

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 rührt 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; Semicarbazon: 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 / Furfurylalkohol: 98-00-0 / N-Benzoyl-2-phenylglycin, Dicyclohexylammoniumsalz: 62030-04-0 /

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

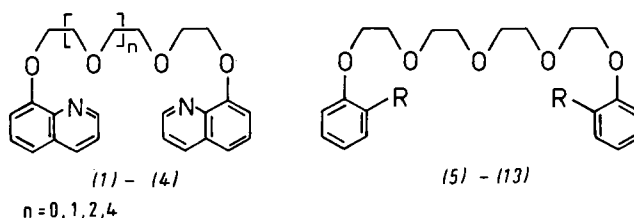
- [1] S. J. Rhoads, N. R. Raulins, Org. React. 22, 1 (1975).
- [2] B. Kübel, G. Höfle, W. Steglich, Angew. Chem. 87, 64 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 58 (1975).
- [3] D. P. Roelofsen, J. A. Hagendoorn, H. van Bekkum, Chem. Ind. (London) 1966, 1622.
- [4] a) J. Maeda, M. Takehara, K. Togo, S. Asai, R. Yoshida, Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 1435 (1969). Acetonitril statt Chloroform als Lösungsmittel führt zu erheblich besseren Ausbeuten. N,N-Diethylcarbomoylchlorid 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-Nitrophenylsulfonyl)-2-phenylglycin mit 3,3-Dimethylallylbromid oder Geranyl bromid in THF und Abspaltung der N-Schutzgruppe mit etherischer HCl dargestellt.
- [6] R. Appel, G. Bäumer, W. Strüver, Chem. Ber. 108, 2680 (1975).
- [7] S. Götze, 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 siebenzähligen 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 länger-kettigen „nichtcyclischen Kronenethern“, 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 fünfzähligen 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

Tabelle 1. Synthetisierte nichtcyclische Kronenether.

Ligand	R	Kurzbezeichnung	Ausb. [%]	Fp [°C]
(1)		O ₃ (Chin) ₂	50	27
(2)		O ₄ (Chin) ₂	43	103
(4)		O ₇ (Chin) ₂	52	Öl
(5)	OCH ₃	O ₃ (OCH ₃) ₂	88	Öl
(6)	NO ₂	O ₃ (NO ₂) ₂	46	Öl
(7)	NH ₂	O ₃ (NH ₂) ₂	74	Öl
(8)	NHCOCH ₃	O ₃ (NHCOCH ₃) ₂	87	76–78
(9)	N=CHC ₆ H ₄ -2-OH	O ₃ (Imin) ₂	88	Öl
(10)	CO ₂ C ₂ H ₅	O ₃ (CO ₂ R) ₂	47	Öl
(11)	CO ₂ H	O ₃ (CO ₂ H) ₂	89	Öl
(12)	CHO	O ₃ (CHO) ₂	48	Öl
(13)	H	O ₃ (Ph) ₂	59	Öl
(14)		O ₃ (Chinaldin) ₂	49	40
(15)		O ₃ (Ph) ₂	75	65
(17)		O ₂ (NO ₂) ₃	56	198
(18)		O ₂ (NO ₂)(Chin) ₂	48	208
(19)		O ₂ Ph(NO ₂) ₂	54	135
(20)	OCH ₃	O ₄ (OCH ₃)(Chin)	70	Öl
(21)	C≡N	O ₃ (CN)(Chin)	78	Öl

Damit ist erstmals gezeigt, daß sich Heteroatome in geeignet endständig fixierten Gruppen als Donoren in Neutralliganden betätigen:

Tabelle 2. Alkali- und Erdalkalimetallion-Komplexe der neuen Kronenether. Die Kristalle sind farblos oder gelb.

