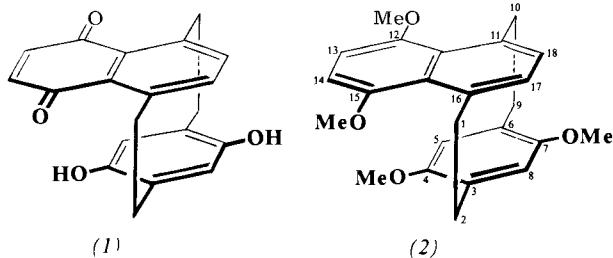


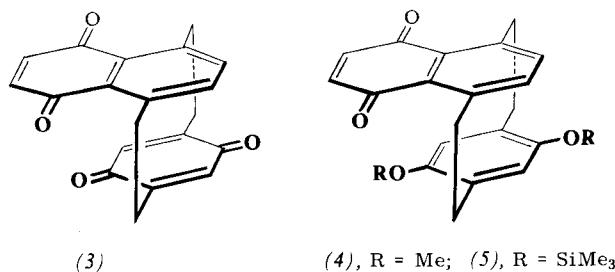
ceptor und Hydrochinon als Donor in einem [2](1,4)Naphthalino[2]paracyclophan-System enthält.



Die gemeinsame 1,6-Hofmann-Eliminierung von (2,5-Dimethoxy-4-methylbenzyl)trimethylammoniumhydroxid^[2] und (5,8-Dimethoxy-4-methyl-1-naphthylmethyl)trimethylammoniumhydroxid^[1] (sied. Toluol, Wasserabscheider, 12 h) ergab neben den Stereoisomeren-Paaren der 4,7,12,15-Tetramethoxy[2,2]paracyclophane^[2] und der 4,7,14,17-Tetramethoxy[2,2](1,4)naphthalinophane^[1] in 5- bis 10proz. Ausbeute 4,7,12,15-Tetramethoxy[2](1,4)naphthalino[2]paracyclophan (2)^[3] in farblosen Würfeln vom $F_p = 183.5\text{--}184^\circ\text{C}$ [$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.2\text{--}4.6$ (m, 8 H), 3.03 (s, 3 H), 3.72 (s, 3 H), 3.89 (s, 3 H), 3.90 (s, 3 H), 5.18 (s, 1 H), 5.80 (s, 1 H), 6.70 (s, 2 H), 6.62 und 6.88 (AB, 2 H, $J_{AB} = 7\text{ Hz}$)].

Durch Ether-Spaltung mit Methylmagnesiumiodid (30 min, 170°C , unter Argon) und Oxidation der gebildeten Tetrahydroxy-Verbindung mit Silberoxid (1 h, 20°C , Aceton) erhielt man nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Chloroform) in 35proz. Ausbeute das [2](1,4)-*p*-Benzochinono[2](1,4)-5,8-naphthochinonophan (3)^[3] [gelbe Nadeln, $F_p = 190\text{--}191^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.1\text{--}3.6$ (m, 6 H), 4.2–4.9 (m, 2 H), 5.70 (s, 1 H), 5.91 (s, 1 H), 6.87 (s, 2 H), 6.99 und 7.19 (AB, 2 H, $J_{AB} = 8\text{ Hz}$)]. Als Nebenprodukt (1–2 % Ausb.) entstand infolge unvollständiger Demethylierung bei dieser Reaktionsfolge der Dimethylether (4)^[3] des Chinhydrons (1) [rote Nadeln, $F_p = 134\text{--}135^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.4\text{--}4.8$ (m, 8 H), 3.47 (s, 3 H), 3.73 (s, 3 H), 5.75 (s, 1 H), 5.79 (s, 1 H), 6.79 (s, 2 H), 6.72 und 7.09 (AB, 2 H, $J_{AB} = 8\text{ Hz}$)].

