

## Notizen

### Neutrale Ionophore mit Selektivität für $\text{Na}^{\oplus}$

Fritz Vögtle\*<sup>a</sup>, Thomas Kleiner<sup>a</sup>, Reinhard Leppkes<sup>a</sup>,  
Markus Werner Läubli<sup>b</sup>, Daniel Ammann<sup>b</sup> und Wilhelm Simon<sup>b</sup>

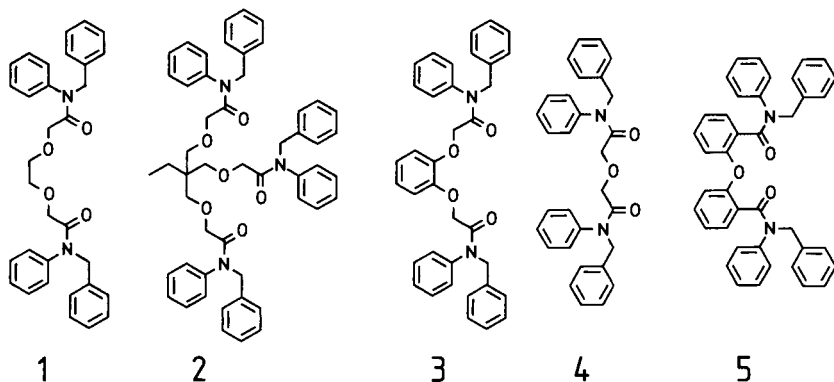
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn<sup>a</sup>,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1, BRD, und  
Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich<sup>b</sup>,  
Universitätstr. 16, CH-8092 Zürich, Schweiz

Eingegangen am 4. Oktober 1982

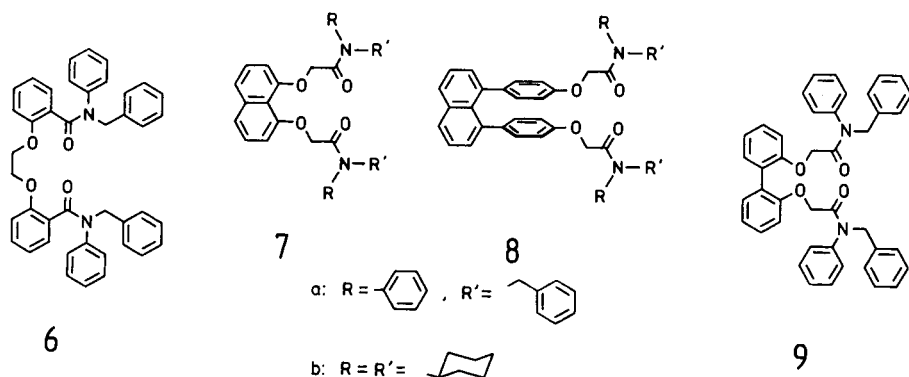
#### Neutral Ionophores with Selectivity for $\text{Na}^{\oplus}$

New non-macrocyclic, electrically neutral ionophores **5–9** are described. In membranes they induce selectivities of  $\text{Na}^{\oplus}$  over  $\text{K}^{\oplus}$  by a factor of up to 20.

Die Neutralliganden mit den Ether-Amid-Grundgerüsten **1–4** sind Ionophore hoher Kationen-selektivität<sup>1–4</sup>). So induziert das zu **2** isologe *N*-Methylheptanamid in gewissen Membranen Selektivitäten von  $\text{Na}^{\oplus}$  gegenüber  $\text{K}^{\oplus}$  bis zu 250<sup>2)</sup>. Mit makrocyclischen Systemen sind diese Werte nur knapp erreicht worden<sup>5)</sup>. Durch eine Erweiterung des Ionophorgrundgerüstes und den Einsatz des Konzeptes der Donor-Stereologie<sup>6)</sup> gelangten wir zu den neuen Liganden **5–9**.