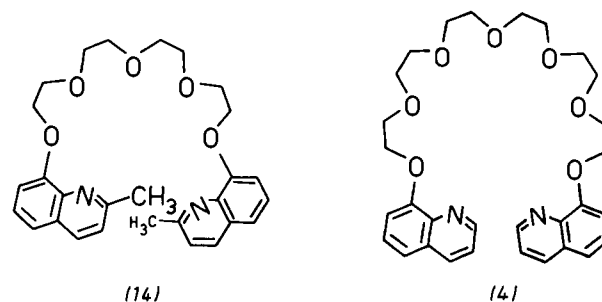
Edukte			Produkte		
Ligand	Salz	Stöchiometrie	Ausb. [%]	Fp [°C]	
(1)	KSCN	1:1	68	195–196	(Nadeln)
	RbI	1:1	65	225	(Plättchen) [a]
(2)	KSCN	1:1	71	160–161	(Plättchen) [a]
	RbI	1:1	66	175	(Nadeln)
(4)	KSCN	1:1	65	130–132	(feinkrist.)
(6)	KSCN	1:1	75	95	(Nadeln) [a]
(7)	KSCN	1:1	58	83	(Nadeln)
		(½ H ₂ O)			
(8)	KSCN	1:1	61	111	(Plättchen)
(10)	Ca(SCN) ₂	1:1	72	166	(Nadeln)
		·4H ₂ O			
(11)	KSCN	2:1	65	130–135	(feinkrist.)
		(2 H ₂ O)			
	Ca(SCN) ₂	1:1	54	120 (Zers.)	(Plättchen)
		·4H ₂ O			
(14)	KSCN	1:1	86	170–174	(Nadeln)
	RbI	1:1	80	194–196	(feinkrist.)
(20)	KSCN	1:1	54	99	(feinkrist.)
(21)	NaSCN	1:1	36	140	(Nadeln)

[a] Gelbe Kristalle.

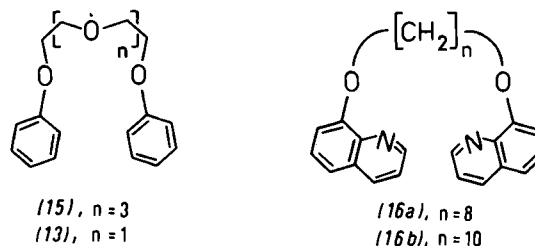
Eine sterische Behinderung der Komplexbildung durch die Methylgruppen in der Chinaldinverbindung (14) wird nicht beobachtet: Sie bildet kristalline Komplexe mit KSCN und RbI (Tabelle 2), deren ¹H-NMR-Spektren – insbesondere die starke Hochfeldverschiebung der Pyridin- und der Methylprotonen – erkennen lassen, daß schon in Lösung eine Helixstruktur vorliegt.

Von den Vergleichsverbindungen (13) und (15) mit Phenyl als zur Donorwirkung nicht fähiger Endgruppe konnten wir keine kristallinen Komplexe erhalten. Zwei durch eine Alkankette verknüpfte 8-Chinolylreste wie in (16) reichen gleichfalls nicht zur Bildung kristalliner Komplexe aus.

Andererseits scheinen nach ¹H-NMR-Befunden (δ CH₂O) bei der KSCN-Komplexbildung des formal neunzähligen Liganden (4)^[6] in CDCl₃ lediglich die sieben Ethersauerstoffatome herangezogen zu werden; die bei (3) und (14) beobach-

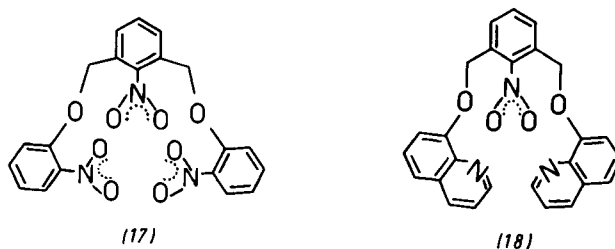


teten Hochfeldverschiebungen der Pyridinprotonen treten nicht auf. Messungen der Komplexbildungskonstanten (K_s) und der Kinetik der Komplexbildung und Dekomplexbildung

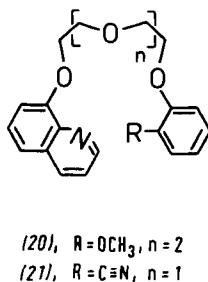
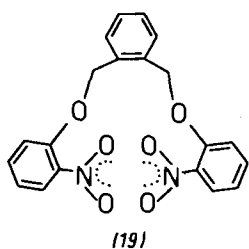


von (3) zeigen^[4a], daß die Bildung kristalliner Alkalimetallion-Komplexe nicht parallel geht mit der Komplexstabilität oder der Selektivität^[4c] der Komplexbildung in Lösung^[7]. Dies ist auch aus dem Befund zu folgern, daß (4) keinen kristallinen RbI-, jedoch einen KSCN-Komplex bildet, während (1) mit RbI und KSCN isolierbare Komplexe liefert.

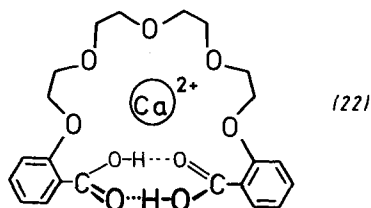
Es ist sehr bemerkenswert, daß bei UV-spektroskopischen K_s -Bestimmungen nicht nur Werte für 1:1-Stöchiometrie gefunden werden, sondern auch für andere Ligand:Kation-Verhältnisse: (3) bildet z. B. mit K⁺-Ionen 1:2-Komplexe. Dies kann so gedeutet werden, daß an noch nicht näher festzulegenden Ligandstellen mehrere Metallkationen Platz finden können. Die Bildung solcher lockerer Anlagerungskomplexe, die bei (3) für Mg²⁺-Ionen sogar die Verhältnisse 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 annehmen kann und damit im Gegensatz zur Vorstellung einer vollständigen Einhüllung des Kations wie bei cyclischen Kronenethern steht, erschwert die Messung der Komplexkonstanten durch Potentialmessungen mit üblichen ionenselektiven Elektroden.



Außer dem Endgruppen-Donoreffekt spielen geometrische Faktoren eine Rolle: Die mit einer hinreichenden Anzahl von bewährten Donoratomen bestückten Verbindungen (17) und (18) bilden weder kristalline Komplexe mit Alkalimetallsalzen noch transferieren sie Alkalimetallpermanganate in organische Phasen. Daß die 2-Nitrophenyl- gegenüber der 8-Chinolyl-Endgruppe in der Komplexbildung zurücksteht, ergibt sich schon qualitativ an dem etwas stärkeren Phasentransfer NaMnO₄/CHCl₃ beim Übergang von (6) zu (3) sowie von (19) zur entsprechenden 8-Chinolyl-Verbindung; letztere bildet auch im Gegensatz zu (19) einen kristallinen KSCN-Komplex.



Mit den erstmals synthetisierten unsymmetrischen offenkettigen Liganden (20) und (21) werden gleichfalls kristalline Alkalimetallion-Komplexe erhalten (Tabelle 2)^[6].



Die Dicarbonsäure (11) unterscheidet sich durch mehrere Eigenschaften von den Neutralliganden: Trotz der vergleichsweise hohen Acidität ($pK_1 \approx 3.8$, $pK_2 \approx 4.75$; zum Vergleich Benzoesäure: $pK = 4.4$; 2-Methoxybenzoesäure: $pK = 4.1$) werden die Carboxylprotonen in den kristallinen KSCN- und $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ -Komplexen (Tabelle 2) auch nach IR-spektroskopischen Befunden nicht abgespalten, was wir mit einer anziehenden intramolekularen Endgruppenwechselwirkung der Art (22) deuten. In dieser Hinsicht ist (11) ein Modell für biotische nichtcyclische, carboxylische Ionophore^[8]. Im Unterschied zu (11) komplexiert der Diester (10) zwar $\text{Ca}(\text{SCN})_2$, jedoch nicht KSCN und RbI.

Eingegangen am 1. März 1977 [Z 689]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 62107-72-6 / (1), KSCN-Komplex: 62126-43-6 /
(1), RbI-Komplex: 62126-44-7 / (2): 62107-73-7 /
(2), KSCN-Komplex: 62126-40-3 / (2), RbI-Komplex: 62126-41-4 /
(4): 62107-74-8 / (4), KSCN-Komplex: 62126-38-9 / (5): 62107-75-9 /
(6): 62107-76-0 / (6), KSCN-Komplex: 62126-36-7 / (7): 62107-77-1 /
(7), KSCN-Komplex: 62126-34-5 / (8): 62107-78-2 /
(8), KSCN-Komplex: 62126-32-3 / (9): 62107-79-3 / (10): 62107-80-6 /
(10), $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ -Komplex: 62126-63-0 / (11): 62107-81-7 /
(11), KSCN-Komplex: 62154-32-9 /
(11), $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ -Komplex: 62154-34-1 / (12): 62107-82-8 /
(13): 20768-77-8 / (14): 62107-83-9 / (14), KSCN-Komplex: 62154-22-7 /
(14), RbI-Komplex: 62126-61-8 / (15): 622-87-7 / (17): 62107-84-0 /
(18): 62107-85-1 / (19): 62107-86-2 / (20): 62107-87-3 /
(20), KSCN-Komplex: 62126-60-7 / (21): 62107-88-4 /
(21), NaSCN-Komplex: 62154-24-9 / KSCN: 333-20-0 / RbI: 1190-29-6 /
NaSCN: 540-72-7.

- [1] Ligandstruktur und Komplexierung, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. E. Weber, U. Heimann und W. Raßhofer für einzelne experimentelle Beiträge. – 11. Mitteilung: W. Raßhofer, F. Vögtle, Justus Liebig's Ann. Chem. 1977, im Druck.
[2] E. Weber, F. Vögtle, Tetrahedron Lett. 1975, 2415.
[3] W. Saenger, H. Brand, F. Vögtle, E. Weber in B. Püllman: Proceedings of the 9. Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry. D. Reidel, Dordrecht 1977.
[4] a) B. Tümmler, G. Maass, E. Weber, W. Wehner, F. Vögtle, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977), im Druck; b) Übersicht: B. C. Pressmann, Annu. Rev. Biochem. 45, 501 (1976); c) M. Güggi, M. Oehme, E. Pretsch, W. Simon, Helv. Chim. Acta 59, 2417 (1976); dort Hinweise auf frühere Arbeiten.
[5] Wir danken Dozent Dr. W. Saenger, Max-Planck-Institut Göttingen, für diese Untersuchungen und für die Mitteilung der Ergebnisse.
[6] Eine Röntgenstrukturanalyse ist im Gange [5].

[7] $\lg K_S$ beträgt für den 1:1 (1:2)-Natriumkomplex mit (3) $3.22 (2.49) \pm 0.01$, für den Kaliumkomplex $3.51 (2.14) \pm 0.02$. Für die Geschwindigkeitskonstanten der Komplexierung (Dekomplexierung) werden Werte der Größenordnung $10^9 (10^4)$ gemessen.
[8] Zur Sonderstellung der carboxylhaltigen Ionophore vgl. [4b].

Isolierung isomerer Iodohydroborate des Typs $[\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}\text{I}_n]^{2-}$

Von Klaus-Georg Bührens und Wilhelm Preetz^[*]

Für die kürzlich von uns durch Hochspannungselektrophorese isolierten Halogenohydroborat-Ionen $\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}\text{X}_n^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $n = 1-10$)^[1] ist eine mit steigenden Werten von n (bis 5) stark zunehmende Anzahl geometrischer Isomere denkbar^[2]. Die Frage ist, ob sich bei der elektrophilen Substitution alle Isomere in den Mengenverhältnissen der statistischen Erwartung oder aber bestimmte davon bevorzugt bilden, wie nach LCAO/MO-Rechnungen erwartet wird^[3].

Die elektrophoretische Trennung ergibt bei längerer Dauer (3 h) im Falle der niederen Iodohydroborate aufgespaltene Zonen (Abb. 1a). In geringerem Maße beobachtet man auch bei den bromierten Spezies Nebenzonen, die jedoch nicht isolierbar sind. Bei den chlorierten Spezies fehlen die Aufspaltungen völlig.

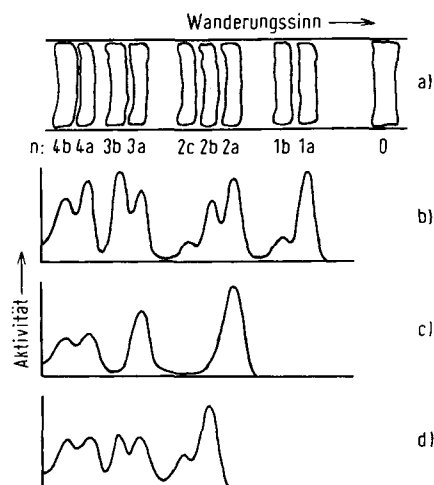


Abb. 1. a) Pherogramm, b) Aktivitätsverteilungskurve der mit ^{131}I markierten Verbindungen $\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}\text{I}_n^{2-}$ ($n = 1-4$); c) Folgeprodukte von 2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{I}_2^{2-}$ (1b) mit $^{131}\text{I}_2$; d) Folgeprodukte von 1- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{I}_2^{2-}$ (1a) mit $^{131}\text{I}_2$.

Die Analyse der aus den getrennten Unterzonen isolierten Substanzen zeigt, daß es sich um isomere Iodohydroborate handelt. Das Reaktionsschema für die Bildung der elektrophoretisch nachgewiesenen Spezies konnte aufgeklärt werden, die isolierten Verbindungen mit ihren charakteristischen IR-Frequenzen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Isomerentrennung gelingt aufgrund der unterschiedlichen Molekülgestalt, da die Ionenbeweglichkeit von der Ionenform abhängt^[4]. Kugelförmige Ionen haben einen geringeren Reibungswiderstand, wandern also im elektrischen Feld schneller als gleich schwere stabförmige Teilchen. In (1b) ist die Molekülachse im Vergleich zu $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ um ca. 20% verlängert. (1a) ist dagegen kompakter und wandert deshalb etwas schneller. Die Zuordnung ist gesichert, weil dieses Isomerenpaar auf einem unabhängigen Weg zugänglich ist^[5]. Mit

[*] Prof. Dr. W. Preetz, Dr. K.-G. Bührens
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40-60, D-2300 Kiel