵⁾ F. Vögtle, W. M. Müller, W. Wehner und E. Buhleier, Angew. Chem. **89**, 564 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 548 (1977).

⁶⁾ Zur Bezeichnung „Podanden“ vgl. F. Vögtle und E. Weber, Kontakte (Merck) **1/77**, 11.

- ⁷⁾ Die Neutralisationskurven der Liganden **5a**, **b** und **6** zeigen unter den angewandten Bedingungen Monoprotonierung. Die Komplexstabilitätskonstanten wurden daher vereinfachend unter Verwendung eines pK -Wertes bestimmt (Methode nach *Schwarzenbach*⁸⁾). Inwieweit diese Methode anderen vorzuziehen ist, soll Gegenstand zukünftiger Untersuchungen (besonders kinetischer⁹⁾) an ähnlichen Multidonor-Systemen sein. In diesem Zusammenhang soll auch geklärt werden, ob die Tetrapoden-Liganden im einen oder anderen Fall (Kation) als zweifache Dipoden (1:2-Stöchiometrie) fungieren können.
- ⁸⁾ *G. Schwarzenbach*, *Helv. Chim. Acta* **33**, 947 (1950).
- ⁹⁾ Vgl. *B. Tümmler, G. Maass, E. Weber und F. Vögtle*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4683 (1977).
- ¹⁰⁾ *V. Prelog und U. Stepan*, *Collect. Trav. Chim. Tchécoslov.* **7**, 93 (1935) [*Chem. Zentralbl.* **1935/II**, 2817].
- ¹¹⁾ *A. F. Childs, L. J. Goldsworthy, G. F. Harding, F. E. King, A. W. Nineham, W. L. Norris, S. G. P. Plant, B. Selton und A. L. L. Tompsett*, *J. Chem. Soc.* **1948**, 2174.
- ¹²⁾ *C. C. Cope und F. Kagan*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5499 (1958).

[207/78]