Die mit diesen Verbindungen an Polyvinylchlorid-Membranen und Weichmachern mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten hervorgerufenen Alkali- und Erdalkali-Ionen-Selektivitäten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Dort sind auch Werte für die früher beschriebenen Verbindungen **1**<sup>3)</sup>, **2**<sup>4)</sup>, **3**<sup>2)</sup> und die zu einem bekannten Ionophor<sup>1)</sup> isologe, im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellte Verbindung **4** aufgenommen worden. Die  $K_{\text{NaM}}^{\text{Pot}}$ -Werte, die nach Lit.<sup>7)</sup> an 0.1 M wäßrigen Lösungen der Metallchloride bei 20 °C ermittelt werden, stehen für die Bevorzugung des Ions  $\text{M}^{\text{n}\oplus}$  gegenüber  $\text{Na}^{\oplus}$  durch die Membran. Durch die Erweiterung des Ligandengerüstes (**5** relativ

Tab. 1. Selektivitätsfaktoren  $\log K_{\text{NaM}}^{\text{Pot}}$  für Membranen mit den Liganden 1–9

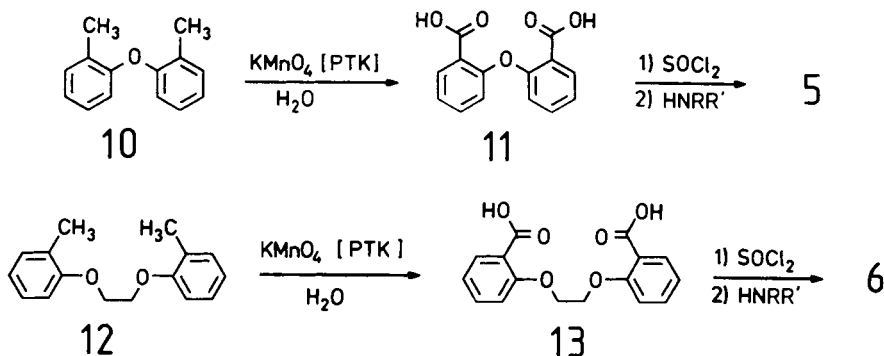
Ion	Membranen (Gew.-%)					
	ligandfrei	1 (1.0)	2 (4.9)	3 (1.0)	4 (1.0)	5 (1.1)
M	DNA (67.0) PVC (33.0)	DNA (65.9) PVC (33.1)	DOA (62.9) PVC (32.2) <sup>9)</sup>	DNA (66.5) PVC (32.5)	DNA (66.6) PVC (32.4)	DNA (67.5) PVC (31.4)
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+2.5	-0.7	-1.1	-0.1	+0.8	+2.9
Li <sup>+</sup>	+0.1	-1.6	+0.3	-1.7	-0.5	+0.1
Na <sup>+</sup>	0	0	0	0	0	0
K <sup>+</sup>	-0.6	-0.5	-0.7	-0.5	-0.4	+0.4
Rb <sup>+</sup>	-0.5	-0.9	-1.1	-1.0	-0.7	+0.4
Cs <sup>+</sup>	-0.3	-1.4	-1.3	-1.5	-1.1	+0.5
Mg <sup>2+</sup>	-0.8	-3.8	-3.1	-3.1	-2.7	-1.0
Ca <sup>2+</sup>	-0.2	-2.5	-1.4	-2.8	-0.5	-0.9
Sr <sup>2+</sup>	-0.5	-1.9	-2.0	-2.5	-0.8	-0.8
Ba <sup>2+</sup>	-0.5	-1.1	-1.9	-2.2	-0.7	-0.8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.3	-0.9	-0.9	-1.0	-0.5	+0.5
M	6 (1.0) DNA (66.0) PVC (33.0)	7a (1.0) DNA (65.7) PVC (33.3)	7b (1.0) DNA (66.6) PVC (32.3)	8a (1.0) DNA (65.9) PVC (33.1)	8b (1.0) DNA (65.5) PVC (33.5)	9 (1.2) DNA (66.1) PVC (32.7)
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+2.6	+0.8	-0.3	+2.6	+2.2	+1.7
Li <sup>+</sup>	+0.3	-0.8	+0.6	-0.3	+0.2	-0.6
Na <sup>+</sup>	0	0	0	0	0	0
K <sup>+</sup>	+0.4	-0.7	-1.3	+0.5	+0.1	-0.1
Rb <sup>+</sup>	+0.4	-1.1	-1.8	+0.6	-0.1	-0.1
Cs	+0.5	-1.4	-2.1	+0.5	-0.1	+0.1
Mg <sup>2+</sup>	-1.3	-3.7	-3.7	-1.0	-1.4	-2.0
Ca <sup>2+</sup>	-1.2	-3.2	-2.3	-0.9	-1.3	-2.0
Sr <sup>2+</sup>	-1.1	-2.8	-2.5	-1.1	-1.3	-1.9
Ba <sup>2+</sup>	-1.1	-2.4	-2.3	-1.1	-1.2	-1.9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	+0.5	-1.2	-1.2	+0.5	+0.3	-0.2