Partielle Hydrierung von (3) (1 Äqu. H_2 , Palladium/Kohle, Dioxan, 20°C) führte in 74proz. Ausbeute zum Chinhydron (1)^[3] [$F_p = 193\text{--}195^\circ\text{C}$ (Zers.); M^+ (hochauflöst) ber. 320.1046, gef. 320.1032; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]-\text{Dimethylsulfoxid}$): $\delta = 2.2\text{--}3.4$ (m, 6 H), 3.8–4.6 (m, 2 H), 5.45 (s, 1 H), 5.65 (s, 1 H), 6.84 (s, 2 H), 6.83 und 7.26 (AB, 2 H, $J_{AB} = 8\text{ Hz}$)]. –



Mit *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyl-trifluoracetamid (Tetrahydrofuran, 20°C , 85 % Ausb.) entstand aus (1) der Bis(trimethylsilyl)-ether (5)^[3] in ziegelroten Kristallen [$F_p = 97\text{--}98^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.09$ (s, 9 H), 0.22 (s, 9 H), 2.1–3.5 (m, 6 H), 4.0–4.8 (m, 2 H), 5.54 (s, 1 H), 5.68 (s, 1 H), 6.74 (s, 2 H), 6.67 und 7.16 (AB, 2 H, $J_{AB} = 8\text{ Hz}$)].

In den Elektronenspektren der Donor-Acceptor-[2,2]Phane (1), (4) und (5) dominiert eine breite, unstrukturierte Absorptionsbande um 400 nm [(1): $\lambda_{\max} = 400\text{ nm}$ ($\epsilon = 1897$), in Dioxan; (4): 402 (1870); (5): 408 (1895), in Chloroform], die offenbar dem 1,4-Naphthochinon-Chromophor im

[2]Naphthalinophan-System zuzuordnen ist, denn diese Bande wird – mit etwa verdoppelter Intensität – bei den Bis-naphthochinonen der [2,2](1,4)Naphthalinophan-Reihe gefunden^[1], und sie tritt auch bei (3) auf [$\lambda_{\max} = 375\text{ nm}$ ($\epsilon = 2050$), in Chloroform]. Während diese Absorption jedoch bei (3) ein langwelliges Absorptionsende um 500 nm hat, schließt sich bei den Donor-Acceptor-[2,2]Phanen eine Absorptionsschulter an, die sich bis in den Bereich von 570 bis 600 nm erstreckt. So ausgeprägte Charge-Transfer-Banden wie bei den entsprechenden Chinhydron-Systemen der [2,2](1,4)Naphthalinophan-Reihe^[1] treten bei (1), (4) und (5) nicht auf. Dies ist besonders im Vergleich zum *anti*-[2,2](1,4)Naphthalinophan-Chinhydron^[1] ein überraschendes Ergebnis; es zeigt, daß die in der vorausgehenden Arbeit^[1] diskutierte indirekte Übertragung von Donor-Acceptor-Wechselwirkungen durch das [2,2]Paracyclophan-System zu ihrer Klärung weiterer experimenteller Untersuchungen bedarf.

Eingegangen am 12. April 1977 [Z 714b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 62532-93-8 / (2): 62532-94-9 / (3): 62562-60-1 / (4): 62532-95-0 /

(5): 62532-96-1 /

(2,5-Dimethoxy-4-methylbenzyl)trimethylammoniumhydroxid: 52928-00-4/

(5,8-Dimethoxy-4-methyl-1-naphthylmethyl)trimethylammoniumhydroxid: 62532-88-1 / *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyltrifluoracetamid: 24589-78-4.

[1] Orientierungseffekte auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen, 12. Mitteilung. – 11. Mitteilung: *H. A. Staab, C. P. Herz, Angew. Chem. 89, 406 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 6 (1977)*.

[2] *H. A. Staab, C. P. Herz, H.-E. Henke, Chem. Ber., im Druck.*

[3] Analysenwerte, Molekulargewichte und spektroskopische Daten stimmen mit der angegebenen Struktur überein.

