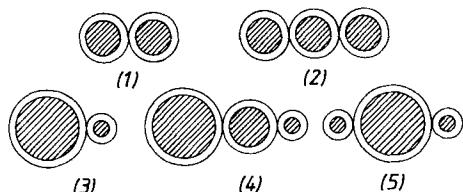


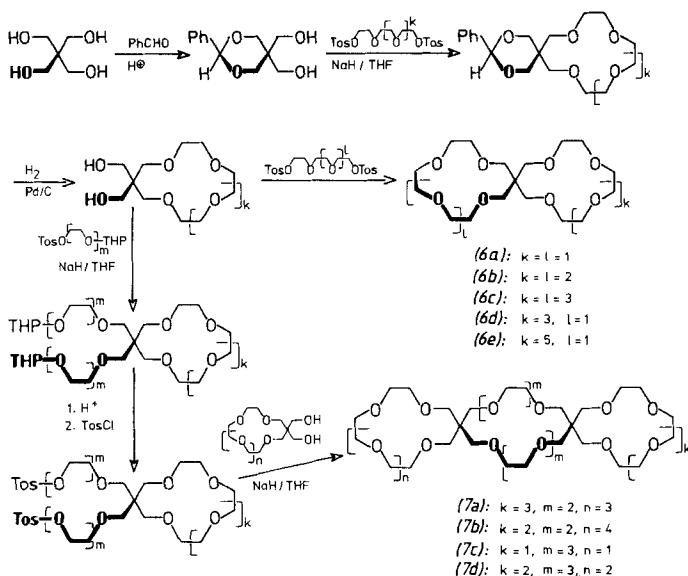
„Mehrfach-Kronenether“ mit multipler Selektivität^[**]

Von Edwin Weber^[*]

Während die Chemie organischer Neutralliganden in Hinblick auf das Erkennen einzelner Kationen-/Anionensorten und von ungeladenen Molekülen vorangetrieben wurde^[1], scheint über Rezeptoren zur gemeinsamen selektiven Komplexbildung mehrerer verschiedenartiger Alkalimetall-/Erdalkalimetall- und Schwermetallionen bisher nichts bekannt zu sein. Wir berichten über die ersten Kronenether-Kombinationen („Mehrfach-Kronenether“) vom Typ (1)–(5), in denen mehrere Ringe mit maßgeschneiderter Hohlraumgröße und Donorausstattung über Spiro-C-Atome verknüpft sind.



Solche „Mehrfach-Kronenether“ sollten nicht nur zur Analyse von Salzgemischen nützlich sein^[2], sondern interessieren auch zur enzymanalogen Komplexbildung polyfunktioneller organischer Verbindungen und von Polyelektrolyten^[3] sowie als Modelle für Kationkontakt-, Ladungsaustausch- und Energietransportvorgänge^[4]. Die Synthese konkreter Liganden der Topologien (1)–(5), z. B. von (6) und (7), gelang ausgehend von Pentaerythrit^[5] (Tos = Toluolsulfonyl, THP = Tetrahydropyranyl).



Die Liganden (6a)–(6e) und (7a)–(7d) erwiesen sich generell als Rezeptoren, die mehrere Kationen zugleich aufnehmen; außerdem lässt sich das Verhältnis Ionenradius/Kronenetherhohlraum (Donoranzahl) für jeden Ring nach Wunsch abstimmen.

Der Zweifach-Kronenether (6b) (farbloses viskoses Öl)^[6] bildet z. B. leicht einen 1:2-Komplex mit NaSCN oder mit Ca(SCN)₂, d. h. die beiden gleichartigen „Krone-5,5“-Ringe^[7] werden – wie in (1) – mit je einem Metallion belegt (Ta-

belle 1). Gleiches trifft für den voluminöseren „Dikrone-6,6“-Liganden (6c) (farbloses viskoses Öl) und BaI₂ sowie für (6a) (farblose Kristalle, Fp = 78–79 °C) und LiI zu. In Übereinstimmung hiermit nimmt der Dreifach-Kronenether (7a) (farbloses viskoses Öl) insgesamt drei K⁺-Ionen in den räumlich passenden „6,6,6“-Untereinheiten auf und wirkt somit als *trifunktionaler* Kationrezeptor.