DNA: Bis(1-butylpentyl)adipat; DOA: Bis(2-ethylhexyl)adipat; PVC: Polyvinylchlorid.

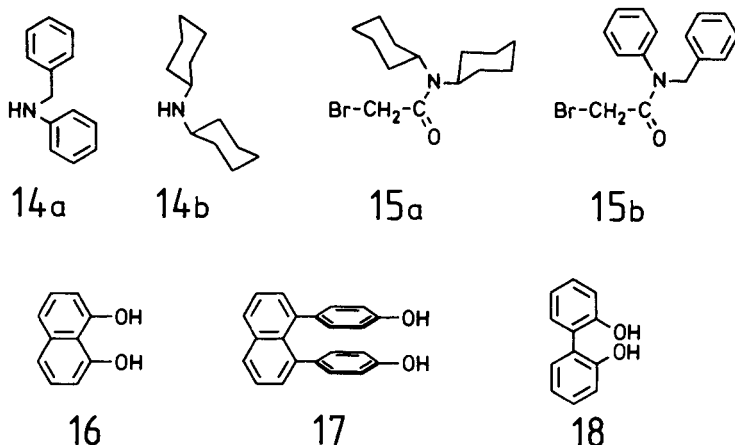
zu 4 und 6 relativ zu 1 sowie 8 und 9) geht die Selektivität relativ zur ligandfreien Membran (Kolonne 2 in Tab. 1) weitgehend verloren. Der Ionophor 9 vermag allerdings in Membranen Erdalkali-Ionen vermehrt zu diskriminieren. Die zu 8 stereologen<sup>6)</sup>, aber konformativ starreren Ver-

bindungen **7** verhalten sich jedoch ähnlich wie **3**. Es handelt sich dabei um Ionophore attraktiver  $\text{Na}^{\oplus}/\text{K}^{\oplus}$ -Selektivitäten, wie sie in etwa von makrocyclischen Verbindungen<sup>5)</sup> erreicht werden. Die Amidsubstituenten üben (vgl. auch Lit.<sup>3)</sup>) einen teilweise voraussagbaren Einfluß auf die Ionenselektivität aus. Für **7** führt ein Übergang von Phenyl-/Benzyl- (**7a**) zu Cyclohexyl-Substituenten (**7b**) zu einer signifikanten Zunahme der Bevorzugung von kleinen Alkali-Ionen ( $\text{Li}^{\oplus}$  relativ zu  $\text{Na}^{\oplus}$  und  $\text{Na}^{\oplus}$  relativ zu  $\text{K}^{\oplus}$ ). Membranen beruhend auf **3** und auf dem zu **2** isologen *N*-Methylheptanamid haben sowohl in der klinischen Analytik als auch in der Elektrophysiologie verbreitet Eingang gefunden<sup>8)</sup>. Der neue Ionophor **7b** stellt eine willkommene Ergänzung dazu dar.

**Synthesen:** Die Darstellung des Liganden **1** ist in Lit.<sup>3)</sup> beschrieben. Die Ionophore **2** und **3** wurden analog zu den isologen Amiden nach Lit.<sup>2,10)</sup> synthetisiert, **4** analog nach Lit.<sup>1)</sup>. Die Synthese von **5** bzw. **6** erfolgte über **10** und **11** bzw. **12** und **13**.