C—C-Verknüpfung von Carbonsäuren mit Allylalkoholen unter Verwendung von 2-Phenylglycin als Vehikel^[**]

Von Norbert Engel, Börries Kübel und Wolfgang Steglich^[*]
Professor Burckhardt Helferich zum 90. Geburtstag gewidmet

Claisen- und Cope-Umlagerungen gewinnen für synthetische Zwecke zunehmend an Bedeutung^[1]. Wir berichten über eine Anwendung zur Kettenverlängerung von Carbonsäuren, die auf der Dehydratisierung der Ester (5) zu den Oxazolinonen (7)^[2] beruht^[2].

Die Carbonsäure (2) wird mit 2-Phenylglycin-methylester (1) zum *N*-Acyl-2-phenylglycin-methylester (3) umgesetzt, der mit dem Allylalkohol (4) unter basenkatalysierter Umestellung in Gegenwart von Molekularsieb 4 Å^[3] zum *N*-Acyl-2-phenylglycin-allylester (5) reagiert (Tabelle 1). Behandelt man (5) mit Phosgen^[4a] oder Triphenylphosphoran/CCl₄^[4b] in Triethylamin/Acetonitril, so entstehen die 2-Allyl-3-oxazolin-5-one (7)^[2] in Ausbeuten bis zu 95 %. Milde alkalische Hydrolyse mit wäßrigem Barium- oder Calciumhydroxid ergibt β,γ -ungeättigte Ketone (8) ohne Verschiebung der isolierten Doppelbindung (Tabelle 1). Wird bei der Spaltung von (7b) NaBH₄ zugesetzt, erhält man direkt den Alkohol (9) (Ausbeute 81 %, $K_p = 120^\circ\text{C}/0.05$ Torr). Phenylglyoxalsäure bzw. Mandelsäure bleiben nach der Hydrolyse in der wäßrigen Phase. Tabelle 1 enthält Beispiele für die neue Reaktionsfolge.

Aromatische und heteroaromatische Carbonsäuren können in einem Zug in (7) umgewandelt werden, wenn man sie mit 2-Phenylglycin-dimethylallyl- oder -geranylester^[5] und PPh₃/CCl₄/NEt₃ umsetzt^[6].

[*] Dipl.-Chem. N. Engel, Dr. B. Kübel, Prof. Dr. W. Steglich
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

[**] Der BASF AG, Ludwigshafen, danken wir für Chemikalienspenden.

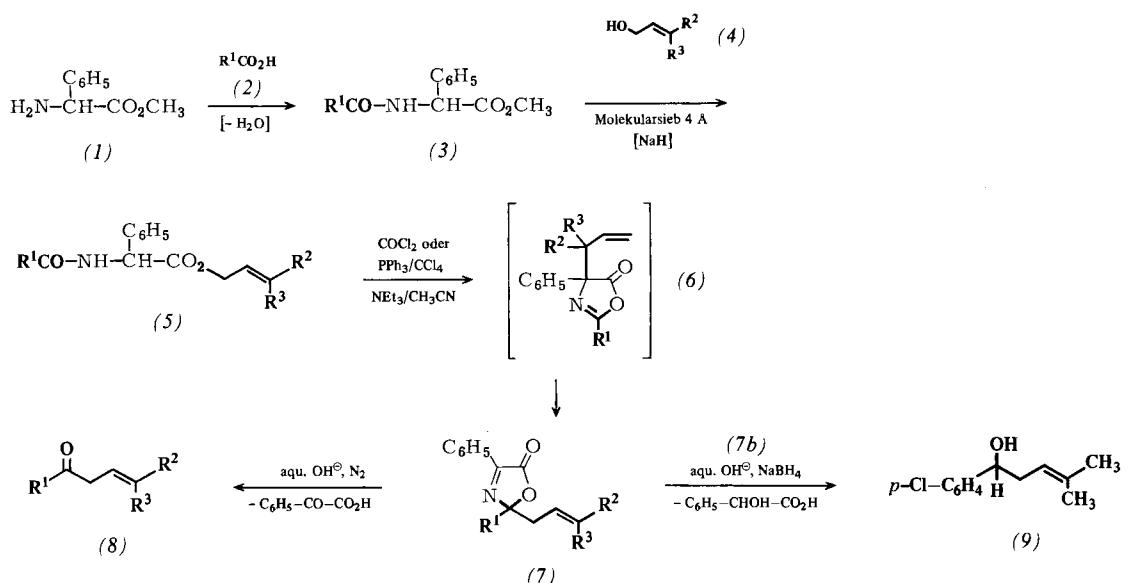


Tabelle 1. Dargestellte *N*-Acyl-2-phenylglycinester (5), 3-Oxazolin-5-one (7) und Ketone (8) [a].

