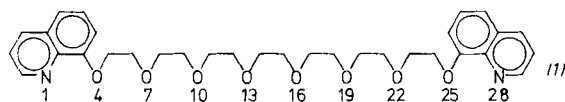


- [4] G. Kaupp, Justus Liebig's Ann. Chem. 1977, 254, zit. Lit.
 [5] G. Kaupp, Angew. Chem. 88, 482 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 442 (1976).
 [6] G. Porter, E. Strachan, Trans. Faraday Soc. 54, 1595 (1958), dort zahlreiche weitere Benzylradikale; S. Leach, A. L. Campillo, R. L. Delgado, M. C. T. Mages, J. Physique 28, Suppl. C 3-147 (1967).
 [7] Die Photolyse von (1) bei 83 K (auch in EPA oder Ether/Ethanol = 1:2) [5] oder bei 193 K in Triacetin (G. Kaupp, E. Teufel, unveröffentlicht) führt bequem und ohne Sauerstoffausschluß in Einquantenprozessen zu (3) [5].
 [8] Als erste Anzeichen für ein entsprechendes Diradikal aus [2.2](2,5)Furano-(1,4)benzocyclophan [D. J. Cram, C. S. Montgomery, G. H. Know, J. Am. Chem. Soc. 88, 515 (1966)] werden die Absorptions- und Fluoreszenzspektren des *p*-Alkylbenzylteils [fast wie bei (2) und (5)] nach Belichtung bei 77 K gewertet.
 [9] W. Gilb, K. Menke, H. Hopf, Angew. Chem. 89, 177 (1977), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 191 (1977).
 [10] (2) und (7) unterscheiden sich wegen der Verknüpfung der Radikale über Ethano-Ketten grundlegend von *m*-Chinodimethan- oder 1,8-Naphthochinodimethan-Triplets: J.-F. Muller, D. Muller, H. J. Dewey, J. Michl, J. Am. Chem. Soc. 100, 1629 (1978); M. Gisin, E. Rommel, J. Wirz, M. N. Burnett, R. M. Pagni, *ibid.*, im Druck; wir danken Herrn Wirz für einen Vorabdruck dieser Arbeit und Prof. Michl für die persönliche Mitteilung (6. Febr. 1979), daß seinen 1978 postulierten Singulets die Triplettstruktur zukommt.
 [11] J. B. Birks: Organic Molecular Photophysics. Vol. 2. Wiley-Interscience, New York 1975, S. 494ff., dort weitere Hinweise; auch unter unseren Reaktionsbedingungen (MTHF, 77 K) emittiert das aus Dianthracen gebildete „Sandwich-Dimer“ [vgl. E. A. Chandross, J. Chem. Phys. 43, 4175 (1965)] strukturlos ($\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}} = 485 \text{ nm}$); weitere Beispiele in Tabelle 1.

Kugelförmige Umwicklung eines Kations durch einen linearen Polyether: 1,20-Bis(8-chinolyloxy)-3,6,9,12,15,18-hexaoxaicosan-RbI^{***}

Von Gabriela Weber, Wolfram Saenger, Fritz Vögtle und Heinz Sieger^[*]

Neben Kronenethern und dreidimensionalen Cryptanden werden zunehmend lineare Polyether zur Komplexbildung von Kationen herangezogen^[1]. Dabei ist bemerkenswert, daß schon 1,2-Ethandiol mit Erdalkalimetall-Ionen kristalline Komplexe bildet^[2] und daß starre aromatische Endgruppen diese Fähigkeit verstärken^[1]. In der Reihe der Aryl-(OCH₂CH₂)_n-O-Aryl-Liganden bilden sich je nach Kettenlänge des Polyethers unterschiedliche Komplexstrukturen: Liganden mit *n*=2 wickeln sich zirkular um ein Kation^[3], eine Verlängerung der Etherkette um ein oder zwei OCH₂CH₂-Einheiten führt zu schraubenförmigen Strukturen^[4,5]. Für sehr langkettige Liganden sind zwei Anordnungen denkbar: Einerseits könnten sich schraubenförmige, mehrkernige Komplexe zu S-förmigen Gebilden entfalten, wobei in jeder S-Schleife ein Kation koordiniert wird, das aus geometrischen Gründen noch mit einem Anion verbunden ist (siehe [6]), andererseits könnte ein Kation von einem langkettigen Liganden mit mehr als einer Windung kugelförmig umwickelt und so vom Anion abgeschirmt werden. Die zweite Möglichkeit trifft für den Komplex aus 1,20-Bis(8-chinolyloxy)-3,6,9,12,15,18-hexaoxaicosan (1) und RbI zu.



(1) wurde durch Kondensation von 8-Hydroxychinolin und Heptaethylenglycol im alkalischen Medium erhalten; der

[*] Prof. Dr. W. Saenger, Dr. G. Weber
 Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin, Abteilung Chemie
 Hermann-Rein-Straße 3, D-3400 Göttingen
 Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. H. Sieger
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

[**] Strukturen von Polyether-Komplexen, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: G. Weber, W. Saenger, Acta Crystallogr., im Druck.

Komplex mit RbI bildet sich in siedendem Essigester/Methanol. Die Synthese kristalliner Komplexe mit NaSCN, NH₄SCN, KSCN, Ca(SCN)₂ und Ba(SCN)₂ gelang bisher nicht. Das ¹H-NMR-Spektrum von (1)·RbI zeigt gegenüber dem des freien Liganden keine auffällige Hochfeldverschiebung der α,β-Chinolin-Protonen (vgl. [7]). Daraus kann geschlossen werden, daß die Chinolinringe sich in (1)·RbI außerhalb des gegenseitigen Anisotropiebereichs befinden.

Beim langsamen Abkühlen von (1)·RbI in Methanol/Essigester wachsen Einkristalle (ca. 3 × 1 × 0,5 mm³), Raumgruppe C2/c, Zellkonstanten *a*=42,17, *b*=10,80, *c*=15,95 Å, β=100,4°. Mit einem Vierkreisdiffraktometer wurden Intensitäten für 4672 voneinander unabhängige Reflexe gemessen (CuKα). Nach Lösung der Struktur durch Kombination von direkten und Fourier-Methoden wurden die Strukturdaten durch Kleinst-Quadrate-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Schweratome und isotropen Faktoren für C, N, O bis *R*_w=9,6% verfeinert.

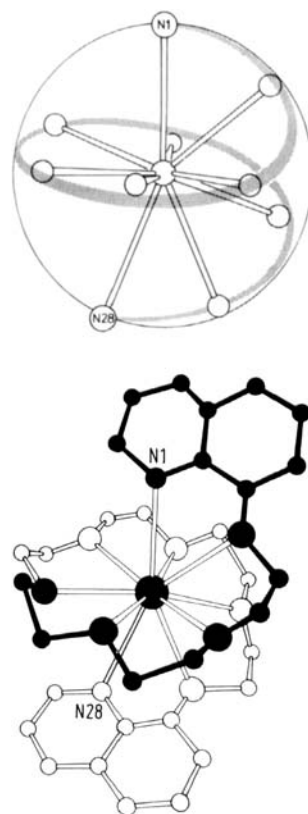


Abb. 1. a) Anordnung der Heteroatome des Liganden (1) auf der Koordinationskugel des Rb⁺; b) Struktur des Komplexes (1)·RbI. Da I⁻ nicht koordiniert ist, wurde es weggelassen. Rb⁺...Heteroatom-Abstände [Å] für den Pol-Bereich: N(1), 3,201; N(28), 3,371; O(25), 3,086; für den Äquator-Bereich: O(4), 2,993; O(7), 3,025; O(10), 3,038; O(13), 2,959; O(16), 2,974; O(19), 3,009; O(22), 3,147 (mittlere Standardabweichung ± 0,008 Å).

Im Komplex (1)·RbI (Abb. 1) liegen alle Heteroatome näherungsweise auf einer Kugeloberfläche mit ≈ 3 Å Radius, deren Pole von N(1) und N(28) besetzt sind, was in Einklang mit den Ergebnissen der ¹H-NMR-Untersuchung am Komplex in Lösung ist. Ausgehend von N(1) verläuft die Ligandenkette zum Äquator der Kugel hin, „umrundet“ ihn und erreicht mit N(28) den anderen Pol. Diese Beschreibung ist naturgemäß etwas idealisiert. Die Torsionswinkel OCCO entlang der Polyether-Kette liegen im *gauche*-Bereich (± 60°), während die Winkel CCOC und COCC *trans*-orientiert sind mit Ausnahme von C(3)-O(4)-C(5)-C(6) (126°). +*gauche*- und -*gauche*-Torsionswinkel OCCO alternieren.

Das Kation Rb⁺ ist zehnfach koordiniert, wenn man die Rb⁺...N- und Rb⁺...O-Abstände von 3,371 und 3,147 Å ein-

bezieht. Die idealen van-der-Waals-Abstände betragen 2,97 bzw. 2,87 Å; diese Werte werden von keinem der Rb...Heteroatom-Abstände erreicht. Ähnliche Werte für hochkoordiniertes Rb⁺ sind bekannt^[8], doch zeigen andere Rb⁺...Polyether-Komplexe mit kleineren Liganden durchaus Normalwerte^[3,4].

Da Rb⁺ durch den Liganden allseitig umwickelt und damit abgeschirmt ist, kann es mit I⁻ nicht in Wechselwirkung treten. In der Einheitszelle liegt I⁻ in Hohlräumen zwischen den „Kugeln“ aus (1) und Rb⁺ und ist nur durch schwache van-der-Waals-Kräfte fixiert. Dies ist wohl der Hauptgrund dafür, daß es statistisch zweifach ungeordnet vorkommt.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (1): Zu je 100 mmol 8-Hydroxychinolin und KOH in siedendem Ethanol werden 50 mmol Heptaethylen-glycol-ditosylat^[9] in 60 ml Benzol/Dimethylformamid (1:1) getropft. Nach 6 h Erhitzen unter Rückfluß, Filtration und Vakuumdestillation des Filtrats wird das zurückbleibende Öl in CHCl₃ aufgenommen, mehrmals mit verdünnter Natronlauge extrahiert, mit H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, durch Destillation im Vakuum auf ca. 10 ml eingengt und an Aluminiumoxid (Woelm, basisch, Akt.-Stufe I) chromatographiert: 15,4 g (53 %) (1), viskoses Öl; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9,2–9,0 (m, 2H, Chinolin), 8,3–8,0 (m, 2H, Chinolin), 7,6–7,1 (m, 8H, Chinolin), 4,6–4,0 (m, sym, 8H, OCH₂), 3,9–3,6 (m, 20H, OCH₂); MS, ber.: 580,2785, gef.: 580,2790; DC (CHCl₃/Ethanol 5 %, Kieselgel): R_f = 0,5.

Synthese von (1)·RbI: 0,2 mmol (1) in 8 ml Essigester werden mit 0,2 mmol RbI in 4 ml Methanol ½ h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fällt der Komplex nach Zugabe von Petrolether (50–70 °C) als viskoses Öl aus und wird aus Essigester/Methanol umkristallisiert: 84 mg (62 %) gelbliche Prismen, Fp = 111–115 °C.

Eingegangen am 27. Dezember 1978,
ergänzt am 5. Februar 1979 [Z 161 a]

- [1] a) F. Vögtle, H. Sieger, Angew. Chem. 89, 410 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 396 (1977); b) H. Sieger, F. Vögtle, ibid. 90, 212 (1978) bzw. 17, 198 (1978); c) F. Vögtle, H. Sieger, W. M. Müller, J. Chem. Res. (S) 1978, 398 (M 4848).
- [2] F. Vögtle, H. Sieger, Tetrahedron Lett. 1978, 2709.
- [3] W. Saenger, B. S. Reddy, Acta Crystallogr., im Druck.
- [4] W. Saenger, H. Brand, F. Vögtle, E. Weber in B. Pullman, N. Goldblum: Metal-Ligand Interactions in Organic Chemistry and Biochemistry. Part 1. D. Reidel, Dordrecht 1977, S. 363; G. Weber, W. Saenger, Acta Crystallogr., im Druck.
- [5] I.-H. Suh, G. Weber, W. Saenger, Acta Crystallogr. B34, 2752 (1978).
- [6] G. Weber, W. Saenger, Angew. Chem. 91, 237 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 3 (1979).
- [7] E. Weber, F. Vögtle, Tetrahedron Lett. 1975, 2415.
- [8] Vgl. hierzu die Struktur eines Bis(tetraglyme)-Rb-biphenylid-Komplexes: J. J. Mooij, A. A. K. Klaassen, E. de Boer, H. M. L. Degans, Th. E. M. van den Hark, J. H. Noordik, J. Am. Chem. Soc. 98, 680 (1976).
- [9] J. S. Bradshaw, R. A. Reeder, M. D. Thompson, E. D. Flanders, R. L. Carruth, R. M. Izatt, J. J. Christensen, J. Org. Chem. 41, 134 (1976); J. Dale, P. O. Kristiansen, Acta Chem. Scand. 26, 1471 (1972).

Ein S-förmiger, zweikerniger Kation-Komplex eines linearen Polyethers: 1,5-Bis{2-[5-(2-nitrophenoxy)-3-oxapentyloxy]phenoxy}-3-oxapentan-2KSCN^[**]

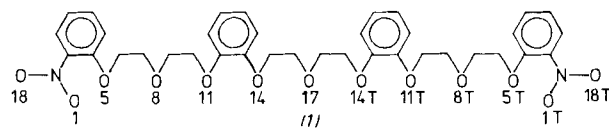
Von Gabriela Weber und Wolfram Saenger^[*]

Sehr langkettige lineare Polyether können sich in verschiedener Weise auf der Koordinationskugel eines Kations anordnen.

[*] Prof. Dr. W. Saenger, Dr. G. Weber
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin
Abteilung Chemie
Hermann-Rein-Straße 3, D-3400 Göttingen

[**] Strukturen von Polyether-Komplexen, 8. Mitteilung. Wir danken Prof. Dr. F. Vögtle, Bonn, für die Titelverbindung. – 7. Mitteilung: [1].

Im Gegensatz zur kugelförmigen Umwicklung eines Rb⁺ mit einem zehnzähligen Liganden^[1] liegt der Polyether (1) in der Titelverbindung^[2] S-förmig vor und bindet in jeder S-Schleife ein K⁺SCN⁻-Ionenpaar.



Der Komplex (1)·2KSCN kristallisiert aus Essigester/Methanol in Form dünner Platten, Raumgruppe C2/c, Zellkonstanten $a = 23,184$, $b = 9,051$, $c = 22,235$ Å, $\beta = 114,43^\circ$; Fp = 108–109 °C^[2]. 3438 Diffraktometerdaten wurden in 2 θ /ω Abtastung mit CuK α -Strahlung bis zu 2 θ = 125° gemessen. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und mit Kleinst-Quadrate-Verfahren bis zu einem kristallographischen gewichteten R_w = 5,6 % verfeinert. Im Gegensatz zu den Angaben in ^[2] konnte kein Kristallwasser nachgewiesen werden.

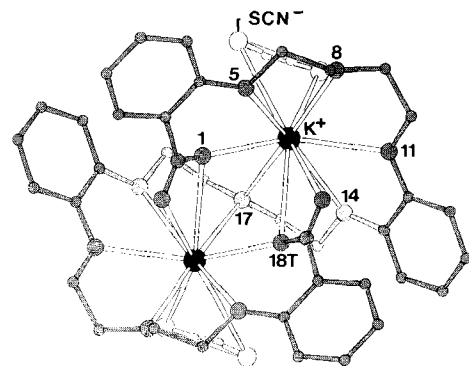


Abb. 1. Struktur des Komplexes (1)·2KSCN. Die beiden SCN⁻-Ionen sind zweifach ungeordnet, so daß sich die S- und N-Atome überlagern. Da die C—S- und C—N-Abstände ungleich sind, ist das SCN⁻-Ion als (N)S—C—N(S) dargestellt. K⁺...Heteroatom-Abstände [Å] für den Pol-Bereich: O(1T), 3,113; O(18T), 3,180; N(S), 3,387 und 3,256; für den Äquator-Bereich: O(5), 3,299; O(8), 2,684; O(11), 2,787; O(14), 2,815; O(17), 2,924.

Im Komplex (1)·2KSCN (Abb. 1) windet sich die Polyether-Kette in zwei S-Schleifen um je ein K⁺SCN⁻-Ionenpaar. Diese Anordnung des Liganden (1) wird durch Koordination zum K⁺ stabilisiert, wobei vor allem die Doppelkoordination von O(1) und O(17) wesentlich sein dürfte. Das zentrale Atom O(17) liegt auf einer kristallographischen zweifachen Achse, d. h. der Komplex ist rotationssymmetrisch.

Die Koordinationssphäre jedes K⁺ läßt sich in äquatoriale und polare Bereiche unterteilen. Der Äquator wird von den Heteroatomen O(1) bis O(17) aus einer S-Schleife belegt, und die zur anderen Schleife gehörende Nitrogruppe deckt mit O(1T) und O(18T) den einen Pol ab. Der andere Pol ist frei und kann das aus Kristall-Packungsgründen ungeordnete SCN⁻-Ion aufnehmen.

Die K⁺...O-Abstände im Pol-Bereich sind allgemein größer als in der Äquator-Ebene. Allerdings weichen im Äquator die Abstände zu O(1) (2,699 Å) und zu O(5) (3,299 Å) deutlich vom Idealwert 2,87 Å ab^[3] und lassen den induktiven Effekt der Nitrogruppen erkennen. Daß die Bindung zu O(8) kürzer ist als die Bindung zu O(11) und O(14), folgt der Regel^[4], daß O-Atome aliphatischer Ether wegen der höheren Elektro-negativität stärker von Kationen koordiniert werden als O-Atome aromatischer Ether. Der relativ große K⁺...O(17)-Abstand kann auf die doppelte Koordination von beiden K⁺ zurückgeführt werden.

Die Torsionswinkel entlang der Polyether-Kette haben die üblicherweise bevorzugten Werte^[1,4]. Nur der Winkel C(7)—O(8)—C(9)—C(10) liegt mit 74° im *gauche*- statt im *trans*-Be-