Die Umsetzungen der Bromacetamide **15a, b** mit 1,8-Naphthalindiol (**16**), 4,4'-(1,8-Naphthylen)diphenol (**17**)<sup>11)</sup> bzw. 2,2'-Biphenyldiol (**18**) liefern die Amide **7a, b, 8a, b** und **9**. Die Bromacetamide **15a, b** wurden aus Bromacetylchlorid und Dicyclohexylamin (**14b**) bzw. *N*-Benzylanilin (**14a**) hergestellt.



Die vorliegende Arbeit wurde teilweise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Der Fa. Boehringer Mannheim GmbH, Biochemiewerk Tutzing, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die Darstellung von **1** nach Lit.<sup>3)</sup> führte zu farblosen Kristallen mit Schmp. 89–90°C. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1480, 1590 (Aromat), 1680 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.6 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.85 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>CO), 4.85 (s, 4H, CH<sub>2</sub>N), 6.8–7.4 (m, 20 Aryl-H). Weitere Daten siehe Tab. 2.

Die Darstellung von **2** nach Lit.<sup>2)</sup> ergab ein gelbliches Öl. – IR (flüssig): 1500, 1600 (Aromat), 1670 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.8–1.5 (m, 5H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.3 (s, 6H, CCH<sub>2</sub>O), 3.8 (s, 6H, OCH<sub>2</sub>CO), 4.8 (s, 6H, CH<sub>2</sub>N), 6.8–7.3 (m, 30 Aryl-H). Weitere Daten siehe Tab. 2.

Die Darstellung von **3** nach Lit.<sup>10)</sup> führte zu farblosen Kristallen mit Schmp. 89–90°C. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1495, 1595 (Aromat), 1675 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.45 (s, 4H, CH<sub>2</sub>O), 4.9 (s, 4H, CH<sub>2</sub>N), 6.7–7.4 (m, 24 Aryl-H). Weitere Daten siehe Tab. 2.

Die Darstellung von **4** nach Lit.<sup>11)</sup> lieferte farblose Kristalle mit Schmp. 124–125°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.9 (s, 4H, aliph. CH<sub>2</sub>), 4.8 (s, 4H, benzyl. CH<sub>2</sub>), 6.6–7.7 (m, 20 Aryl-H). Weitere Daten siehe Tab. 2.

*Di-o-tolylother (10)*<sup>12)</sup>: Ein Gemisch von 11.8 g (67.8 mmol) 2-Bromtoluol, 9.16 g (85.0 mmol) 2-Methylphenol (*o*-Kresol), 0.10 g (1.6 mmol) Kupferpulver und 3.80 g (67.8 mmol) Kaliumhydroxid wird 3 h in einem Metallbad auf 200–220°C erhitzt. Nach Erkalten wird mit Ether extrahiert, die Ether-Lösung mit 2 N NaOH und Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingeengt. Nach Destillation i. Vak. erhält man 5.76 g (43%) **10** (Lit.<sup>12)</sup> 28.5%) als klare Flüssigkeit mit Sdp. 140–145°C/0.1–0.2 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.28 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.4–7.6 (m, 8 Aryl-H).

*2,2'-Oxydibenzoessäure (11)*<sup>13)</sup>: 4.95 g (25.0 mmol) **10**, 7.00 g (20.6 mmol) Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (PTK) und 20.0 g (130.0 mmol) Kaliumpermanganat werden in 250 ml Wasser 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 10.0 g (63.3 mmol) Kaliumpermanganat wird noch 2 h erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> das ausgefallene Mangandioxid entfernt. Die Dicarbonsäure wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert: 2.06 g (32%) **11** mit Schmp. 220°C (Lit.<sup>12)</sup> 210–217°C). Weitere Daten siehe Tab. 2.

*2,2'-Oxybis[N-benzyl-N-phenylbenzamid] (5)*: 0.60 g (2.30 mmol) **11** werden mit 20 ml frisch destilliertem Thionylchlorid 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids verbleibt das feste Säurechlorid, das ohne weitere Reinigung in trockenem Benzol gelöst und zu einer Lösung von 0.88 g (4.8 mmol) *N*-Benzylanilin und 2 ml Pyridin in 20 ml trockenem Benzol getropft wird. Nach 1 h Rückflußsieden wird filtriert, mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingeengt. An einer Kieselgelsäule wird mit Dichlormethan chromatographiert, bis das Eluat Amin- und Nebenprodukt-frei ist, worauf das Produkt mit Ethanol eluiert und aus Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 0.54 g (40%), Schmp. 191–193°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.2 (s, 4H, benzyl. CH<sub>2</sub>), 6.7–7.6 (m, 28 Aryl-H). Weitere Daten Tab. 2.

*1,2-Bis(2-methylphenoxy)ethan (12)*<sup>14)</sup>: 21.6 g (200 mmol) destilliertes 2-Methylphenol (*o*-Kresol), 11.2 g (200 mmol) Kaliumhydroxid, 25.0 g (130 mmol) 1,2-Dibromethan und 60 ml absol. Ethanol werden unter N<sub>2</sub> vermischt und 4 h zum Sieden erhitzt. Man läßt abkühlen, saugt ab und wäscht mit Wasser. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 8.50 g (35%) farblose Kristalle mit Schmp. 82°C (Lit.<sup>14)</sup> 85–86°C). Weitere Daten siehe Tab. 2.

*2,2'-[1,2-Ethandiybis(oxy)]dibenzoessäure (13)* wurde analog zu **11** erhalten. Farblose Kristalle mit Schmp. 150–153°C. Weitere Daten siehe Tab. 2.

*2,2'-[1,2-Ethandiybis(oxy)]bis[N-benzyl-N-phenylbenzamid] (6)*: Die Herstellung erfolgte analog zu **5**. Das Rohprodukt wird an einer Kieselgelsäule mit Dichlormethan chromatographiert und aus Ethanol umkristallisiert: farblose Kristalle mit Schmp. 170–171°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

Tab. 2. Daten der synthetisierten Verbindungen

Verb. Nr.	Bezeichnung	Ausb. [%]	Sdp. [°C/Torr] Schmp. [°C] (Solvens)	Summenformel (Molmasse)	M <sup>⊕</sup> (MS)	Analyse C H N
1	2,2'-[1,2-Ethandylbis(oxy)]bis-[N-benzyl-N-phenylacetamid]	36	89–90 (Aceton/Hexan)	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (508.6)	508	Ber. 75.57 6.34 5.51 Gef. 75.51 6.43 5.42
2	2,2',2''-[1,1,1-Propantriytris-(methylenoxy)]tris[N-benzyl-N-phenylacetamid]	8	Öl (Ether)	C <sub>51</sub> H <sub>53</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> (804.0)	803	Ber. 76.19 6.64 5.23 Gef. 74.86 6.65 5.15 <sup>a</sup> Ber. 74.75 6.52 5.11 <sup>a</sup>
3	2,2'-[1,2-Phenylenbis(oxy)]bis-[N-benzyl-N-phenylacetamid]	25	89–90 (Chloroform/ Essigester)	C <sub>36</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (556.7)	556	Ber. 77.67 5.79 5.03 Gef. 77.35 5.82 4.90
4	2,2'-Oxybis[N-benzyl-N-phenylacetamid]	61	124–125 (Ethanol)	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (464.5)	–	Ber. 77.56 6.08 6.03 Gef. 77.63 6.02 5.94
5	2,2'-Oxybis[N-benzyl-N-phenylbenzamid]	40	191–193 (Methanol)	C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (588.7)	588	Ber. 81.60 5.48 4.76 Gef. 81.56 5.61 4.79
6	2,2'-[1,2-Ethandylbis(oxy)]bis-[N-benzyl-N-phenylbenzamid]	43	170–171 (Ethanol)	C <sub>42</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (632.7)	632	Ber. 79.72 5.74 4.43 Gef. 79.41 5.66 4.20
7a	2,2'-[1,8-Naphthalinbis(oxy)]bis-[N-benzyl-N-phenylacetamid]	64	128 (Methanol)	C <sub>40</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (606.7)	606	Ber. 79.19 5.65 4.62 Gef. 79.35 5.76 4.49
7b	2,2'-[1,8-Naphthalinbis(oxy)]bis-[N,N-dicyclohexylacetamid]	40	213–214 (Methylcyclohexan)	C <sub>38</sub> H <sub>54</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (602.9)	603	Ber. 75.71 9.03 4.65 Gef. 75.68 9.06 4.55
8a	2,2'-[1,8-Naphthalindiy]bis-(4,1-phenylenoxy)]bis[N-benzyl-N-phenylacetamid]	53	161–163 (Methanol)	C <sub>53</sub> H <sub>62</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (738.9)	759	Ber. 82.30 5.58 3.69 Gef. 82.17 5.45 3.39
8b	2,2'-[1,8-Naphthalindiy]bis-(4,1-phenylenoxy)]bis[N-benzyl-N-phenylacetamid]	53	198–199 (Methylcyclohexan)	C <sub>50</sub> H <sub>62</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (755.1)	755	Ber. 79.54 8.28 3.71 Gef. 79.30 8.40 3.51

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	Bezeichnung	Ausb. [%]	Sdp. [°C/Torr] Schmp. [°C] (Solvens)	Summenformel (Molmasse)	M <sup>⊕</sup> (MS)	Analyse C H N
9	2,2' -[2,2' -Biphenyldiylbis(oxy)]-bis[N-benzyl-N-phenylacetamid]	46	112 - 114 (Ether/ <i>n</i> -Pentan)	C <sub>42</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (632.7)	632	Ber. 79.72 5.74 4.43 Gef. 79.82 5.87 4.30
11	2,2' -Oxydibenzoesäure	32	220 (Ethanol)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> (258.2)	—	Ber. 65.12 3.90 Gef. 65.42 3.92
12	1,2-Bis(2-methylphenoxy)ethan	35	82 (Ethanol)	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (242.3)	242	Ber. 79.31 7.48 Gef. 79.40 7.13
13	2,2' -[1,2-Ethandiybis(oxy)]di-benzoesäure	7	150 - 153 (Ethanol/H <sub>2</sub> O)	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> (302.3)	—	Ber. 63.57 4.67 Gef. 63.62 4.70
15a	2-Brom-N,N-dicyclohexylacetamid	25	110 - 112 (Methylcyclohexan)	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> BrNO (302.2)	302	—
15b	N-Benzyl-2-brom-N-phenyl-acetamid	30	70 (Aceton)	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> BrNO (304.2)	304	—

a) Mit 0.15 mol CHCl<sub>3</sub> berechnet; letzter Kontakt von 2 mit CHCl<sub>3</sub>.

$\delta$  = 4.1 (s, 4H, aliphatic. CH<sub>2</sub>), 5.1 (s, 4H, benzyl. CH<sub>2</sub>), 6.6–7.7 (m, 28 Aryl-H). Weitere Daten siehe Tab. 2.

*Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Bromacetamide 15a, b:* 15.75 g (100 mmol) Bromacetylchlorid in 120 ml absol. Benzol werden bei Raumtemp. innerhalb von 2 h zu einer Lösung von 100 mmol des entsprechenden Amins (**14a, b**) in einer Mischung aus 8 ml Pyridin und 75 ml absol. Benzol getropft. Anschließend wird mehrere h [DC-Reaktionskontrolle; SiO<sub>2</sub>, Chloroform/Essigester (9:1)] zum Sieden erhitzt. Man saugt vom ausgefallenen Pyridin-hydrochlorid ab, wäscht mit Benzol nach und wäscht das Filtrat mit verd. Salzsäure und anschließend mit Wasser. Nach Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) wird i. Vak. eingeeengt. **15a** fällt als hellgelbes Öl an; das beim Anreiben auskristallisiert. Nach Entfärben mit Aktivkohle und Umkristallisieren aus Aceton werden farblose Kristalle erhalten. **15b** entsteht als schwarzes, viskoses Öl, das mehrfach mit siedendem *n*-Heptan extrahiert wird. Der nach Einengen i. Vak. erhaltene Feststoff wird aus Methylcyclohexan umkristallisiert. Beide Amide fallen nicht auf Anheb analysenrein an, können aber ohne weitere Reinigung eingesetzt werden. Daten siehe Tab. 2.

*Allgemeines Verfahren zur Umsetzung der Diphenole 16–18 mit den Bromacetamiden 15a, b:* 1,8-Naphthalindiol (**16**), 4,4'-(1,8-Naphthylendiphenol (**17**) bzw. 2,2'-Biphenyldiol (**18**) (ca. 1.0–5.0 mmol), die doppelt molaren Mengen Kaliumcarbonat, Kaliumiodid und **15a, b** in wasserfreiem Aceton werden unter DC-Kontrolle ca. 1 d zum Sieden erhitzt. Nach einigen h wird weiteres K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und KI zugegeben. Nach beendeter Reaktion werden die Salze abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Das Filtrat wird i. Vak. eingeeengt, in Dichlormethan aufgenommen und erneut filtriert. Es wird mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Die Amide **7a, b** und **8a, b** werden nach Entfärben mit Aktivkohle und Umkristallisieren aus Methanol (**7a, 8a**) bzw. Methylcyclohexan (**7b, 8b**) in Form farbloser Kristalle erhalten. **9** wird in Ether gelöst und die Lösung bis zur Trübung mit *n*-Pentan versetzt. Nach einigen Tagen Stehenlassen bei 4–6°C erhält man farblose Kristalle. Daten siehe Tab. 2.

*Potentiometrische Messungen an Membranen:* Sie erfolgten an der Meßkette Hg; Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, KCl (gesätt.)/3 M KCl/Meßgut//Membran//0.1 M NaCl, AgCl; Ag. Die Selektivitätsfaktoren wurden mittels der Methode der getrennten Lösungen (0.1 M) bei 20°C bestimmt<sup>7)</sup>. Hinsichtlich der Membranherstellung und der Meßtechnik vgl. Lit.<sup>2)</sup>. Als Weichmacher wurden Produkte der Firma Fluka AG, CH-9470 Buchs, eingesetzt.

- 1) E. Pretsch, D. Amman, H. F. Osswald, M. Guggi und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **63**, 191 (1980).
- 2) M. Guggi, M. Oehme, E. Pretsch und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **59**, 2417 (1976).
- 3) M. Guggi, Dissertation, ETH 5866, Zürich 1977.
- 4) R. A. Steiner, M. Oehme, D. Ammann und W. Simon, *Anal. Chem.* **51**, 351 (1979).
- 5) T. Shono, M. Okahara, I. Ikeda, K. Kimura und H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.* **132**, 99 (1982).
- 6) R. Leppkes und F. Vögtle, *Angew. Chem.* **93**, 404 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 396 (1981).
- 7) IUPAC-Information Bulletin No. 1, 1978, S. 70.
- 8) D. Ammann, W. E. Morf, P. Anker, P. C. Meier, E. Pretsch und W. Simon, *Ion-Selective Electrode Reviews*, im Druck.
- 9) H. F. Osswald, Dissertation, ETH 6480, Zürich 1979.
- 10) D. Ammann, R. Bissig, M. Guggi, E. Pretsch, W. Simon, I. J. Borowitz und L. Weiss, *Helv. Chim. Acta* **58**, 1535 (1975).
- 11) R. Leppkes und F. Vögtle, *Chem. Ber.* **116**, 215 (1983).
- 12) O. v. Schickh, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **69**, 242 (1936).
- 13) In Anlehnung an F. Vögtle und W. Offermann, *Chem. Exp. Didakt.* **1**, 147 (1975).
- 14) A. C. Cope, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 572 (1935).

[297/82]