	Carbonsäure (2) $\text{R}^1\text{CO}_2\text{H}$	Alkohol (4) R^2 R^3	Ausb. [%]	(5) Fp [°C]		(7) Ausb. [%] [b]	Fp [°C]		(8) Ausb. [%] Fp [°C] (Kp [°C/0.05 Torr])
(2a)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	CH_3	CH_3	(5a) 88 [c]	85 (MeOH/H ₂ O)	(7a) 93 B 90 C	Öl	(8a) 77	(110)
(2b)	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	CH_3	CH_3	(5b) 80 [c], 90	108 (MeOH/H ₂ O)	(7b) 86 A 95 B 92 C	89 (MeOH)	(8b) 88	39–41° (130)
(2c)	<i>o</i> -Allyloxybenzoësäure	CH_3	CH_3			(7c) 91 C	77 (Cyclohexan)		
(2d)	$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$	CH_3	CH_3			(7d) [d] 86 C	140 (Zers., EtOH)		
(2e)	$3,4,5\text{-}(\text{MeO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$	CH_3	CH_3			(7e) 90 C	Öl		
(2f)	Zimtsäure	CH_3	CH_3	(5f) 82 [e]	163 (Benzol)	(7f) 73	Öl		
(2g)	Nicotinsäure	CH_3	CH_3			(7g) 92 C	72 (Petrolether)	(8g) 23	<30 (140)
(2h)	1-Methyl-3-indol-carbonsäure	CH_3	CH_3			(7h) 70 C	120 (Zers., Cyclohexan)		
(2i)	(RS)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-carbonsäure	CH_3	CH_3	(5i) 94 [e]	Öl	(7i) 77 B	Öl	(8i) 60	Öl
(2j)	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	Geraniol		(5j) 95	98 (T/P) [k]	(7j) 93 B	Öl		
(2j)	Cyclopropancarbonsäure	Farnesol		(5k) 83	Öl	(7k) 63 B	Öl	(8k) 88	(137–145)
(2k)	Géraniunsäure (cis/trans-Gemisch)	Farnesol		(5l) 74	Öl	(7l) 85 B	Öl		
(2b)	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	C_6H_5	H	(5m) 87	144 (MeOH) [k]	(7m) 87 A 89 B	101 (Petrolether)		
(2b)	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	Cl	CH_3 [f]	(5n) 82 [g]		(7n) 89 B	Öl [h]		
(2b)	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$	H	(5o) 87	133 (T/P) [k]	(7o) 89 A	Öl		
(2b)	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	CH_3	$\text{HC}\equiv\text{C}$ [i]	(5p) 80	112 (T/P) [k]	(7p) 86 A	Öl		
(2b)	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	Furfurylalkohol		(5q) 83	144 (Zers., T/P) [k]	(7q) 87 A 88 B	112 (MeOH)	(8q) 56	90 (140)
(2b)	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	CH_3	H	(5r) 87	130 (T/P) [k]	(7r) 92 A [j]	Öl		

[a] Die kristallisierten Verbindungen lieferten korrekte Elementaranalysen, die Öle sind $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch rein.

[b] Methoden A, B, C siehe Arbeitsvorschriften.

[c] Dargestellt aus dem Dicyclohexylammoniumsalz von *N*-Acyl-2-phenylglycin statt (3) und 3,3-Dimethylallylbromid statt (4) in THF (6 h Rückfluß).

[d] Bisoxazolinon.

[e] Dargestellt aus dem Säurechlorid statt (2) und 2-Phenylglycin-dimethallylester statt (3) und (4) [5].