Tabelle 1. Komplexe der Mehrfach-Kronenether (6) und (7).

Ligand Nr.	Typ	Stöchiometrie Ligand:Salz	Komplex Salz	Fp [°C]
(6a)	,4,4“	1:2 (2H ₂ O)	LiI	>300, Zers.
(6b)	,5,5“	1:2	NaSCN	204–206
		1:2	Ca(SCN) ₂	>300, Zers.
		1:1	KSCN	193–195
		3:4	Ba(SCN) ₂	234 (Sintern bei 229 °C)
(6c)	,6,6“	1:2 (1H ₂ O)	BaI ₂	>350, Zers.
		1:2 (1H ₂ O)	Ba(SCN) ₂	275–276
		1:2 (4H ₂ O)	LiI	72–74
(6d)	,4,6“	1:1:1	LiI, BaI ₂	280, Zers.
		1:2	LiI	196–198
		1:1 (2H ₂ O)	BaI ₂	225 (Sintern bei 95 °C)
(7a)	,6,6,6“	1:3	KSCN	273–275

Unter ungünstigen Verhältnissen Hohlraumgröße/Ionenvolumen, wenn beispielsweise das Kation zu groß ist, entstehen in der Regel keine mehrkernigen Komplexe: (6b) bildet mit KSCN nur noch einen 1:1-Komplex; im Falle von Ba(SCN)₂ entsteht ein stöchiometrischer 3:4-Komplex.

Untersuchungen zur Trennung von Kationen nach ihrer Ladung forderte der Befund heraus, daß auf Zugabe eines 1:1-Gemisches von NaSCN und Ca(SCN)₂ zu einer Lösung des „5,5“-Liganden (6b) in Aceton/Essigester nahezu quantitativ der 1:2-Komplex mit Na⁺ (siehe Tabelle 1) ausfällt; unter gleichen Bedingungen liefert [15]Krone-5 hingegen den 1:1-Komplex mit Ca(SCN)₂. (6b) wurde auch zu einer Lösung von KSCN und Ba(SCN)₂ (2:1, in Aceton) gegeben, wobei der gleiche Ba²⁺-Komplex (siehe Tabelle 1) wie in Abwesenheit von K⁺-Ionen entstand. (6c) und KSCN/Ba(SCN)₂ (1:1, in Aceton) bilden einen 1:2-Komplex mit Ba(SCN)₂.

Die *unsymmetrischen* Doppel- (6d), (6e) [vgl. (3)] und Dreifach-Kronenether (7b)–(7d) [vgl. (4), (5)] sollten mehrere verschiedene große Kationen aufnehmen: Aus einem 1:1:1-Gemisch von (6d) (farbloses viskoses Öl), LiI und BaI₂ in Aceton/Essigester wird dementsprechend ein analysemreiner Komplex isoliert, der die Komponenten im Verhältnis 1:1:1 enthält. Bemerkenswerterweise gelang dies bisher nur mit dieser Kombination von Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Salzen.

Versucht man die unterschiedlichen Ringgrößen des „4,6“-Liganden (6d) auch zu nutzen, um gemischte Mehrkernkomplexe ausschließlich mit Alkalimetallionen herzustellen, so wird – z. B. mit LiI/KI (1:1, in Aceton) – unerwartet ein 1:2-Komplex mit LiI erhalten. Offenbar sind zur ungleichen Besetzung der verschiedenen großen Ringe in (6d) neben Größendifferenzen der Metallionen zusätzlich Ladungs- (oder Polarisierbarkeits-)unterschiede notwendig.

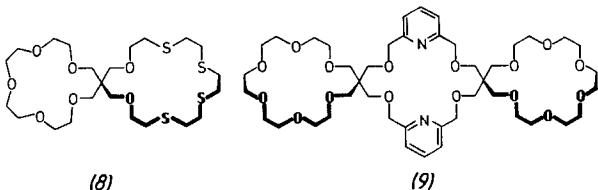
Bei der Reaktion von (6d) mit BaI₂ (1:1) wurde ein 1:1-Komplex isoliert, der zwei H₂O enthält. Er dürfte das Ba²⁺-Ion im „6“-Kompartiment einschließen, während der „4“-Teil möglicherweise die H₂O-Moleküle koordinativ beansprucht. Aus (6c) und LiI allein geht ein 1:2-Komplex mit vier H₂O hervor. Wie die Li⁺-Ionen verteilt sind, ließ sich aus spektroskopischen Daten nicht entscheiden.

