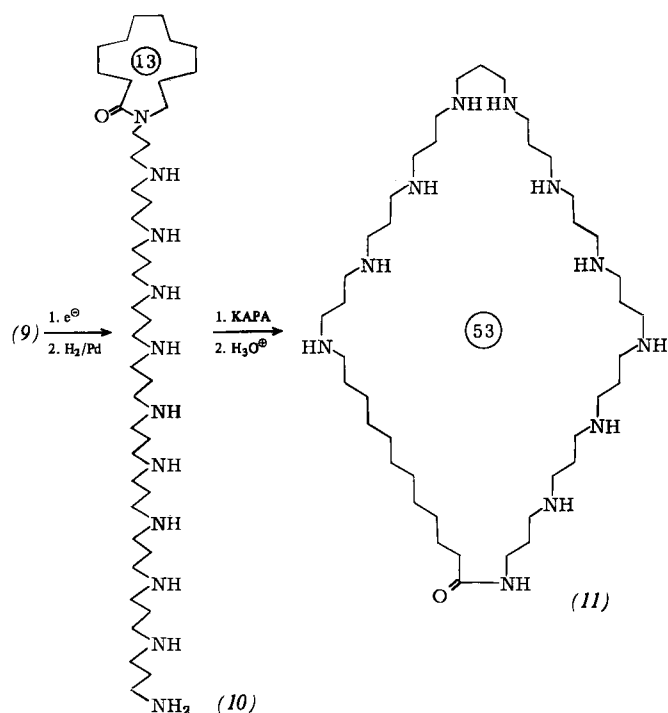


Schema 3



die strukturverwandten 21- und 33gliedrigen Polyaminolactame sich von ihren isomeren Vorstufen unterscheiden^[2, 9]:

a) Für (11) findet man bei der DC-Analyse [Kieselgel (Merck); $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}/25\text{proz. Ammoniak} = 3:5:3$] einen größeren R_f -Wert als für (10), die korrespondierenden *N*-Acetyl-derivate hingegen weisen umgekehrte Laufeigenschaften auf ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 1:1$).

b) Beim Fluram-Test^[10] für primäre Amine zeigt (10) eine starke hellgrüne Fluoreszenz bei 360 nm, während das nur sekundäre Aminogruppen enthaltende (11) nicht fluoresziert.

c) Das IR-Spektrum (CHCl_3) von (10) ist charakterisiert durch eine Bande bei 1620 cm^{-1} (*N,N*-disubstituiertes Amid), das von (11) durch die Amid-I- und Amid-II-Banden bei 1660 und 1515 cm^{-1} (*N*-monosubstituiert).

Wie Untersuchungen an Modellverbindungen deutlich machen^[3], verläuft die Umamidierungsreaktion von (10) nach (11) als „Zip“-Reaktion^[2] stufenweise, wobei jeweils ein 6gliedriger Ring durch Angriff eines *N,N*-disubstituierten Aminstickstoffs am Lactam-Carbonylkohlenstoff gebildet wird, der durch Öffnung eine Ringerweiterung um vier Glieder bewirkt. Endstufe ist das resonanzstabilisierte Amidanion (unter Ein-schluß der terminalen Aminogruppe). Unsere Befunde zeigen, daß durch die „Zip“-Reaktion beliebig große Macrocyclen synthetisiert werden können, die das Strukturelement $-(\text{CH}_2)_3-\text{N}-$ enthalten.

Eingegangen am 23. Dezember 1977 [Z 901]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 70-55-3 / (2): 38353-77-4 / (3): 17415-89-3 / (4): 65545-56-4 / (5): 65545-57-5 / (6): 65545-58-6 / (7): 65545-59-7 / (8): 65605-32-5 / (9): 65605-33-6 / (10): 65605-34-7 / (11): 65545-60-0 / *N*-(3-Brompropyl)phthalimid: 5460-29-7 / 1-Brom-3-chlorpropan: 109-70-6.

[1] 5. Mitteilung über Umamidierungsreaktionen (Teil der Dissertation U. Kramer). Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. – 4. Mitteilung: U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978), im Druck.

[2] U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse, H. Schmid, *Angew. Chem.* 89, 899 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 861 (1977).

[3] A. Guggisberg, U. Kramer, Ch. Heidelberger, R. Charubala, E. Stephanou, M. Hesse, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

[4] a) H. J. Veith, *Angew. Chem.* 88, 762 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 696 (1976); *Tetrahedron* 33, 2825 (1977). – b) Mangels Eich-

substanzen war eine genauere M^+ -Bestimmung nicht möglich. – c) Dr. H. J. Veith, Technische Hochschule Darmstadt, danken wir für die Aufnahme der FD-Massenspektren (Varian-MAT 311).

[5] L. Horner, H. Neumann, *Chem. Ber.* 98, 1715, 3462 (1965); A. Guggisberg, P. van den Broek, M. Hesse, H. Schmid, E. Schneider, K. Bernauer, *Helv. Chim. Acta* 59, 3013 (1976).

[6] Dr. A. Lorenzi und N. Bild, Universität Zürich, danken wir für die Aufnahme der FD-Massenspektren (Varian-MAT 711).

[7] C. A. Brown, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 222.

[8] A. Guggisberg, B. Dabrowski, U. Kramer, Ch. Heidelberger, M. Hesse, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

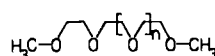
[9] U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse, H. Schmid, noch unveröffentlicht.

[10] S. Udenfriend, S. Stein, P. Böhlen, W. Dairman, W. Leimgruber, M. Weigle, *Science* 178, 871 (1972).

Komplexe kurzkettiger Oligoethylenglykoether mit nur einer starren Donor-Endgruppe^[**]

Von Ulrich Heimann und Fritz Vögtle^[*]

Während einfache Oligoethylenglykol-dimethylether wie Pentaglyme (1), $n = 3$, nach Literaturangaben^[1] keine kristallinen Komplexe mit Alkali- und Erdalkalimetallsalzen bilden^[2], ist dies für „nichtcyclische Kronenether“ (2), $n \geq 1$, die durch aromatische Donor-Endgruppen (E) versteift sind, leicht möglich^[3].

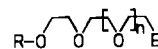


(1)



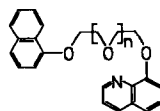
(2)

In der vorliegenden Arbeit wird der Frage nachgegangen, ob eine Donor-Endgruppe E wie in (3) bereits genügt, um kristalline Alkalimetallion-Komplexe isolieren zu können. Trifft dies zu, so stellt sich die weitere Frage, wie kurz die Oligoethylenglykoether-Kette im Grenzfall sein darf.

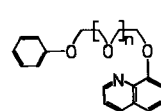


(3)

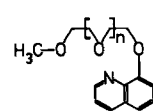
Wir fanden: Je stärker man die Donor-Endgruppe E wählt, um so schwächer koordinierend kann das andere Ende der Kette sein. So erhält man im Falle der nur vier- bis sechszähligen Neutralliganden (4)–(6) mit einer 8-Chinolyoxy-Gruppe auf der einen Seite und einer 1-Naphthyloxy-, Phenoxy- oder sogar Methoxy-Gruppe am anderen Kettenende noch kristalline Komplexe mit einer Reihe von Salzen (Tabelle 1). Eine gut wirksame Endgruppe reicht auch bei (7)–(9) aus, daß sich kristalline Alkalimetallion-Komplexe isolieren lassen.



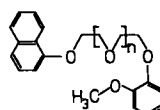
(4)



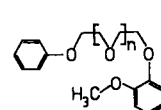
(5)



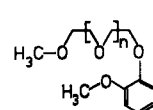
(6)



(7)



(8)



(9)

Das an E anschließende Kettenstück kann sich in einer Ebene um das Kation wickeln; einer zweiten Donor-Endgruppe bedarf es zur Bildung kristalliner Komplexe^[4] offenbar

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. U. Heimann
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

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

nicht, doch kann sie zur Stabilisierung, vor allem zur Erhöhung der Komplexbildungskonstante beitragen^[5].

Tabelle 1. Synthetisierte Liganden und Komplexe mit Alkalimetallsalzen.

Ligand [a]	Kettenlänge n	Komplex [a, b] mit	Stöchiometrie	Fp [°C]
(4a)	2	NaClO ₄	1:1	130–131
(4b)	3	KSCN	1:1	152
(5a)	2	NaClO ₄	1:1	124–125
(5b)	3	KSCN	1:1 [c]	91–92
(6a)	1	NaSCN	1:1	142
(6b)	2	NaClO ₄	1:1	116–118
(6c)	3	KSCN	1:1	88–90
(7a)	2	[d]		
(7b)	3	NaClO ₄	1:1	99–100
(8a)	2	[d]		
(8b)	3	NaClO ₄	1:1	73–74
(9a)	2	[d]		
(9b)	3	NaClO ₄	1:1	102

[a] Von allen Liganden und ihren Komplexen wurden korrekte Analysedaten und/oder hochaufgelöste Massenspektren erhalten.

[b] Alle Komplexe sind farblos.

[c] Enthält zusätzlich 0,5 mol H₂O.

[d] Alkalimetallsalze werden komplexiert; es läßt sich aber keine einfache Stöchiometrie Ligand : Salz feststellen.

Der ¹H-NMR-spektroskopische Vergleich des Naphthol ethers (4a) mit dem Phenolether (5a) gibt Aufschluß über die Anordnung der donorlosen Kettenenden im Komplex: Während man für (4a) beim Übergang vom freien Liganden zum Komplex eine starke Hochfeldverschiebung der Signale des α- und β-Chinolinprotons beobachtet, ist beim Komplex von (5a) lediglich das Signal des α-Chinolinprotons zu höherem Feld verschoben. Da in beiden Fällen eine räumliche Nachbarschaft zwischen Naphthalin- bzw. Benzol- und Chinolinring anzunehmen ist, kann der Unterschied mit dem größeren Anisotropiebereich des Naphthalinkerns interpretiert werden. Die gegenseitige Orientierung der Kettenenden in den neuartigen Komplexen sowie die Anordnung von Zentralion und Donorzentren wird durch Röntgen-Strukturanalysen aufgeklärt^[4].

Durch Variation der Donor-Endgruppe E auf der einen und des lipophilen Kettenendes auf der anderen Seite läßt sich eine Vielfalt von Ligand/Komplex-Topologien konstruieren, wobei Lipophilie/Hydrophilie-Balance, Komplexstabilitätskonstante und Komplexbildungskinetik^[6] fast stufenlos steuerbar sind, wie es für einige Anwendungsbereiche^[7] wichtig erscheint.

Eingegangen am 15. Dezember 1977 [Z 898a]

CAS-Registry-Nummern:

(4a): 65496-10-8 / (4b): 65496-11-9 / (5a): 65496-12-0 / (5b): 65496-13-1 / (6a): 57310-80-2 / (6b): 65496-14-2 / (6c): 65496-15-3 / (7a): 65496-16-4 / (7b): 65496-17-5 / (8a): 65496-18-6 / (8b): 65545-78-0 / (9a): 65496-19-7 / (9b): 65496-20-0

Tabelle 1, Komplexe von oben nach unten:

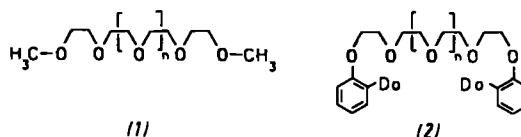
65504-68-9 / 65504-70-3 / 65504-72-5 / 65504-74-7 / 65504-76-9 / 65504-78-1 / 65504-80-5 / 65504-82-7 / 65504-84-9 / 65504-86-1.

- [1] C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 2495, 7017 (1967).
- [2] Bei zahlreichen Komplexbildungsversuchen mit nichtcyclischen Neutral-liganden [3] konnten auch wir dies bisher nicht beobachten.
- [3] E. Weber, F. Vögtle, Tetrahedron Lett. 1975, 2415; F. Vögtle, H. Sieger, Angew. Chem. 89, 410 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 396 (1977); W. Raßhofer, F. Vögtle, Chem. Ber., im Druck; W. Raßhofer, G. Oepen, F. Vögtle, *ibid.*, im Druck.
- [4] Röntgen-Strukturanalysen ausgewählter Komplexe sind im Gange: Prof. Dr. W. Saenger et al., Göttingen.
- [5] Vgl. H. Sieger, F. Vögtle, Angew. Chem. 90, 212 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 3 (1978).
- [6] Übersicht: B. Tümmler, G. Maass, E. Weber, W. Wehner, F. Vögtle, J. Am. Chem. Soc. 90, 4683 (1977).
- [7] Vgl. J. G. Schindler, R. Denhardt, W. Simon, Chimia 31, 404 (1977); J. G. Schindler, Biomed. Tech. 22, 235 (1977).

Erdalkalimetallion-Komplexe einfacher Oligoethylen-glykolether^[**]

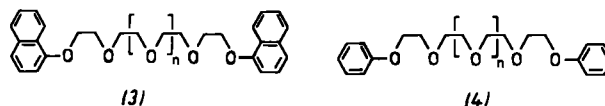
Von Heinz Sieger und Fritz Vögtle^[*]

Ausgangspunkte dieser Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Struktur und Komplexbildung einfacher Neutral-liganden waren: a) Glymeverbindungen des Typs (1) bilden nach Literaturangaben keine kristallinen Alkalimetallion-Komplexe^[1]; b) „nichtcyclische Kronenether“ (2) mit starren Donor-Endgruppen (Do = Donorzentrum in der Endgruppe) bilden solche Komplexe leicht^[1].



Die Fragestellung, auf röntgenographischen Strukturvergleichen einiger Komplexe der Liganden (2) beruhend^[2], lautete: Wie kurzkettig und mit wie wenig donorwirksamen Kettenenden ausgestattet können Oligoethylen-glykolether gerade noch kristalline Komplexe mit Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen bilden?

Sorgfältige Kristallisationsversuche ergaben, daß mit den Polyethern (3) und (4), die zwei donorlose aber starre Arylgruppen an den Enden sowie mindestens fünf Ethersauerstoffatome enthalten (n ≥ 1), kristalline Komplexe insbesondere mit Erdalkalimetallionen isoliert werden können. Einige, darunter auch der Alkalimetallion-Komplex von (3c), sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.



Verkürzt man die Oligoalkoxykette in (3) und (4) auf nur noch vier Sauerstoffatome (n = 0), so werden – in Einklang mit den Befunden Pedersens^[5a] – keine kristallinen Komplexe erhalten.

Tabelle 1. Kristalline Erdalkali- und Alkalimetallion-Komplexe der synthetisierten Oligoethylen-glykolether [6].

Ligand [a]	Kurzbezeichnung	Komplex [a] mit	Stöchiometrie [b]	Fp [°C]
(3a)	O ₄ (Naph) ₂	Ca(SCN) ₂ · 4 H ₂ O	[c]	163
(3b)	O ₆ (Naph) ₂	Ba(SCN) ₂ · 2 H ₂ O	1:1:1	120
(3c)	O ₇ (Naph) ₂	NaClO ₄	1:1	111
(3d)	O ₈ (Naph) ₂	Ba(SCN) ₂ · 2 H ₂ O	1:1:1	117
(4a)	O ₆ (Ph) ₂	Ba(SCN) ₂ · 2 H ₂ O	1:1: 1/2	138–141
(4b)	O ₇ (Ph) ₂	Ba(SCN) ₂ · 2 H ₂ O	1:1: 1/2	135
(4c)	O ₈ (Ph) ₂	Ba(SCN) ₂ · 2 H ₂ O	1:1	111–115
(5a)	O ₇ (Me) ₂	Ba(SCN) ₂ · 2 H ₂ O	1:1	141–142
(5b)	O ₈ (Me) ₂	Ca(SCN) ₂ · 4 H ₂ O	1:2:1	160 (Zers.)

[a] Von allen Liganden und ihren Komplexen wurden korrekte Analysedaten und/oder hochaufgelöste Massenspektren erhalten.

[b] Ligand : Salz : H₂O.

[c] Dieser umkristallisierbare Komplex ergibt bei der Elementaranalyse reproduzierbare Werte, aus denen aber keine einfache Stöchiometrie hervorgeht.

Der fest/flüssig-Transfer von Permanganat und der flüssig/flüssig-Transfer von Pikrat^[3] durch die Liganden mit donorlosen Kettenenden in organische Phasen ist wesentlich schwächer.

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

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