[f] Gemisch mit (*Z*)-Alkohol.

[g] Rohprodukt direkt weiterverarbeitet.

[h] Enthält nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ca. 50% der (*Z*)-Verbindung.

[i] (*Z*)-Verbindung.

[j] Nach 7 h Rückfluß in CCl_4 oder mehrätigem Stehen liegt ein Gemisch mit ca. 50% (6r) vor; Fp = 107°C (aus Methanol).

[k] T/P = Toluol/Petrolether.

Bei Estern des Allylalkohols bleibt die Umlagerung auf der Stufe des 4-Allyl-2-oxazolin-5-ons (6) stehen^[2,7], bei 2-Butenylestern stellt sich beim Erwärmen oder bei längerem Stehen ein Gleichgewicht zwischen (6) und (7) ein.

Die Bildung der 3-Oxazolin-5-one (7) ist IR-spektroskopisch (CHCl_3) an $\text{C}=\text{O}$ - und $\text{C}=\text{N}$ -Banden bei ca. 1770 und 1610 cm^{-1} zu erkennen. Die 2-Oxazolin-5-one (6) zeigen diese Banden bei 1810 bzw. 1650 cm^{-1} . Auch im ^1H -

NMR-Spektrum treten charakteristische Unterschiede auf. So erscheint das Signal der Phenylprotonen bei (6) als Einzelgruppe um $\delta=7.8$ ppm und bei (7) in einer 3:2-Verteilung bei $\delta=7.5$ und 8.4 ppm.

Die neuartige Methode zur Kettenverlängerung verläuft unter sehr milden Bedingungen und ergibt hohe Ausbeuten. Da metallorganische Zwischenstufen vermieden werden, bleiben selbst empfindliche funktionelle Gruppen erhalten. Die

Aminosäure dient nur als Vehikel und geht nicht in die Endprodukte ein^[8].

Arbeitsvorschriften

Synthese von (5): 30 mmol (3), 60 g Molekularsieb (Merck, 4 Å, Perlform, 2 mm) und 45 mmol (4) werden in 80 ml THF oder Toluol mit 50 mg 80-proz. NaH-Suspension in Paraffinöl 1–3 Tage geschüttelt. Nach Absaugen und Waschen werden die mit Celite geklärten Filtrate im Rotationsverdampfer eingedampft. Den Rückstand kristallisiert man um.

Synthese von (7): Methode A: 20 mmol (5), 60 ml Triethylamin und 60 ml Acetonitril werden unter Eiskühlung innerhalb von 30–45 min mit 40–45 mmol Phosgen (5-proz. Lösung in Acetonitril) versetzt. Nach der Zugabe wird die Lösung 30 min gerührt und im Rotationsverdampfer eingedampft. Der Rückstand wird zwischen 150 ml CH₂Cl₂ und 100 ml Wasser verteilt. Man wäscht die organische Phase mit 100 ml 2-proz. Salzsäure und röhrt sie über Nacht kräftig mit 200 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung. Eindampfen der getrockneten organischen Phase liefert NMR-reine Produkte.

Methode B: 10 mmol (5) werden nacheinander mit 27 mmol Triethylamin (2.5 M in CH₃CN), 22.5 mmol CCl₄ oder C₂Cl₆^[9] (2.5 M in CH₃CN) und 20 mmol Triphenylphosphan versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Man dampft im Rotationsverdampfer ein und trennt das Triphenylphosphanoxid über eine Kieselgelsäule mit CCl₄/Essigester ab.

Methode C: 10 mmol (2) und 10 mmol 2-Phenylglycin-dimethylallylester-hydrochlorid^[6] werden wie bei Methode B beschrieben nacheinander mit 55 mmol Triethylamin, 45 mmol CCl₄ oder C₂Cl₆^[9] und 40 mmol Triphenylphosphan versetzt, über Nacht gerührt und aufgearbeitet.

Synthese von (8b): 1 g (7b) wird in einer Suspension von 2 g Calciumhydroxid in 40 ml Wasser und 20 ml THF unter N₂ bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Entfernen des THF im Rotationsverdampfer extrahiert man mit Ether, dampft die getrocknete Lösung ein und destilliert den Rückstand im Kugelrohr; Semicarbazone: Fp=135°C.

Eingegangen am 11. Februar 1977
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 675]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 26682-99-5 / (2a): 65-85-0 / (2b): 74-11-3 / (2b): 59086-52-1 / (2d): 100-21-0 / (2e): 118-41-2 / (2f): 621-82-9 / (2g): 59-67-6 / (2h): 32387-21-6 / (2i): 62015-55-2 / (2j): 1759-53-1 / cis-(2k): 4613-38-1 / trans-(2k): 4698-08-2 / (3a): 62045-88-9 / (3b): 62045-89-0 / (3c): 62045-90-3 / (3d): 62045-91-4 / (3e): 62045-92-5 / (3f): 62045-93-6 / (3g): 62045-94-7 / (3h): 62045-95-8 / (3i): 62045-97-0 / (3j): 62045-98-1 / cis-(3k): 62045-96-9 / trans-(3k): 62045-99-2 / (4), R²=R³=CH₃: 556-82-1 / (4), R²=C₆H₅, R³=H: 4407-36-7 / E-(4), R²=Cl, R³=CH₃: 31428-53-8 / Z-(4), R²=Cl, R³=CH₃: 31428-46-9 / (4), R²=H₂C=CH, R³=H: 51042-92-3 / (4), R²=CH₃, R³=HC≡C: 6153-05-5 / (4), R²=CH₃, R³=H: 504-61-0 / (5a): 62046-00-8 / (5b): 62046-01-9 / (5f): 62046-02-0 / (5i): 62046-03-1 / (5j): 62046-04-2 / (5k): 62046-05-3 / (5l): 62046-06-4 / (5m): 62030-06-2 / Z-(5n): 62030-07-3 / E-(5n): 62030-08-4 / (5o): 62030-10-8 / (5p): 62030-09-5 / (5q): 62030-11-9 / (5r): 62030-12-0 / (6a): 62030-13-1 / (6b): 62030-14-2 / (6c): 62030-15-3 / (6d): 62030-17-5 / (6e): 62030-16-4 / (6f): 62030-18-6 / (6g): 62030-19-7 / (6h): 62030-20-0 / (6i): 62030-21-1 / (6j): 62030-30-2 / (6k): 62030-22-2 / (6l): 62030-23-3 / (6m): 62030-24-4 / (6n): 62030-25-5 / (6o): 62030-26-6 / (6p): 62030-27-7 / (6q): 62030-28-8 / (6r): 62030-29-9 / (7a): 62045-64-1 / (7b): 62045-65-2 / (7c): 62045-66-3 / (7d): 62045-67-4 / (7e): 62045-68-5 / (7f): 62045-69-6 / (7g): 62045-70-9 / (7h): 62045-71-0 / (7i): 62045-12-1 / (7j): 62045-13-2 / (7k): 62045-74-3 / (7l): 62045-75-4 / (7m): 62045-76-5 / E-(7n): 62045-77-6 / Z-(7n): 62045-78-7 / (7o): 62045-79-8 / (7p): 62045-80-1 / (7q): 62045-81-2 / (7r): 62045-82-3 / (8a): 36597-09-8 / (8b): 62045-83-4 / (8g): 62045-84-5 / (8i): 62045-85-6 / (8k): 62045-86-7 / (8q): 62045-87-8 / (9): 62030-03-9 / Geraniol: 106-24-1 / Farnesol: 4602-84-0 / Fururylalkohol: 98-00-0 / N-Benzoyl-2-phenylglycin, Dicyclohexylammoniumsalz: 62030-04-0 /

3,3-Dimethylallylbromid: 810-63-3 / 2-Phenylglycin-dimethylallylester·HCl: 62030-05-1.

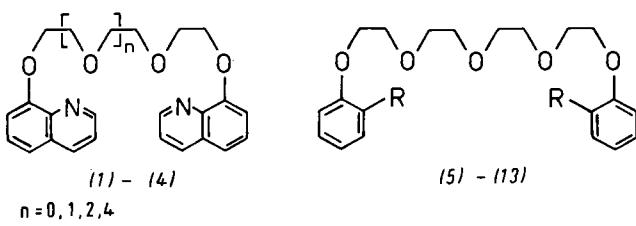
- [1] S. J. Rhoads, N. R. Raulins, Org. React. 22, 1 (1975).
- [2] B. Kübel, G. Höfle, W. Steglich, Angew. Chem. 87, 64 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 58 (1975).
- [3] D. P. Roelofs, J. A. Hagendoorn, H. van Bekkum, Chem. Ind. (London) 1966, 1622.
- [4] a) J. Maeda, M. Takehara, K. Togo, S. Asai, R. Yoshida, Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 1435 (1969). Acetonitril statt Chloroform als Lösungsmittel führt zu erheblich besseren Ausbeuten. N,N-Diethylcarbamoylchlorid kann durch Rühren mit gesättigter NaHCO₃-Lösung leicht entfernt werden. b) R. Appel, Angew. Chem. 87, 863 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 801 (1975) und dort zitierte Literatur. Anstelle von Triphenylphosphan können polymergebundene Phosphane verwendet werden (N. Engel, unveröffentlicht).
- [5] Nach J. Goerdeler, A. Holst, Angew. Chem. 71, 775 (1959), durch Alkylierung des Dicyclohexylammoniumsalzes von N-(o-Nitrophenylsulfenyl)-2-phenylglycin mit 3,3-Dimethylallylbromid oder Geranylchlorid in THF und Abspaltung der N-Schutzgruppe mit ethischer HCl dargestellt.
- [6] R. Appel, G. Bäumer, W. Strüver, Chem. Ber. 108, 2680 (1975).
- [7] S. Götz, B. Kübel, W. Steglich, Chem. Ber. 109, 2331 (1976).
- [8] W. Steglich, P. Gruber, Angew. Chem. 83, 727 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 655 (1971).
- [9] R. Appel, H. Schöler, Chem. Ber., im Druck.

„Nichtcyclische Kronenether“: Das Endgruppen-Konzept^[1]

Von Fritz Vögtle und Heinz Sieger^[*]

Professor Burckhardt Helferich zum 90. Geburtstag gewidmet

Die ungewöhnlichen Komplexbildungseigenschaften des siebenähnigen 1,11-Bis(8-chinolyloxy)-3,6,9-trioxaundecans (3)^[2] und die helikale Konformation dieses offenkettigen Neutralliganden im kristallinen RbI-Komplex^[3] werfen mehrere Fragen auf: Ist die Anordnung von sieben Donoratomen besonders günstig, oder eignen sich auch kürzere Ketten mit weniger Donoratomen wie in (1) und (2) als Liganden? Werden in längerkettigen „nichtcyclischen Kronenthern“, z. B. (4), wie bei (3) alle Donorzentren zur Komplexbildung herangezogen, so daß sich Helices mit mehr als einer Windung ergeben? Welche anderen „Endgruppen“ als Chinolyl stabilisieren Alkalimetallion-Komplexe?



Zur Klärung der zum Verständnis nichtcyclischer Ionophore^[4] wichtigen Fragen synthetisierten wir die offenkettigen Kronenether (1), (2) und (4) sowie (5) bis (13) (Tabelle 1). Von fast allen Liganden mit polaren Endgruppen konnten kristalline Alkalimetallion-Komplexe erhalten werden (Tabelle 2). Die Röntgenstrukturanalyse seines RbI-Komplexes^[5] erweist (1) als fünfzähnigen Neutralliganden; alle Donoratome sind in Abständen zwischen 2.98 (N) und 3.07 oder 3.18 Å (O) nahezu planar um das Zentralion angeordnet; im RbSCN-Komplex der Dibenzo[18]krone-6 ist die Rb—O-Distanz (2.87 Å) allerdings wesentlich geringer.

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. H. Sieger
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn