

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]	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 hochauflöste 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 Naphtholethers (4a) mit dem Phenoletther (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 Komplexierungskinetik^[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 Komplexierungsversuchen 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).

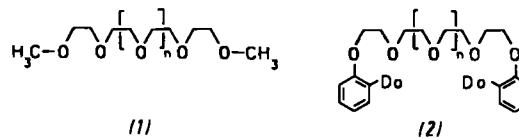
[6] Übersicht: B. Tümler, G. Maass, E. Weber, W. Wehner, F. Vögtle, J. Am. Chem. Soc. 90, 4683 (1977).

[7] Vgl. J. G. Schindler, R. Dennhardt, W. Simon, Chimia 31, 404 (1977); J. G. Schindler, Biomed. Tech. 22, 235 (1977).

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

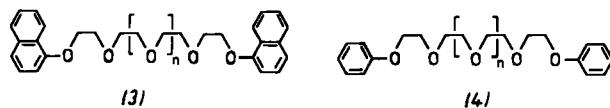
Von Heinz Sieger und Fritz Vögtle^[*]

Ausgangspunkte dieser Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Struktur und Komplexierung 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 Oligo-oxaalkankette 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]	Kurz- bezeichnung	Komplex [a] mit	Stöchiometrie [b]	Fp [°C]
(3a)	O ₃ (Naph) ₂	Ca(SCN) ₂ · 4H ₂ O	[c]	163
(3b)	O ₆ (Naph) ₂	Ba(SCN) ₂ · 2H ₂ O	1:1:1	120
(3c)	O ₇ (Naph) ₂	NaClO ₄	1:1	111
(3d)	O ₈ (Naph) ₂	Ba(SCN) ₂ · 2H ₂ O	1:1:1	117
(4a)	O ₃ (Ph) ₂	Ba(SCN) ₂ · 2H ₂ O	1:1:1/2	138–141
(4b)	O ₆ (Ph) ₂	Ba(SCN) ₂ · 2H ₂ O	1:1:1/2	135
(4c)	O ₉ (Ph) ₂	Ba(SCN) ₂ · 2H ₂ O	1:1	111–115
(5a)	O ₇ (Me) ₂	Ba(SCN) ₂ · 2H ₂ O	1:1	141–142
(5b)	O ₁₀ (Me) ₂	Ca(SCN) ₂ · 4H ₂ O	1:2:1	160 (Zers.)

[a] Von allen Liganden und ihren Komplexen wurden korrekte Analysedaten und/oder hochauflöste 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 schwä-

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. H. Sieger

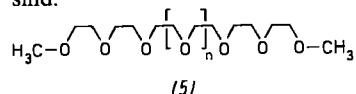
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

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

cher als bei den Liganden (2) mit zwei Donor-Endgruppen. Entsprechendes gilt für die Komplexstabilitäten der Neutral-liganden (3) und (4)^[4].

Die Bildung eines Pseudocyclus oder einer Helix während der Komplexierung der schwachen Liganden (3) oder (4) in Lösung kann an der Hochfeldverschiebung der Signale der aromatischen und aliphatischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) abgelesen werden. Erst bei hinreichend langer Kette (sechs CH₂CH₂O-Einheiten) erkennt man die Komplexierung nur noch an der Hochfeldverschiebung für die aliphatischen CH₂-Protonen.

Durch das Ergebnis ermutigt, daß die kurzkettigen Oligoethylenglykol-diarylether (3) und (4) ($n \geq 1$) kristalline Erdalkalimetallion-Komplexe bilden, überprüften wir auch die Komplexbildung der schon lange bekannten Oligoethylenglykol-dimethylether (1) (Glymes)^[3]. Von ihnen konnten noch keine kristallinen Komplexe mit Alkali- und Erdalkalimetallionen isoliert werden, obwohl dies mehrfach versucht worden war^[5]. Es überrascht daher, daß wir jetzt mit Heptaglyme und sogar mit Hexaglyme kristalline Komplexe [mit Ca(SCN)₂ und Ba(SCN)₂] erhielten, deren Daten in Tabelle 1 aufgeführt sind.



Die Oligoethylenglykol-diaryl- und -dialkylether (3), (4) bzw. (5) sind trotz ihrer geringen Komplexbildungskonstanten wegen der zu erwartenden hohen Selektivität^[4] gegenüber Alkali- und Erdalkalimetallionen von Interesse, z. B. für Mikroelektrodensysteme^[11]. Die Liganden (3)–(5) markieren einen Grenzbereich der Komplexierung, was die Kristallisierbarkeit der Komplexe betrifft; sie gehören aber auch, bei abnehmender Kettenlänge, zu den einfachsten Ligandsystemen überhaupt. Die Isolierung der neuen Komplexe beweist, daß Glymes mit Lösungsmitteln und Kationen nicht nur „wechselwirken“ (Solvations-Assoziations-Effekte)^[3], sondern definierte Komplexe bilden, deren Studium grundlegend erscheint.

Eingegangen am 15. Dezember 1977 [Z 898 b]

CAS-Registry-Nummern:

- (3a) ·Ca(SCN)₂: 65545-40-6 / (3b) ·Ba(SCN)₂: 65545-38-2 /
- (3c) ·NaClO₄: 65545-36-0 / (3d) ·Ba(SCN)₂: 65545-34-8 /
- (4a) ·Ba(SCN)₂: 65545-32-6 / (4b) ·Ba(SCN)₂: 65545-30-4 /
- (4c) ·Ba(SCN)₂: 65545-28-0 / (5a) ·Ba(SCN)₂: 65545-26-8 /
- (5b) ·Ca(SCN)₂: 65545-24-6.

[1] Vgl. U. Heimann, F. Vögtle, Angew. Chem. 90, 211 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 3 (1978); zit. Lit.

[2] W. Saenger, H. Brand, B. S. Reddy, I. H. Suh, G. Weber, noch unveröffentlicht.

[3] Übersicht: F. Vögtle, E. Weber, Kontakte (Merck) 2/77, 16.

[4] Zur Komplexstabilität von Oligoethylenglykolethern in Lösung vgl. [3] sowie G. Chaput, G. Jeminet, J. Juillard, Can. J. Chem. 53, 2240 (1975); U. Takaki, J. Smid, J. Am. Chem. Soc. 96, 2588 (1974); E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, Th. C. Tarnowski, St. S. Moore, D. J. Cram, ibid. 99, 2564 (1977); B. Tümler, G. Maass, E. Weber, W. Wehner, F. Vögtle, ibid. 99, 4683 (1977).

[5] a) C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 2495, 7017 (1967); b) R. J. Levins, Anal. Chem. 43, 1045 (1971); c) E. Weber, F. Vögtle, Tetrahedron Lett. 1975, 2415.

[6] Anmerkung bei der Korrektur (9. 2. 1978): Inzwischen erhielten wir auch den O₅(Ph)₂ · Ba(SCN)₂ · 1 H₂O-Komplex, Fp = 85°C (Zers.).

Divinylketon als Michael-Acceptor

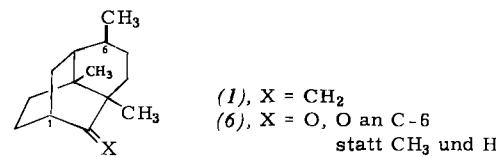
Von Dietrich Spitzner^[*]

Synthesen tricyclischer Sesquiterpene wie Seychellen (1) motivierten den Versuch, das dieser Verbindung nahestehende

[*] Dr. D. Spitzner

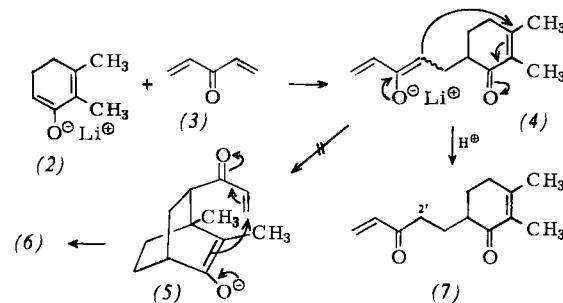
Institut für Chemie der Universität Hohenheim
Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70

3,8-Dimethyltricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undecan-2,6-dion (6) in einem Zug durch drei konsekutive Michael-Additionen darzustellen.

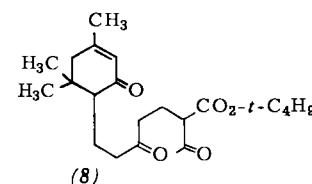


In Anlehnung an den Befund, daß ein unter kinetischer Kontrolle erzeugtes Cyclohexadienolat vom Typ (2) mit Acrylsäureester via doppelte Michael-Addition zu 5-Oxobicyclo[2.2.2]octan-2-carbonsäureester reagiert^[11], verwendeten wir statt Acrylsäureester den potentiell zweiwertigen Michael-Acceptor Divinylketon (3)^[22].

Es ist bekannt^[3], daß bei der aprotischen Michael-Addition die Polymerisation der Additionsreaktion mit dem gewünschten Donor den Rang abläuft. Dennoch erhielten wir ein 1:1-Addukt (EI-MS: *m/e* = 206, M⁺) aus (2) und (3). Sowohl das IR-Spektrum [Film; 3100 (C=CH₂), 1670 cm⁻¹ (Enon)] als auch das 270MHz-¹H-NMR-Spektrum^[4] [CDCl₃; δ = 6.40–5.81 (ABX, Vinyl), 2.72 (t, 2'-H), 2.36 (br. s), 1.89 (br. s, CH₃), 1.75 (br. s, CH₃), mehrere Multiplets zwischen 2.36 und 1.55] und insbesondere das ¹³C-NMR-Spektrum^[4] [CDCl₃; δ = 200.4 (zwei CO-Gruppen, die erst durch Zugabe von Yb(fod)₃ unterscheidbar werden); 153.6, 136.3, 130.2, 127.8 (olefin. C); 44.6 (CH); 37.0, 31.5, 27.8, 24.3 (CH₂); 21.0, 10.8 (CH₃)] beweisen, daß (7) entstanden war, also nur die erste der drei möglichen Additionen erfolgte. Die zum Tricyclus (6) führenden intramolekularen Folgeadditionen unterbleiben.



Während also (3) unter den üblichen Bedingungen zur doppelten Michael-Addition befähigt ist, reagiert es unter aprotischen Bedingungen mit Anionen wie (2) als einwertiger Acceptor und erweist sich damit als ein mögliches C-5-Synthetron für Terpen- und Steroidsynthesen. Beispielsweise läßt sich ein analog synthetisiertes Addukt aus (3) und Isophoron mit Acetessigsäure-*tert*-butylester unter konventionell protonischen Bedingungen regioselektiv zum Monoaddukt (8) umsetzen (55.6%), das seinerseits nach Verseifung und Decarbonylierung unter Aldolkondensation weiterreagieren kann^[5].



α -ständige Trialkylsilyl-Gruppen^[3] in (3) sollten einen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf dieser aprotischen Michael-Addition haben.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von (2) in Tetrahydrofuran (THF), hergestellt aus 2,3-Dimethyl-2-cyclohexenon (9) und Lithium-iso-