Zur weiteren Selektivitätsabstufung der Ringe in (6) und (7) wurden auch *unterschiedliche* Donoratome – wie in (8)

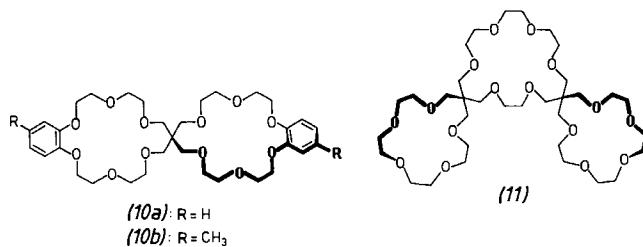
[*] Dr. E. Weber

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

[**] Prof. Dr. F. Vögtle sei für Diskussionsbeiträge gedankt, Fr. E. Wahrburg für experimentelle Mithilfe.



und (9) – in die Ringe eingebaut^[8]. (8) (farbloses viskoses Öl) bietet einen Hohlraum für Alkalimetall-/Erdalkalimetall- und einen für Übergangsmetallionen an, (9) (farblose Kristalle, $F_p = 123\text{--}125^\circ\text{C}$) ist eine Kombination aus zwei Alkalimetall-/Erdalkalimetall-freundlichen Ringen und einem Schwermetall-freundlichen Ring. Von (9) konnte ein gemischter 1:2:1-(Ligand: $\text{K}^+ : \text{Co}^{2+}$)-KSCN/ $\text{Co}(\text{SCN})_2$ -Komplex ($F_p = 106\text{--}108^\circ\text{C}$) isoliert werden, der das Co^{2+} -Ion wahrscheinlich im mittleren Ring enthält.



Weitere Spirogerüst-/Heteroatomkombinationen^[8] – z. B. (10a) (farblose Kristalle, $F_p = 77\text{--}78^\circ\text{C}$), der *chirale* Ligand (10b) (farblose Kristalle, $F_p = 55\text{--}57^\circ\text{C}$) und das *angular* verknüpfte (11) (farbloses viskoses Öl) – lassen Ausbaufähigkeit des Konzeptes erkennen und auf neuartige Anwendungen hoffen, z. B. die gleichzeitige Gewinnung von mehreren kostbaren Metallen aus Meerwasser.

Eingegangen am 21. Dezember 1978 [Z 153]

- [1] D. J. Cram, J. M. Cram, Acc. Chem. Res. 11, 8 (1978); J.-M. Lehn, ibid. 11, 49 (1978); F. Vögtle, E. Weber, Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl., im Druck.
 - [2] Vgl. E. Weber, F. Vögtle, Kontakte (Merck) 1978, (2), 16.
 - [3] R. C. Hayward, Nachr. Chem. Tech. Lab. 25, 15 (1977); A. J. Hopfinger: Intermolecular Interactions and Biomolecular Organization. Wiley, New York 1976.
 - [4] A. H. Alberts, R. Annunziate, J.-M. Lehn, J. Am. Chem. Soc. 99, 8502 (1977); J. E. Bulkowski, P. L. Burk, M. F. Ludmann, J. A. Osborn, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 498.
 - [5] Vgl. A. C. Coxon, J. F. Stoddart, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1977, 767.
 - [6] Elementaranalysen, Massenspektren und andere Spektren stimmen für alle Liganden und Komplexe mit den angegebenen Strukturen überein; Schmelzpunkte sind unkorrigiert.
 - [7] Diese Notationsweise bezieht sich auf die Anzahl der in den Einzelringen enthaltenen Sauerstoffatome.
 - [8] Synthesen siehe E. Weber et al., noch unveröffentlicht.

Cyclodiaza- λ^6 -thiane, Synthesen und Strukturen^[**]

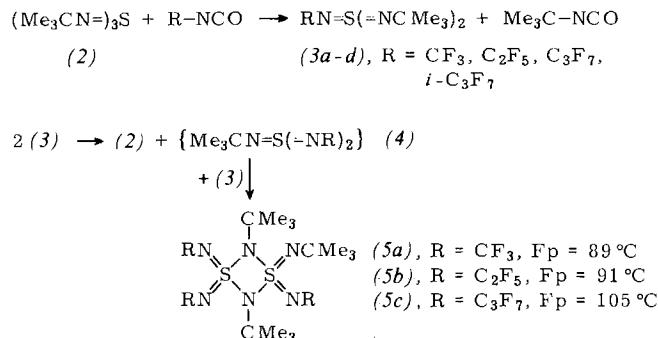
Von Frank-Michael Tesky, Rüdiger Mews und Bernt Krebs^[*]

Iminoschwefelverbindungen vom „Ypsilononrien“-Typ $(RN=)_3S$ mit $R = SiMe_3$ (1)^[1a] oder CMe_3 (2)^[1b] sind bei

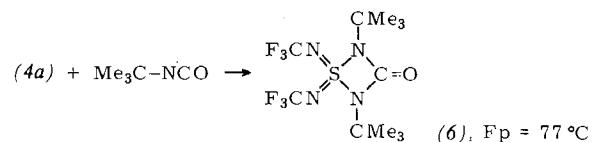
[*] Priv.-Doz. Dr. R. Mews, Dipl.-Chem. F. M. Tesky
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen
Prof. Dr. B. Krebs
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Raumtemperatur stabil, die aus (2) durch Umsetzung mit Perfluoralkylisocyanaten zugänglichen Derivate (3) jedoch nur kurze Zeit haltbar. So dismutieren (3a)–(3c) unter Rückbildung von (2) und den sehr reaktiven Bis(perfluoralkyl)-Derivaten (4), die nicht isoliert werden konnten, sondern sofort mit noch vorhandenem (3) zu den Cyclodiazia- λ^6 -thianen (5a)–(5c) weiterreagieren; (3d) ist ausnahmsweise beständig.



Die Zwischenprodukte (4) lassen sich durch Abspargreaktionen^[2] nachweisen, z. B.:



Strukturbestimmungen an Cyclodiaza- λ^6 -thianen^[3] liegen bisher nicht vor. Unsere Untersuchungen an (*5b*) zeigen, daß das S₂N₂-Gerüst nicht planar ist.

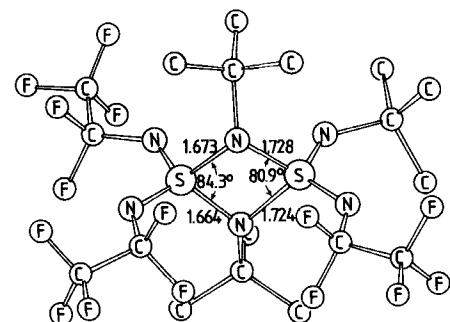


Abb. 1. Molekülstruktur des Cyclodiazia- λ^6 -thians (5b) im Kristall mit Bindungslängen und -winkeln im Ring ($\sigma = 0.007 \text{ \AA}$ bzw. 0.3°).

(5b) kristallisiert monoklin ($P2_1/c$, $a = 10.802(3)$, $b = 16.501(3)$, $c = 18.948(4)$ Å, $\beta = 120.28(4)^\circ$, $Z = 4$). Die Röntgen-Strukturanalyse ($R = 6.5\%$) ergab einen nichtplanaren S_2N_2 -Ring mit SNS-Winkeln von $95.7(3)^\circ$ und transannularen S...S- und N...N-Abständen von $2.517(3)$ bzw. $2.240(7)$ Å. Die Abweichungen der Ring-S- und -N-Atome von der mittleren Ringebene betragen $+0.10$ bzw. -0.10 Å. Exocyclische SN-Abstände: $1.469(6)$ – $1.532(7)$ Å, zugehörige SNC-Winkel: $125.4(6)$ – $130.9(6)^\circ$.

Die Geometrie des S_2N_2 -Ringes scheint stark abhängig zu sein von der Natur der Liganden: Im Gegensatz zu (5b) ist der Ring im 1,3-Dioxo-tetrakis(trimethylsilyl)-Derivat (10) völlig planar (vgl. Abb. 2). (10) ist leicht aus (1) und dem Perfluoralkyl-*N*-sulfinylamin $i\text{-}C_3F_7\text{NSO}$ erhältlich: