

Ligandstruktur und Komplexierung, V¹⁾

Neue Kronenäther und ihre Alkalimetallion-Komplexe

*Edwin Weber und Fritz Vögtle**

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
D-5300 Bonn, Max-Planck-Str. 1

Eingegangen am 25. September 1975

Neue cyclische, neutrale Liganden unterschiedlicher Ringgröße und Flexibilität mit Kronenäther-Struktur werden synthetisiert. Außer 5 Sauerstoffatomen dient eine variierte intraanulare Gruppe (Pyridinstickstoff, Pyridin-N-oxid-Sauerstoff, OCH₃, NO₂, SOCH₃, F) als Donorzentrum. Chirale Kronenäther entstehen durch Einbau von Sulfoxidfunktionen oder von Biphenyleinheiten. Das Komplexierungs- und Phasentransfer-Verhalten der neuen Liganden werden nach verschiedenen Methoden geprüft und die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Ligandenstruktur (Stereochemie) diskutiert. Kristalline, stöchiometrisch zusammengesetzte Komplexe mit einer Reihe von Salzen mit Alkali-, NH₄⁺ und Erdalkalimetallionen sowie Ni²⁺, Co²⁺, Ag⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺ und Pr³⁺, Nd³⁺ werden isoliert. Die Änderung der spektroskopischen Eigenschaften durch die Komplexbildung wird untersucht. Bei der Bildung des NaSCN-Komplexes der Biphenylverbindung 6 beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum eine Aufspaltung der Benzylprotonen zum AB-System. Einige neue schwefel- und stickstoffhaltige Kronenäther verschiedener Ringgröße werden zu Vergleichen herangezogen.

Ligand Structure and Complexation, V¹⁾

New Crown Ethers and Their Alkali Metal Ion Complexes

New neutral cyclic ligands of differing ring size and flexibility for complexation of alkali metal ions are synthesized. The crown ether type ligands exhibit five oxygen donor atoms and one intra-anular substituent, e. g. pyridine nitrogen, pyridine-N-oxide oxygen, NO₂, OCH₃, SOCH₃, F. Chiral crown ether compounds involve methylsulfinyl groups or biphenyl units. Complexation and phase transfer properties are discussed in terms of the ligand structure and stereochemistry. Crystalline complexes with different alkali metal salts, NH₄⁺-salts, heavy metal salts and rare earth salts are synthesized. Changes in spectroscopic properties going along with complexation are studied, they are especially remarkable for the axial chiral biphenyl compound 6. New crown ethers containing sulfur and nitrogen atoms are included for comparison.

1. Einleitung

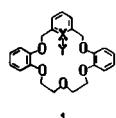
Die Komplexierung von Alkali- und Erdalkalimetallionen durch cyclische Neutral-liganden vom Typ der Kronenäther hängt von zahlreichen Faktoren ab²⁾: Ringgliederzahl,

¹⁾ Als IV. Mitteil. gilt: E. Weber, W. Wieder und F. Vögtle, Chem. Ber. 109, 1002 (1976), dort Hinweise auf frühere Arbeiten.

²⁾ Übersichten: ^{2a)} C. J. Pedersen und H. K. Frensdorff, Angew. Chem. 84, 16 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 16 (1972). — ^{2b)} J.-M. Lehn, Struct. Bonding (Berlin) 16, 1 (1973), dort weitere Literaturhinweise.

Art, Anzahl und geometrische Verteilung der Heteroatome, Lipophilie, Anion, Lösungsmittel u. a. Wir berichten hier zunächst über neue Kronenäther-Ligandsysteme des Typs 1, in denen bei sonst gleichbleibender Ligandtopologie lediglich die intraanulare Gruppe X – Y variiert wird. Auf diese Weise soll ein Einblick in die Donorwirkung und in sterische Effekte solcher Gruppen gewonnen werden mit dem Ziel, dies zur Darstellung neuer, noch wirksamerer selektiver Ligandsysteme zu verwerten. Außer den sich für Kronenäther anbietenden Alkali- und Erdalkalikomplexen wurden – vor allem im Hinblick auf die N- und S-haltigen Liganden – auch die bisher auf diesem Sektor vernachlässigten Schwermetallkomplexe in die Untersuchung einbezogen.

	X – Y
1a	N
b	N → O
c	C – H
d	C – F
e	C – OCH ₃
f	C – NO ₂
g	C – SOCH ₃



1

2. Kronenäther-Liganden³⁾ – Darstellung und Eigenschaften

Die Kronenäther **1a**–**g** wurden durch Umsetzung des Dinatrium-Salzes von 1,5-Bis(2-hydroxyphenoxy)-3-oxapentan mit den entsprechend substituierten 2,6-Bis(brommethyl)-Verbindungen nach dem Verdünnungsprinzip⁷⁾ dargestellt.

Auffallend sind die zum Teil stark voneinander abweichenden Ausbeuten der Cyclen (s. Tab. 5), obwohl unter analogen Bedingungen gearbeitet wurde. Möglicherweise lässt sich dies durch einen Koordinations-„Templateffekt“⁸⁾ der bei der Synthese anwesenden K⁺-Ionen erklären.

Außer dem Strukturtyp **1** wurde der Ligand **2** mit einem sp³-Stickstoffatom anstelle des Pyridinrings in **1a**, sowie die gleichfalls fünf Donor-Sauerstoffatome enthaltenden Kronenäthersysteme **3**–**6** synthetisiert, in denen der Pyridinring von **1a** durch andere aromatische Einheiten ersetzt ist.

Die Liganden **7**–**14**⁹⁾, bei denen sich in β-Stellung zum aromatischen Kern Schwefel statt Sauerstoffatome befinden, sollten Vergleiche der Komplexstabilitäten und -selektivitäten sowie der Komplexbildungs- und -Zerfallsgeschwindigkeiten erlauben¹⁰⁾.

³⁾ In Anlehnung an den Vorschlag, die Kryptatliganden als „Kryptanden“ zu bezeichnen⁴⁾, nennen wir freie Kronenäther-Liganden, auch solche mit anderen Heteroatomen als Sauerstoff, allgemein „Koronanden“. Die Bezeichnung der jeweiligen Komplexe als Kryptate⁵⁾ und Koronate⁶⁾ reiht sich in diesen Formalismus zwanglos ein.

⁴⁾ M. Kirch und J.-M. Lehn, Angew. Chem. **87**, 542 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 555 (1975).

⁵⁾ B. Dietrich, J.-M. Lehn und J. P. Sauvage, Tetrahedron Lett. **1969**, 2889.

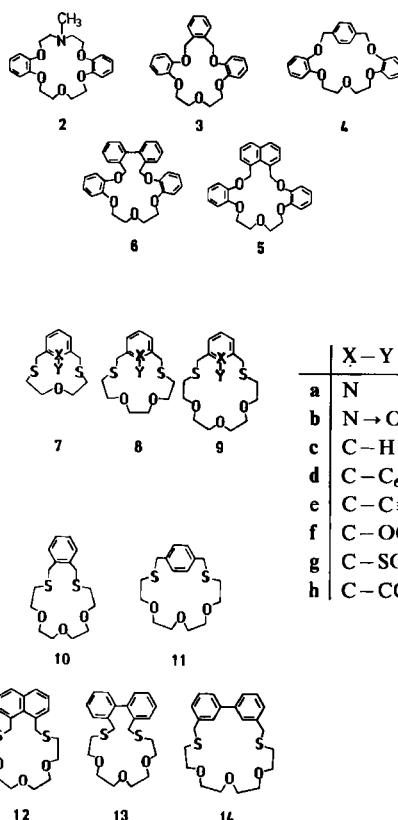
⁶⁾ F. Vögtle und E. Weber, Angew. Chem. **86**, 896 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 814 (1974).

⁷⁾ F. Vögtle, Chem.-Ztg. **96**, 396 (1972); F. Vögtle und U. Wolz, Chem. Exp. Didakt. **1**, 15 (1975).

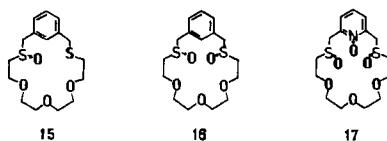
⁸⁾ Vgl. hierzu: F. A. L'Eplattenier und A. Pugin, Helv. Chim. Acta **58**, 917 (1975), dort Hinweise auf frühere Arbeiten.

⁹⁾ Einige dieser Cyclen sind in einer Kurzmitteil. beschrieben: F. Vögtle und E. Weber, Angew. Chem. **86**, 126 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 149 (1974).

¹⁰⁾ Hierüber wird in anderem Zusammenhang zusammenfassend berichtet.



Die cyclischen Liganden **1g**, **6**, **9g** und **13** sollten chiral sein¹¹⁾: **1g** und **9g** besitzen mit der intraanularen Sulfinylgruppe ein Chiralitätszentrum; in **6** und **13** ist die verdrillte Biphenyleinheit axial-chiral. Durch gezielte stufenweise Oxidation der Sulfidschweifelatome des Liganden **9c** zu Sulfoxidfunktionen entstehen die Cyclen **15** und **16**, die ein bzw. zwei gleichartige Chiralitätszentren in der aliphatischen Kette enthalten¹²⁾.



¹¹⁾ Chirale Kronenäther können zur „chiralen Erkennung“ von (enantiomeren) Gastmolekülen auf molekularer Ebene herangezogen werden; vgl. z. B. F. De Jong, M. G. Siegel, D. J. Cram, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 551.

¹²⁾ Dagegen gelang die entsprechende Oxidation ausgehend von **9b**, die zu einem chiralen, [18]kronen-6-ähnlichen Gerüst (**17**) führen sollte, bisher nur unvollständig.

Als Folge der Chiralität findet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die benzylichen CH_2 -Protonen der Liganden **1g**, **9g**, **13**, **15** und **16** jeweils AB-Systeme¹³⁾; im Falle von **6** wird in Chloroform lediglich ein CH_2 -Singulett beobachtet; hier scheint Isochronie¹⁴⁾ vorzuliegen: Wechsel des Lösungsmittels (Diphenyläther) führt zur Aufhebung der Isochronie und liefert die erwartete Aufspaltung zum AB-System.

In diesem Zusammenhang fanden wir, daß schon die (diastereotopen) Benzylprotonen des als Synthesekomponente eingesetzten 2,2'-Bis(brommethyl)biphenyls als AB-System ($\delta_A = 4.43$ ppm, $\delta_B = 4.27$ ppm, $J_{AB} = 10$ Hz) absorbieren (Abb. 1a), das bei höherer Temperatur zur Koaleszenz gebracht werden kann ($T_C = +145^\circ\text{C}$). Die Aktivierungsschwelle der zugrundeliegenden gehinderten Rotation um die mittlere C–C-Bindung des Biphenylsystems ergibt sich zu $\Delta G_C^\ddagger = 21.7$ kcal/mol¹⁵⁾.

Die AB-Systeme für die Benzyl-Absorbtionen der axial-chiralen Biphenyle **6** und **13** bleiben hingegen bis 200°C als getrennte Signalgruppen erhalten. Man beobachtet bei Temperatursteigerung lediglich eine Verringerung der Differenz der chemischen Verschiebungen von H_A und H_B (vgl. Abb. 1b).

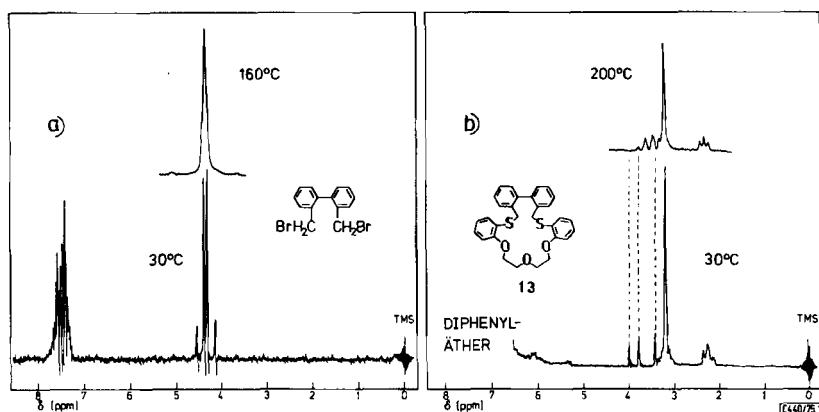


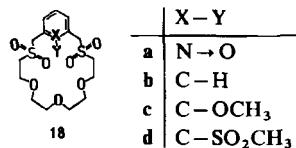
Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren a) von 2,2'-Bis(brommethyl)biphenyl bei 30°C (in CDCl_3) und 160°C (in Diphenyläther) sowie b) von **13** (in Diphenyläther) bei 30 und 200°C

Zur zusätzlichen Struktursicherung der ölig anfallenden und nur schwierig zu reinigenden Liganden **9b**, **9f** und **9g** wurden ausgehend von diesen Cyclen die entsprechenden Disulfone **18** dargestellt.

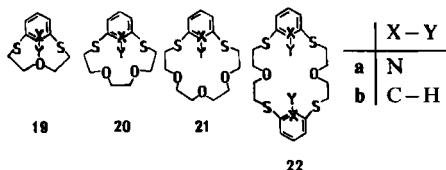
¹³⁾ Die Zuordnung ist bei den Sulfoxiden wegen der durch die Chiralitätszentren bedingten Aufspaltung der (diastereotopen) CH_2 -Protonen erschwert. Für **9g** erhält man bei Raumtemperatur ein stark verbreitertes AB-System. Die zu geringe Löslichkeit verhindert hier die Beobachtung der beim Abkühlen zu erwartenden Signalverschärfung.

¹⁴⁾ Vgl. hierzu: A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, S. 480, Clarendon Press, Oxford 1961; M. van Gorkom und G. E. Hall, Q. Rev., Chem. **22**, 14 (1968); G. P. Schiemenz und H. Rast, Tetrahedron Lett. **1972**, 1697.

¹⁵⁾ Die Racemisierung von 2,2'-Dimethylbiphenyl erfordert nach Theilacker eine Aktivierungsschwelle von 18.1 kcal/mol bei $+25^\circ\text{C}$: W. Theilacker und H. Böhm, Angew. Chem. **79**, 232 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 251 (1967).

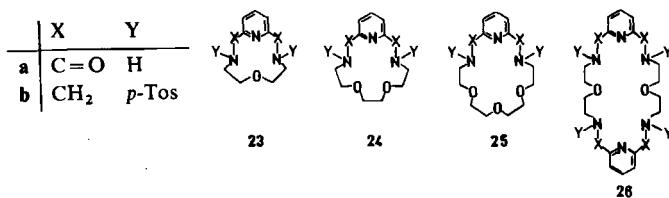


Die Cyclen **19 – 21**¹⁶⁾ unterscheiden sich von der Reihe **7 – 9** durch das Fehlen der beiden benzylischen Brückenglieder bei sonst gleicher Ausstattung mit Donoratomen¹⁷⁾. Die Synthese gelingt ausgehend von 2,6-Dimercaptopyridin¹⁸⁾ und entsprechenden 1,ω'-Dibromoligoäthern.



Durch geeignete Wahl der Verdünnungsbedingungen wird in einstufiger Synthese aus vier „molekularen Teilstücken“¹⁹⁾ der 20gliedrige, mit 8 Donorstellen versehene Ligand **22** zugänglich.

Carbonylfunktionen in Amid- und Estergruppierungen sind in natürlichen Liganden (makrocyclischen Antibiotika) als wirksame Koordinationsstellen von besonderer Bedeutung²⁰⁾. Die außer Äthersauerstoff und den Pyridinring jeweils zwei Carbonamid-Einheiten enthaltenden Cyclen **23a – 25a** interessieren nicht zuletzt in diesem Zusammenhang, sondern sie dürften zusammen mit der Reihe **23b – 25b**, vor allem nach Detosylierung



¹⁶⁾ Kurzmitteil.: *F. Vögtle, E. Weber, W. Wehner, R. Nätscher und J. Grütze*, Chem.-Ztg. **98**, 562 (1974).

¹⁷⁾ Die O-Analogen dieser cyclischen Sulfide wurden kürzlich in ähnlichem Zusammenhang von anderer Seite beschrieben: *G. R. Newkome, G. L. McClure, J. Broussard Simpson und F. Danesh-Khoshboo*, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 3232 (1975).

¹⁸⁾ *F. Vögtle und A. H. Effler*, Chem. Ber. **102**, 3071 (1969).

¹⁹⁾ Vgl. hierzu: *K. Ziegler*, Methoden zur Herstellung und Umwandlung großer Ringsysteme, in *Eug. Müller* (Hrsg.), Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/2, S. 770, 781, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955; *F. Vögtle und R. G. Lichtenthaler*, Z. Naturforsch., Teil B **26**, 872 (1971).

²⁰⁾ *W. E. Morf und W. Simon*, Helv. Chim. Acta **54**, 2683 (1971).

bzw. Reduktion des Carbonylkohlenstoffs²¹⁾, zur Komplexierung von Schwermetallionen und im Vergleich mit der Reihe 9 interessant sein²²⁾.

Nach der Stetterschen Verdünnungsmethodik²³⁾ ausgehend von 1 mol 2,6-Pyridin-dicarbonsäuredichlorid und 2 mol des entsprechenden 1,ω'-Diaminoäthers fällt bei der Synthese von **23a** dessen Dimeres **26a** mit an; die Trennung gelingt durch fraktionierte Kristallisation. Die 12- bis 18gliedrigen Cyclen **23b**–**25b** entstehen bei der Umsetzung von 2,6-Bis(brommethyl)pyridin mit den Dinatriumsalzen der betreffenden 1,ω'-Bis-*p*-toluolsulfonsäureamide in beachtlicher Ausbeute²⁴⁾.

Analysen und physikalische Eigenschaften der Liganden sind in Tab. 5 zusammengestellt. Die in Tab. 4 aufgeführten spektroskopischen Daten befinden sich im Einklang mit den angegebenen Strukturen.

3. Komplexe: Darstellung und Eigenschaften

a) Alkalimetallion-Komplexierung und Komplexe

Gegenüber Alkalimetallionen aktive Liganden bringen etwa kristallines Kaliumpermanganat in organischen Solventien wie Chloroform, Benzol („purple benzene“)²⁵⁾ mehr oder weniger rasch und vollständig in Lösung. Phasentransfer-Eigenschaften lassen sich sehr anschaulich daran erkennen, in welchem Ausmaß der Ligand aus (10^{-5} M) wäßriger Lösung Metallionenkrate in organische Phasen, wie etwa Dichlormethan überführt²⁶⁾.

Tab. 1. Komplexierungsverhalten einiger ausgewählter Liganden

Ligand Nr.	1a	1b	1c	1e	2	3	4	5	6	9a	9b
Lösungsverhalten gegenüber KMnO ₄ in CHCl ₃	++ ^{a)}	++	+	+	++	+	—	—	+	—	+
Extraktionsverhalten gegenüber wässr. Kaliumpermanganatlösung/ CH ₂ Cl ₂	++	++	+	—	++	—	—	—	+	+	+
Ligand löst sich auf Zugabe von festem KSCN in Methanol	++	++	++	++	++	++	+	+	+	+	b)

a) ++ = stark, + = schwach, — = kein Effekt.

b) Keine Aussage, der Ligand allein löst sich gut in Methanol.

Ein weiterer gut beobachtbarer Anhaltspunkt für das Komplexierungsvermögen wird erhalten, wenn zu einer Suspension eines schwerlöslichen Liganden in Methanol ein anorganisches Salz (z. B. KSCN) gegeben wird. Im Falle von **1a** führt dies beispielsweise momentan

²¹⁾ Die dabei erhältlichen freien cyclischen Amine sind besonders als Edukte für neue, Heterocyclen enthaltende bicyclische Kryptand-Verbindungen von Bedeutung.

²²⁾ Vor kurzem wurde von S. J. Leigh und I. O. Sutherland, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 414, über das „Wirts-Gast-Verhältnis“ ähnlicher Diazametacyclophane gegenüber chiralen Ammoniumsalzen berichtet.

²³⁾ H. Stetter und J. Marx, Liebigs Ann. Chem. **607**, 59 (1957); Eine analoge Synthese überbrückter Dinitocitinamid-Derivate mit rein aliphatischem Henkel wird von D. C. Dittmer und B. B. Blidner, in J. Org. Chem. **38**, 2873 (1973), beschrieben.

²⁴⁾ In Anlehnung an das Verfahren von H. Stetter, Chem. Ber. **86**, 197 (1953), jedoch unter Wahrung des Verdünnungsprinzips.

²⁵⁾ D. J. Sam und H. E. Simmons, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 4024 (1972).

²⁶⁾ Zur Methodik: ^{26a)} C. J. Pedersen, Fed. Proc., Fed. Am. Soc. Exp. **27**, 1305 (1968). — ^{26b)} H. K. Frensdorff, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4684 (1971); vgl. auch l. c.⁴⁾.

zu einer klaren Lösung des gebildeten Komplexes²⁷⁾. Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der qualitativen Versuchsergebnisse.

Zur Isolierung kristalliner, stöchiometrisch zusammengesetzter Komplexe mit Alkali- und Erdalkalimetallionen werden Lösungen des Liganden in Essigester und des Metallsalzes in Methanol im Verhältnis 1 : 1 erwärmt. Der Komplex fällt entweder momentan aus oder er scheidet sich nach einiger Zeit aus der heißen bzw. abgekühlten Lösung kristallin ab²⁸⁾. Zusammenstellung der erhaltenen Komplexe siehe Tab. 6.

Mit Ausnahme des NaSCN-Komplexes von **9b**, der ein Ligand/Salz-Verhältnis von 2 : 3 aufweist, wird 1 : 1-Stöchiometrie gefunden. In einigen Fällen werden Hydrate erhalten, denen in der Regel 1 mol H₂O auf 1 mol Ligand zukommt (Elementaranalyse). Lediglich die Komplexe von **1a** mit BaJ₂, von **2** mit KSCN und von **6** mit NaSCN zeigen davon abweichende Hydratisierungsgrade, wobei der erstere zusammen mit 2 mol H₂O kristallisiert. Die beiden anderen enthalten bemerkenswerterweise nur 1 mol H₂O auf 2 mol des Liganden. Die Frage, ob hier überbrückte zweikernige Komplexeinheiten vorliegen, kann nur durch Kristallstrukturanalyse gelöst werden²⁹⁾.

b) Schwermetall-Komplexe

Während Komplexe cyclischer Polyäther mit typischen A-Charakter-Metallionen (Alkali-, Erdalkali- und Lanthanidenkationen)³⁰⁾ in großer Zahl beschrieben sind³¹⁾, liegen vergleichsweise wenig Ergebnisse über Schwermetallkomplexe solcher Neutralliganden des Kronenäther-Typs vor³²⁾. Umgekehrt sind die Verhältnisse bei makrocyclischen Polythia-³³⁾ und -azaverbindungen³⁴⁾, die vor allem im Hinblick auf ihre Komplexierungsfähigkeit gegenüber Schwermetallionen wie Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ und Cu²⁺ eingehend untersucht wurden. Gerade Kronenverbindungen gemischter O,N-, O,S- und O,N,S-Systeme³⁵⁾, die neben rein sauerstoffhaltigen Heterocyclen den Inhalt dieser

²⁷⁾ Eine mehr oder weniger zufällig gemachte ähnliche Beobachtung am Dibenzo[18]krono-6-System war der ursächliche Anstoß zur Annahme eines Alkalimetallionenkomples: vgl. die launische Schilderung der Entdeckungsgeschichte der Kronenäther von C. J. Pedersen, Aldrichimica Acta **4**, 1 (1971).

²⁸⁾ In Anlehnung an die Methode von J. Patránek und O. Ryba, Collect. Czech. Chem. Commun. **39**, 2033 (1974), die sich bereits zur Darstellung zahlreicher Alkali- und Schwermetallkomplexe offenkettiger Neutralliganden vorzüglich bewährte: E. Weber und F. Vögtle, Tetrahedron Lett. **1975**, 2415.

²⁹⁾ Auch in anderen Kronenäther- und Kryptandkomplexen dienen zusätzliche H₂O-Moleküle zur Absättigung unbesetzter Koordinationsstellen am zentralen Metallion bzw. zur Stabilisierung des Anions im Kristall: M. A. Bush und M. R. Truter, Chem. Commun. **1970**, 1439; B. Metz, D. Moras und R. Weiss, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1806 (1971).

³⁰⁾ Zur Klassifikation vgl. G. Schwarzenbach, Chimia **27**, 1 (1973).

³¹⁾ Übersicht: J. J. Christensen, D. J. Eatough und R. M. Izatt, Chem. Rev. **74**, 351 (1974).

^{32a)} A. C. L. Su und J. F. Weiher, Inorg. Chem. **7**, 176 (1968). — ^{32b)} D. De Vos, J. van Daalen, A. C. Knegt, Th. C. van Heyningen, L. P. Otto, M. W. Vonk, A. J. M. Wijsman und W. L. Driessens, J. Inorg. Nucl. Chem. **37**, 1319 (1975). — ^{32c)} R. M. Costes, G. Folcher, N. Keller, P. Plurien und P. Rigny, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **11**, 469 (1975).

³³⁾ Übersicht: J. S. Bradshaw und J. Y. K. Hui, J. Heterocycl. Chem. **11**, 649 (1974); L. A. Ochrymowycz, Ching-Pong Mak und J. D. Michna, J. Org. Chem. **39**, 2079 (1974), dort weitere Hinweise.

³⁴⁾ D. H. Busch, Helv. Chim. Acta, Fasciculus extraordinarius, Alfred Werner 1866 – 1919, **50**, 174 (1967); N. F. Curtis, Coordin. Chem. Rev. **3**, 3 (1968); M. C. Rakowski, M. Rycheck und D. H. Busch, Inorg. Chem. **14**, 1194 (1975).

³⁵⁾ Zusammenstellung bisher bekannten Vertreter: D. St. C. Black und A. J. Hartshorn, Coord. Chem. Rev. **9**, 219 (1972); sowie l. c.³¹⁾.

Arbeit darstellen, erscheinen in diesem Zusammenhang wichtig, denn ihnen sollten im Übergangsgebiet zwischen den Grenzfällen beide Eigenschaften zukommen. Dies äußert sich sehr eindrucksvoll in der Fähigkeit zahlreicher Liganden, außer mit Alkali- und Erdalkalimetallionen auch mit verschiedenen Schwermetallsalzen, z. B. von Co^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} und Seltenern Erden stabile Komplexe zu bilden. Von besonderem Interesse dürfte dabei der Befund sein, daß die 1:1-Stöchiometrie der isolierten Komplexe (mit Ausnahme des **9a**- CuCl_2 - und des **21a**- AgNO_3 -Komplexes) wie bei den Alkalimetallkomplexen erhalten bleibt und nicht für das Vorliegen diskreter $[\text{MeX}_4]^{2-}$ -Ionen³⁶⁾ mit 1:2-Verhältnis Ligand : Salz spricht. Offenbar spielt dabei der Pyridinring als Haftstelle³⁷⁾ eine nicht unwichtige Rolle.

Neben den im Experimentalteil genauer charakterisierten Komplexen wurden in orientierenden Vorversuchen noch eine Reihe weiterer Komplexe mit verschiedenen Alkali- und Schwermetallsalzen isoliert, die jedoch nicht näher untersucht wurden. Einige davon werden im Anschluß an die Versuchsbeschreibung aufgezählt.

4. Struktur und Komplexbildung

Der Einfluß des Pyridinstickstoffatoms äußert sich sehr eindrucksvoll darin, daß im System **9** beim Übergang von **9a** zum pyridinring-freien Cyclus **9c** die Fähigkeit, Alkalimetallion-Komplexe zu bilden, völlig verloren geht. Lediglich mit Silberionen wird noch Komplexierung beobachtet³⁸⁾. In der Reihe **1** führt der Ersatz der Pyridineinheit durch die *meta*-Phenyleneinheit³⁹⁾ zwar ebenso zu einer deutlichen Verringerung des Komplexierungsvermögens (vgl. Tab. 6), die günstige Anordnung der noch verbleibenden fünf Äthersauerstoffatome läßt jedoch hier die Isolierung eines stabilen Komplexes mit Kalium-thiocyanat noch zu. Wird der Pyridinstickstoff schließlich in das wegen seines hohen Dipolmoments⁴⁰⁾ besonders zur Koordination mit „harten“ Alkali- und Erdalkalimetallionen befähigte *N*-Oxid wie in **1b** und **9b** übergeführt, können erwartungsgemäß zahlreiche Komplexe erhalten werden. Zudem bewirkt der Einbau des Pyridin-*N*-oxid-Sauerstoffatoms eine deutliche Verringerung des Ringlumens, was die Na/K-Selektivität beeinflussen sollte. Ähnliche Verhältnisse liegen da vor, wo intraanulare Substituenten, die wie im Falle von OCH_3 (**1e**, **9f**) ein Äthersauerstoffatom beinhalten oder aus einer besonders leicht polarisierbaren Cyan- bzw. Nitrogruppe (**1f**, **9e**) bestehen, dem Metallion im Ringinnern zur Koordination angeboten werden. Hier zeigt sich jedoch, daß die offenbar zu große Raumerfüllung der voluminösen Substituenten eine Komplexierung weitgehend verhindert⁴¹⁾:

³⁶⁾ Vgl. hierzu: I. c. ^{32a, 32b}; das röntgenographisch untersuchte $\text{Co}[2.2.1]$ -Kryptat enthält das gleiche komplexe Anion: *F. Mathieu* und *R. Weiss*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 816.

³⁷⁾ Der Einbau koordinationsfähiger Heterocyclen in Kronenätherliganden wurde inzwischen auf den 2,5-verbrückten Furanring ausgedehnt: *J. M. Timko* und *D. J. Cram*, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 7159 (1974); Thiophensystem: vgl. I. c.⁹.

³⁸⁾ Die mit zwei Sulfidschwefel-Atomen ausgestatteten Cyclen **9 – 14** zeigen allgemein stärkere Aktivität gegenüber Silberionen als die entsprechenden sauerstoffhaltigen Heterocyclen **1 – 6**; vgl. hierzu die Befunde von *C. J. Pedersen*, J. Org. Chem. **36**, 254 (1971).

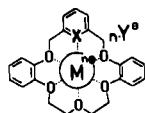
³⁹⁾ Über Kronenäther-Systeme, die 1,3-verbrückte Benzolkerne enthalten, wurde auch kürzlich von *D. N. Reinhoudt* und *R. T. Gray* berichtet: Tetrahedron Lett. **1975**, 2105.

⁴⁰⁾ *A. C. McClellan*, Tables of Experimental Dipole Moments, W. H. Freeman and Co., San Francisco 1963.

⁴¹⁾ Vgl. hierzu: *M. Newcomb* und *D. J. Cram*, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 1257 (1975).

Beim Versuch, aus **1e** und KSCN einen Komplex zu synthetisieren, wird der freie Ligand zurückgehalten; auch ausgehend von **9e** gelingt es nicht, einen Komplex mit K^+ - bzw. Ba^{2+} -Ionen zu fassen. Der intraanulare Phenylrest bewirkt eine völlige Blockierung des Hohlraums; das sterisch sehr viel weniger aufwendige F-Atom, das in seiner Raumbeanspruchung dem Pyridin-N-oxid-Sauerstoff nahekommt⁴²⁾, bewirkt bemerkenswerterweise gleichfalls eine deutliche Verringerung der Komplexierungsneigung (kein Komplex).

Die Befunde legen die Annahme nahe, daß das komplexierte Metallion sich im Innenraum des Kronenätherrings entsprechend **27** befindet.



27

Der mit einem sp^3 -Stickstoffatom anstelle des Pyridinrings ausgestattete, bei gleicher Donoratombestückung jedoch erheblich flexiblere Cyclus **2** besitzt nach bisherigen Untersuchungen ähnliche Ligandeigenschaften (Komplex mit KSCN).

Bei den Cyclen **3–6** und **10–14**, die durch jeweils andersartige bzw. in unterschiedlicher Position überbrückte Aromatensysteme versteift sind, können vor allem konformationelle Einflüsse auf die Komplexierung studiert werden: Der chirale, eine verdrillte 2,2'-verknüpfte Biphenyleinheit enthaltende Kronenätherligand **6** bildet überraschenderweise unter den angewandten Bedingungen keinen stabilen Komplex mit KSCN; hingegen gelingt es sehr leicht, den entsprechenden Na-Komplex zu isolieren. Der Befund läßt sich mit der Annahme einer durch die gegenseitige räumliche Behinderung der benzylichen CH_2 -Gruppen erzwungenen Konformation deuten, die eine Ringkontraktion nach sich zieht. Kalottenmodellbetrachtungen legen eine solche Anordnung nahe, bei der die fünf Äthersauerstoffatome ringförmig in eine Ebene zu liegen kommen. Auch im 1,8-überbrückten Naphthalin-System **5** beobachtet man, im Vergleich zum gleichgliedrigen *meta*-phenylen-anologen Cyclus **1c**, starke konformative Beeinflussung der Komplexierung, die sich im Ausbleiben der Komplexbildung mit Na^+ -, K^+ - und Ba^{2+} -Ionen äußert. Offenbar verhindert hier die gegenseitige Störung der in *peri*-Position stehenden Benzylgruppen die notwendige Anordnung der Ringsauerstoffatome in einer Ebene. Ähnlich ungünstig, infolge der starken räumlichen Trennung der Benzyläther-Positionen, sind die Verhältnisse am *para*-überbrückten Cyclus **4**. Dem engeren *ortho*-phenylen-anologen Kronenätherliganden **3** bleibt bevorzugt Na^+ -Ionaktivität ($NaMnO_4$) erhalten.

Im Cyclus **21a** wird gegenüber **9a** eine Ringverengung durch Wegfall der beiden benzylichen Brückenglieder bei sonst gleichbleibender Anzahl von Donorstellen herbeigeführt. Dabei erfährt allerdings die Anordnung der Koordinationsstellen eine Veränderung derart, daß die Sulfidschwefelatome räumlich nicht mehr an der Komplexierung teilhaben können. Demzufolge verliert der Ligand auch die Fähigkeit, mit Na^+ -, K^+ -, Ba^{2+} - und verschiedenen Schwermetallionen zu koordinieren und bildet nur noch einen (1:2)-Komplex mit $AgNO_3$. Genauso ungünstig gelagert sind vier der insgesamt acht Donorzentren in dem 20gliedrigen Ringsystem **22**, das allerdings noch mit $PdCl_2$ einen Komplex auszufällen vermag.

⁴²⁾ F. Vögtle und H. Risler, Angew. Chem. **84**, 770 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 727 (1972).

An den Ringverbindungen **15** und **16** interessiert neben der Chiralität vor allem der Komplexierungsbeitrag von in Kronenäthern eingebauten Sulfoxidgruppen, die infolge ihres ausgeprägten Dipolmoments⁴⁰⁾ gut zur Koordination mit Alkali- und noch besser mit den zweifach geladenen Erdalkalimetallionen geeignet sein sollten. Der Cyclus **16** mit einem in sich geschlossenen Kranz an Sauerstoffatomen ähnelt dabei auch in den Hohlraumbmessungen (Kalottenmodell) dem [15]Krone-5-System. Da wider Erwarten gegenüber Alkali- und Erdalkalimetallionen nur schwache Aktivität beobachtet wird (mit Ag^+ -Ionen sind in Methanol leicht lösliche Komplexe faßbar), kann geschlossen werden, daß sich die Sulfoxidsauerstoffatome, möglicherweise aufgrund der Abstoßung der negativen Dipolenden, nur unvollständig im Ringinnern ausrichten.

Beim Ersatz des Sulfidschwefels im Liganden **9a** durch jeweils zwei sp^3 -Stickstoffatome – wahlweise als Carbonsäure- bzw. Sulfonsäureamidfunktion verwirklicht – gelangt man zu den Cyclen **25a** und **b**, die überraschenderweise nur geringe Alkalimetallionaktivität besitzen und selbst mit Schwermetallsalzen (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+}) keine stabilen Komplexe liefern. Die Stickstoffatome der Säureamide sind offenbar als Donoren weniger geeignet, die im Prinzip koordinationsfähigen Carbonylfunktionen²⁰⁾ können möglicherweise aus sterischen Gründen nicht wirksam werden. Nach der noch ausstehenden Überführung in die entsprechenden freien Amine⁴³⁾ ist jedoch eine stärkere Komplexbildung zu erwarten.

5. Spektroskopische Befunde

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die Protonenresonanzspektren (60 MHz) der Komplexe zeigen gegenüber den freien Liganden in einigen Fällen nur schwache, zum größten Teil jedoch recht auffallende Veränderungen, die sich in Verschiebungen und Formänderungen bzw. zusätzlichen Aufspaltungen der Signale äußern (Zahlenwerte enthält Tab. 7): Pyridinringprotonen

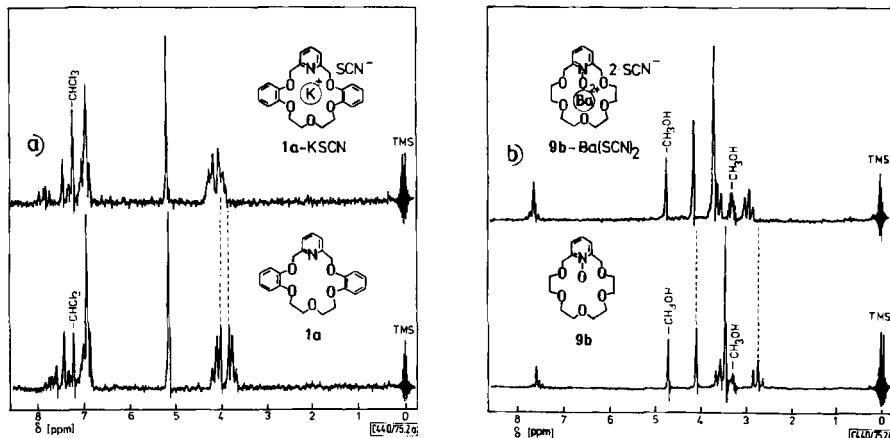


Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: a) von **1a** und des **1a-KSCN**-Komplexes (in CDCl_3 , TMS int.) sowie b) von **9b** und des **9b-Ba(SCN)₂**-Komplexes (in CD_3OD , TMS int.)

⁴³⁾ Versuche hierzu sind im Gange.

werden dabei stets – wenn auch mitunter nur gering – nach tieferer Feldstärke verschoben. Die Benzylprotonen erfahren in der Regel ebenfalls eine zuweilen ausgeprägte Verschiebung in gleicher Richtung. Bei den übrigen Brückenmethylen-Protonen beobachtet man am System 1 neben einem „downfield shift“ vor allem ein Zusammenrücken der beiden symmetrisch getrennten Signalgruppen (vgl. Abb. 2a); in der Reihe 9a sind die gefundenen Verschiebungen für die den Äthersauerstoffatomen benachbarten CH₂-Gruppen ungleich geringer (0.1 ppm), bei den S – CH₂-Protonen gerade noch wahrnehmbar (0.05 ppm). Hingegen treten in den Komplexen des pyridin-N-oxid-haltigen Liganden 9b wieder deutliche Signalverschiebungen (Tab. 7) auf, die sich besonders ausgeprägt im 9b-Ba(SCN)₂-Komplex (vgl. Abb. 2b) äußern.

Besonders interessante Verhältnisse liegen beim Übergang von 2 zu dessen KSCN-Komplex vor (vgl. Abb. 3a). Während hier die Absorption der OCH₂-Methylenprotonen in Lage und Form nahezu erhalten bleibt, findet man für die unmittelbar am Stickstoffatom gebundenen CH₂-Gruppen eine bemerkenswerte Veränderung: Das scharfe Triplet bei $\delta = 3.15$ ppm ($J = 6$ Hz) geht in ein nach höherer Feldstärke verschobenes, stark verbreitertes Singulett bei $\delta = 3.05$ ppm über. Dieser Befund läßt erkennen, daß der konformativ leicht bewegliche Ligand bei der Komplexierung vor allem in unmittelbarer Umgebung zum N-Atom seine Flexibilität einbüßt.

Durch Abkühlen der Probe zu einer Signalverschärfung zu gelangen, scheitert an den Löslichkeitseigenschaften des Komplexes. Einhergehend mit der starken konformativen Beeinflussung am Stickstoffatom erscheint das Signal der N-Methylgruppe um 0.21 ppm noch hoher Feldstärke verschoben bei 2.25 ppm.

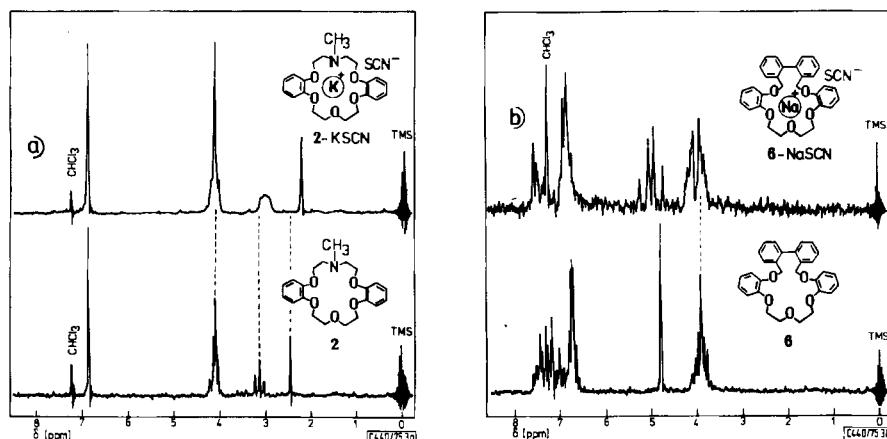


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektren (in CDCl_3 , TMS int.): a) von 2 und des 2-KSCN-Komplexes sowie b) von 6 und des 6-NaSCN-Komplexes

Wirksame Konformationsänderungen sind auch einem Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des Kronenäthers 6 und dessen NaSCN-Komplexes zu entnehmen (Abb. 3b). Während der axial-chirale Ligand im freien Zustand infolge Isochronieerscheinung (s. o.) in Chloroform als Lösungsmittel eine scharfe Singulettabsorption bei $\delta = 4.81$ ppm für die Benzylprotonen ergibt, spaltet diese im NaSCN-Komplex zu einem AB-System

($\delta_A = 5.08 \text{ ppm}$, $\delta_B = 4.86 \text{ ppm}$, $J_{AB} = 12 \text{ Hz}$) auf. Das um $\delta = 3.67 - 4.20 \text{ ppm}$ zentrierte Multiplett der übrigen Methylenprotonen geht bei der Komplexierung in zwei zueinander symmetrische Signalgruppen bei $\delta = 3.70 - 4.32 \text{ ppm}$ über.

IR-Spektren

Veränderungen in den IR-Spektren der Komplexe gegenüber den freien Liganden sind besonders augenfällig im Bereich der starken Absorptionen des ursprünglichen Salzes (vgl. Abb. 4).

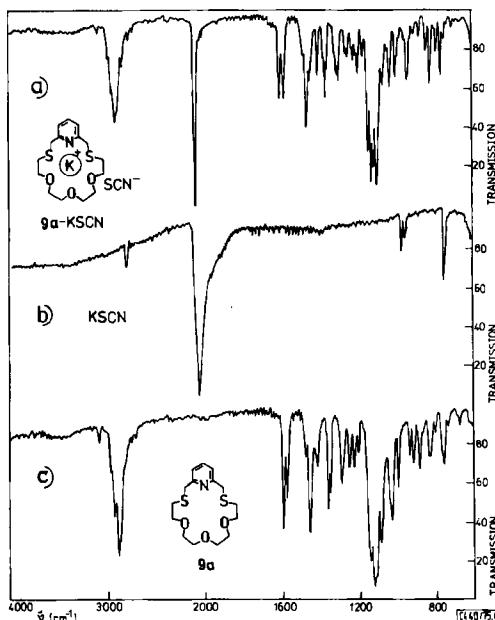


Abb. 4. IR-Spektren (KBr): a) des 9a-KSCN-Komplexes, b) von reinem KSCN und c) des freien Liganden 9a

Die thiocyanat-haltigen Komplexe zeigen eine zum Teil sehr starke und immer ausgeprägt scharfe Bande zwischen 2060 und 2160 cm^{-1} . Für den 9a-Ba(SCN)₂-Komplex wird interessanterweise eine scharfe Doppelbande bei 2080 und 2060 cm^{-1} gefunden. Das Nitrat-Ion tritt in Ag⁺-Komplexen als breite intensive Absorption um 1390 cm^{-1} auf, im 1a-Pr(NO₃)₃-Komplex in Form zweier charakteristischer, diffuser Signale bei 1460 und 1320 cm^{-1} , was auf keine wesentliche Beteiligung an der Koordination des Metallions hindeutet⁴⁴⁾. Komplexgebundene NH₄⁺-Ionen erscheinen bei $3150 - 3240 \text{ cm}^{-1}$ ebenfalls als breite Bande. In einigen Fällen werden die Komplexe als Hydrate isoliert. Man beobachtet dann OH-Frequenzen im Bereich zwischen 3420 und 3500 cm^{-1} in der Regel als sehr breite Absorption. Lage und Signalbreite lassen in diesen Komplexen nur unvollständigen Kontakt der eingebauten H₂O-Moleküle mit dem komplexierten Metall-

⁴⁴⁾ Vgl. hierzu Untersuchungen von J. H. Forsberg, T. M. Kubik, T. Moeller und K. Gucwa, Inorg. Chem. 10, 2656 (1971).

ion erkennen. Lediglich für den $\text{Co}(\text{SCN})_2$ -Komplex von **9a** wird ein ungleich schärferes OH-Signal bei 3280 cm^{-1} gefunden, was auf eine stärkere Beeinflussung Metallion/H₂O hinweist⁴⁵⁾. Dem Ligandgerüst zukommende Veränderungen (s. Abb. 4) ergeben sich vor allem im Bereich der Äthervalenzschwingungen um $1000\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$. Zusammenstellung der wichtigsten Bandenlagen s. Tab. 7.

UV-Spektren

Auch die Elektronenspektren (in Acetonitril) verändern sich beim Übergang von den freien Kronenätherliganden zu den Komplexen. In Abb. 5 werden verschiedene Komplexe des Liganden **1** verglichen.

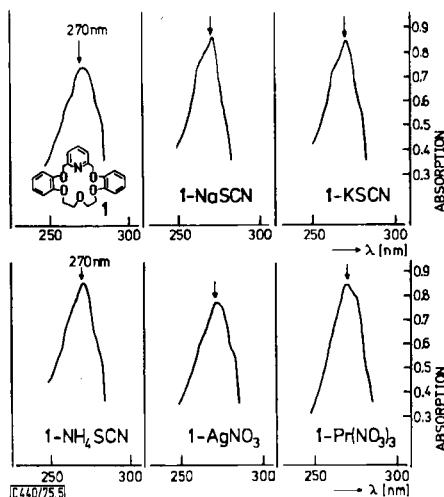


Abb. 5. UV-Spektren (in Acetonitril) von **1a** und einigen **1a**-Komplexen im Bereich von $250\text{--}300 \text{ nm}$

Die dem Pyridinring und den Phenylkernen zukommende breitstrukturierte (Schultern) Absorptionsbande im Bereich um 275 nm wird sowohl in ihrer Form als auch in der Intensität beeinflußt. Eine Zunahme der Absorption ist vor allem bei den Pyridinringe enthaltenden Liganden mit einer bei der Komplexbildung einhergehenden Störung des π -Elektronensystems vereinbar. Die Lage des Absorptionsmaximums wird in der Regel nur unbedeutend hypsochrom verschoben⁴⁶⁾. Genauere Angaben sind in Tab. 2 zu finden.

Tab. 2. UV-Daten (in Acetonitril) des Liganden **1a** und der abgebildeten (s. o.) **1a**-Komplexe

Nr.	1a	1a -NaSCN	1a -KSCN	1a -NH ₄ SCN	1a -AgNO ₃	1a -Pr(NO ₃) ₃
$\lambda_{\max} [\text{nm}]$	272	271	271	271	272	269
lg ε	3.87	3.94	3.93	3.93	3.88	3.93

⁴⁵⁾ Zur IR-Diskussion hydratisierter Kronenäther-Komplexe vgl. N. S. Poonia, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 1012 (1974).

⁴⁶⁾ Man vgl. hierzu die λ_{\max} -Verschiebungen bei Komplexen von Dibenzo[18]kronen-6: ^{46a)} C. J. Pedersen, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 7017 (1967). – ^{46b)} A. Cassol, A. Seminario und G. De Paoli, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **9**, 1163 (1973). – ^{46c)} I. c. ^{26a)}.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für die Überlassung von Chemikalien. Frau L. Betz sind wir für interessante experimentelle Mithilfe zu Dank verpflichtet, Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz für die Aufnahme der Massenspektren und Frau E. Ullrich für die Durchführung der Mikroanalysen.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Kofler Mikroheiztisch bestimmt und sind unkorrigiert.
¹H-NMR-Spektren: Varian T 60, temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren: A 60-Gerät. IR-Spektren: IR-33 der Firma Beckman, München. UV-Spektren: Cary-17-Spektrometer. Massenspektren: SM 1-BH der Firma Varian-MAT (Leihgabe der Stiftung Volkswagenwerk).

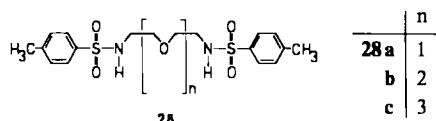
Ausgangsverbindungen

1,5-Bis(2-hydroxyphenoxy)-3-oxapentan^{46a)} wurde ohne vorherige Einführung einer Schutzgruppe (z. B. Tetrahydropyranylrest) aus Brenzcatechin-mononatriumsalz und 1,5-Dichlor-3-oxapentan (Fluka) durch 24 stdg. Erhitzen unter Rückfluß in wäßriger Suspension erhalten (Ausb. 23%).

*3-Oxa-1,5-pentandithiol*⁴⁷⁾, *3,6-Dioxa-1,8-octandithiol*⁴⁷⁾ und *3,6,9-Trioxa-1,11-undecandithiol*⁴⁷⁾ fallen nach der Thioharnstoffmethode⁴⁸⁾ aus den entsprechenden Bromiden^{47,49)} in 80-, 76- bzw. 84 proz. Ausb. an.

1,5-Dichlor-3-methyl-3-azapentan-hydrochlorid wurde aus 3-Methyl-3-aza-1,5-pentandiol und SOCl_2 dargestellt^{50).}

*3-Oxa-1,5-pentandiamin*⁵¹⁾, *3,6-Dioxa-1,8-octandiamin*⁵²⁾ und *3,6,9-Trioxa-1,11-undecandiamin*⁵³⁾ wurden durch Gabriel-Synthese über die Phthalimide⁵³⁾ aus den entsprechenden Bromiden^{47,49)} synthetisiert.



N,N'-Ditosyl-3-oxa-1,5-pentandiamin (**28a**), *N,N'-Ditosyl-3,6-dioxa-1,8-octandiamin* (**28b**) und *N,N'-Ditosyl-3,6,9-trioxa-1,11-undecandiamin* (**28c**) wurden nach folgender allgemeiner Arbeitsvorschrift dargestellt⁵⁴⁾: Zu der Mischung aus 15.2 g (80 mmol) fein gepulvertem *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 50 ml Äther und 50 ml H₂O tropft man innerhalb von etwa 2 h unter gutem Rühren eine Lösung von 3.20 g (80 mmol) NaOH und 40 mmol des entsprechenden Diamins (s. o.) in 100 ml H₂O. Anschließend wird 3 h unter Rückfluß erwärmt und dann 2 h bei Raumtemp. weitergerührt.

⁴⁷⁾ R. J. Dann, P. P. Chiesa und J. W. Gates, J. Org. Chem. **26**, 1991 (1961).

⁴⁸⁾ A. J. Speziale, Org. Synth. 30, 35 (1950).

⁴⁹⁾ A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzbach und F. M. Henglein, Liebigs Ann. Chem. **613**, 185 (1958).

⁵⁰) V. Prelog und V. Štěpán, Collect. Trav. Chim. Tchécoslova. 7, 93 (1935) [C. 1935/II, 2817].

⁵¹⁾ S. Gabriel, Ber. Deut. Chem. Ges. **38**, 3411 (1905).

⁵²) F. P. Dwyer, N. S. Gill, E. C. Gyarfas und F. Lions, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1526 (1953).

⁵³⁾ B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage und J. Blanzat, Tetrahedron **29**, 1629 (1973).

⁵⁴⁾ Vgl. hierzu: T. S. Work, J. Chem. Soc. 1940, 1315; K. Wiesner und D. E. Orr, Tetrahedron Lett. 1960, 11.

Nach dem Ansäuern mit 10 proz. währ. Salzsäure wird das abgeschiedene Öl in Chloroform aufgenommen, der Extrakt mit H₂O gewaschen und getrocknet (Na₂SO₄). Beim Einengen des Extrakts i. Vak. wird ein farbloses viskoses Öl erhalten, das beim Kühlen und Anreiben langsam zu einer farblosen Kristallmasse erstarrt. Sie wird aus Äthanol unter Zusatz von wenig Petroläther (50 bis 70°C) umkristallisiert. Ausbeuten, physikalische Daten und Analysenwerte s. Tab. 3.

Tab. 3. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysenwerte der dargestellten Bis-*p*-toluolsulfonsäureamide **28a–c**

Nr.	% Ausb.	Schmp. [°C]	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
28a	90	118–119	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₅ S ₂ (412.5)	Ber. 52.41 5.86 6.79 Gef. 52.44 5.90 6.71
b	66	105–106	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₆ S ₂ (456.6)	Ber. 52.61 6.18 6.13 Gef. 52.99 6.20 6.09
c	82	91–93	C ₂₂ H ₃₂ N ₂ O ₇ S ₂ (500.6)	Ber. 52.78 6.44 5.59 Gef. 52.97 6.36 5.44

2,6-Bis(brommethyl)pyridin⁵⁵⁾ wurde aus 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin, 2,6-Bis(brommethyl)-pyridin-N-oxid⁵⁶⁾ aus 2,6-Bis(acetoxymethyl)pyridin⁵⁷⁾ in 48 proz. HBr erhalten.

1,3-Bis(brommethyl)benzol⁵⁸⁾, 2,6-Bis(brommethyl)-1-fluorbenzol⁵⁹⁾, 2,6-Bis(brommethyl)-1-methoxybenzol⁶⁰⁾, 2,6-Bis(brommethyl)-1-nitrobenzol⁶¹⁾, 2,6-Bis(brommethyl)benzonitril⁶²⁾, 2,6-Bis(brommethyl)biphenyl⁶³⁾, 2,2'-Bis(brommethyl)biphenyl⁶³⁾ und 3,3'-Bis(brommethyl)biphenyl⁶⁴⁾ wurden durch NBS-Bromierung der entsprechend substituierten Xyole synthetisiert; 1,8-Bis(brommethyl)naphthalin⁶⁵⁾ durch Umsetzung von 1,8-Bis(hydroxymethyl)naphthalin⁶⁶⁾ mit PBr₃, sowie 2,6-Bis(brommethyl)-1-methylsulfinylbenzol⁶⁷⁾ durch 3-Chlorperbenzoësäure-Oxidation von 2,6-Bis(brommethyl)-1-methylthiobenzol⁶¹⁾.

1,3-Dimercaptobenzol⁶⁸⁾ und 2,6-Dimercaptopyridin⁶⁹⁾ wurden nach beschriebenen vereinfachten Verfahren⁷⁰⁾ dargestellt. 2,6-Pyridindicarbonsäuredichlorid (Aldrich) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Kronenäther-Liganden 1–6

20 mmol der entsprechend substituierten 2,6-Bis(brommethyl)-Verbindung in 250 ml Benzol [bzw. im Falle von **2**: 3.85 g (20 mmol) 1,5-Dichlor-3-methyl-3-azapentan-hydrochlorid und 1.12 g

⁵⁵⁾ W. Baker, K. M. Buggie, J. F. W. McOmie und D. A. M. Watkins, J. Chem. Soc. **1958**, 3594.

⁵⁶⁾ S. Kasuga und T. Taguchi, Chem. Pharm. Bull. **13**, 233 (1965).

⁵⁷⁾ V. Boekelheide und W. J. Linn, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1286 (1954).

⁵⁸⁾ F. Vögtle und U. Wolz, Chem. Exp. Didakt. **1**, 47 (1975).

⁵⁹⁾ F. Vögtle, Chem. Ber. **102**, 1784 (1969).

⁶⁰⁾ F. Vögtle und P. Neumann, Tetrahedron **26**, 5299 (1970).

⁶¹⁾ F. Vögtle, J. Grütze, R. Nätzcher, W. Wieder, E. Weber und R. Grün, Chem. Ber. **108**, 1694 (1975).

⁶²⁾ F. Vögtle, P. Neumann und M. Zuber, Chem. Ber. **105**, 2955 (1972).

⁶³⁾ W. Wenner, J. Org. Chem. **17**, 523 (1952).

⁶⁴⁾ F. Vögtle, Liebigs Ann. Chem. **728**, 17 (1969).

⁶⁵⁾ R. H. Mitchell und F. Sondheimer, Tetrahedron **24**, 1397 (1968).

⁶⁶⁾ R. E. Beyler und L. H. Sarett, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1406 (1952).

⁶⁷⁾ F. Vögtle und R. Nätzcher, Chem. Ber. **109**, 994 (1976).

⁶⁸⁾ E. Bourgeois, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **18**, 426 (1899); Th. Zincke und O. Krüger, Ber. Deut. Chem. Ges. **45**, 3468 (1912).

⁶⁹⁾ Olin Mathieson Chemical Corporation (Erf. M. A. Robinson), US-Pat. 3146237, (25. Aug. 1964) [C. A. **61**, 10661c (1964)].

⁷⁰⁾ ^{70a)} F. Vögtle, R. G. Lichtenhaller und M. Zuber, Chem. Ber. **106**, 719 (1973). – ^{70b)} I. c. ¹⁸⁾.

(20 mmol) KOH in 250 ml Äthanol/H₂O, 4 : 1], 5.81 g (20 mmol) 1,5-Bis(2-hydroxyphenoxy)-3-oxapentan in 250 ml DMF und 2.24 g (40 mmol) KOH in 250 ml Äthanol/H₂O (50 : 1) werden unter Verdünnungsprinzip-Bedingungen⁷¹⁾ innerhalb von 8–10 h in 1 Liter gerührtes, siedendes Butanol getropft. Nach weiterem 2 stdg. Erhitzen wird i. Vak. eingeengt und der ölige Rückstand gründlich mit H₂O gewaschen (DMF). Das verfestigte Rohprodukt wird in heißem Chloroform aufgenommen, filtriert und der über MgSO₄ getrocknete Extrakt säulenchromatographisch (bas. Al₂O₃, Woelm) mit Chloroform als Elutionsmittel aufgearbeitet. Die Produkte werden durchweg als farblose kristalline Substanzen vor einer sich entwickelnden gelben Zone aufgesangen. Umkristallisation (Solvens s. Tab. 5) liefert die reinen (meist in langen Nadeln kristallisierenden) Kronenverbindungen. Physikalische Daten, Ausbeuten und Analysenergebnisse in Tab. 5.

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der schwefelhaltigen Kronenäther-Liganden 7–14

Die gute Löslichkeit der 1,ω'-Dithiole [2.76 g (20 mmol) 3-Oxa-1,5-pentandithiol bzw. 3.65 g (20 mmol) 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol oder 4.54 g (20 mmol) 3,6,9-Trioxa-1,11-undecandithiol] zusammen mit 2.25 g (40 mmol) KOH in 250 ml Äthanol/H₂O (50 : 1) lässt mit der Lösung von 20 mmol der entsprechend substituierten 2,6-Bis(brommethyl)-Verbindung in 250 ml Benzol die einfache Durchführung als 2C-VP-Reaktion⁷²⁾ in 1 Liter vorgelegtem siedendem Äthanol zu. Eintropfdauer und Reaktionszeit wie oben. Auch die Aufarbeitung (Eindampfen i. Vak., Extraktion mit Chloroform und Chromatographie) gestaltet sich entsprechend. Die Produkte fallen dabei als viskose gelbliche Öle an, die teilweise bereits beim Kühlen und Anreiben kristallin erstarrten. Nachfolgende Umkristallisation aus Hexan führt fast ausnahmslos zu farblosen, gut kristallisierenden Reinsubstanzen, Schmp., Ausb. und Analysendaten in Tab. 5.

Stufenweise Oxidation des Cyclus 9c zum Mono- bzw. Disulfoxid 15 und 16: Die unter Eiskühlung gerührte Lösung von 328 mg (1 mmol) des Sulfids 9c in 10 ml Chloroform wird über einen Zeitraum von 1 h portionsweise mit einer Lösung der berechneten äquivalenten Menge [203 mg (1 mmol) bzw. 406 mg (2 mmol)] 3-Chlorperbenzoësäure (85 % Peroxidgehalt) in 10 ml Chloroform versetzt. Anschließend wird noch 2 h bei 0°C weitergeführt und 2 d bei Raumtemp. stehengelassen. Dann wird mit gesätt. währ. NaHCO₃-Lösung mehrmals extrahiert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der Chloroformphase über MgSO₄ wird i. Vak. eingeengt. Die dabei erhaltenen viskosen Öle kristallisieren beim Kühlen rasch durch und ergeben nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (50–70°C) farblose Nadeln von 15 bzw. 16. Ausb., Schmp.-Angaben und Analysenergebnisse finden sich in Tab. 5.

IR (KBr): 15: 1118, 1100 (C—O), 1025 cm⁻¹ (SO); 16: 1118, 1098 (C—O), 1042 cm⁻¹ (SO).

Sulfone 18: Die Disulfone 18b und 18c werden ausgehend von 9c und 9f mit überschüssigem Wasserstoffperoxid (30 proz.) in Eisessig (1 h, 70–80°C) dargestellt (Tab. 5). Zur Reinigung wird aus Äthanol umkristallisiert. 18a und 18d werden durch Oxidation von 9b und 9g mit einem geringen Überschuß an der berechneten Menge 3-Chlorperbenzoësäure (85 proz.) in Chloroform-Lösung erhalten (Tab. 5). Bei der Aufarbeitung wird wie zur Darstellung der Sulfoxide 15 und 16 verfahren. 18a fällt aus Benzol/Petroläther (50–70°C) in farblosen feinkörnigen Kristallen an. 18d lässt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit nur schlecht umkristallisieren und wird besser mit heißem Aceton digeriert und getrocknet.

IR (KBr): 18a: 1310 (SO₂), 1240 (NO), 1105 cm⁻¹ (SO₂); 18b: 1300 (SO₂), 1100 cm⁻¹ (SO₂); 18c: 1305 (SO₂), 1120 cm⁻¹ (SO₂); 18d: 1320 (SO₂), 1125–1115 cm⁻¹ (SO₂).

⁷¹⁾ 3C-VP-Standardapparatur: vgl. l. c.⁷⁾, und F. Vögle, Chem. Ind. (London) **1972**, 346.

⁷²⁾ Zur systematischen Einteilung von Verdünnungsprinzip-Reaktionen: vgl. l. c.⁷⁾.

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der von 2,6-Dimercaptopyridin abgeleiteten Kronenäther-Liganden 19a–21a

Wie bereits früher an ähnlichen Beispielen gezeigt werden konnte^{70b)}, führt nur die folgende Variante der Reaktionsbedingungen zur erfolgreichen Cyclisierung: 20 mmol des betreffenden 1,ω-Dibromoligoäthers in 250 ml Äthylmethylketon sowie 2.62 g (20 mmol) 2,6-Dimercaptopyridin und 3.37 g (60 mmol) KOH in 250 ml Äthanol/H₂O (50:1) werden innerhalb von 8 h

Tab. 4. Bezeichnung und ¹H-NMR-Daten der synthetisierten Kronenäther-Liganden

Nr.	Bezeichnung ^{a)}	¹ H-NMR (60 MHz, TMS int.) Benzylprotonen δ , ppm	Solvans
1a	1,4,7,14,23-Pentaoxa[7]orthobenzeno-[2](2,6)pyrido[2]orthobenzenophan	5.16 (s) 5.04 (s)	CDCl ₃ [D ₆]DMSO
1b	1,4,7,14,23-Pentaoxa[7]orthobenzeno-[2](2,6)pyrido[2]orthobenzenophan-N-oxid	5.37 (s)	CDCl ₃
1c	1,4,7,14,23-Pentaoxa[7.2.2]ortho-metathobenzenophan	5.07 (s)	CDCl ₃
1d	21-Fluor-1,4,7,14,23-pentaoxa[7.2.2]-ortho-metathobenzenophan	5.10 (s)	CDCl ₃
1e	21-Methoxy-1,4,7,14,23-pentaoxa-[7.2.2]ortho-metathobenzenophan	5.01 (s) [4.03 (s, OCH ₃)]	CDCl ₃
1f	21-Nitro-1,4,7,14,23-pentaoxa[7.2.2]-ortho-metathobenzenophan	— ^{b)}	—
1g	21-Methylsulfinyl-1,4,7,14,23-pentaoxa[7.2.2]ortho-metathobenzenophan	H _{A(1)} = 6.26, H _{B(1)} = 5.12 J _{AB(1)} = 9 Hz H _{A(2)} = 5.32, H _{B(2)} = 4.98 J _{AB(2)} = 10 Hz	[D ₆]DMSO
2	4-Methyl-1,7,14,17,20-pentaoxa-4-aza[7.7]orthobenzenophan	[2.46 (s, NCH ₃)] [3.15 (t, J = 5 Hz, NCH ₂)]	CDCl ₃
3	1,4,7,14,23-Pentaoxa[7.2.2]ortho-benzenophan	5.26 (s)	CDCl ₃
4	1,4,7,14,23-Pentaoxa[7.2.2]ortho-paraorthobenzenophan	4.97 (s)	CDCl ₃
5	1,4,7,14,25-Pentaoxa[7]orthobenzeno-[2](1,8)naphthalino[2]ortho-benzenophan	5.82 (s)	CDCl ₃
6	1,4,7,14,29-Pentaoxa[7]orthobenzeno-[2](2,2')biphenylo[2]orthobenzenophan	4.81 (s) H _A = 4.85, H _B = 4.65 J _{AB} = 11 Hz	CDCl ₃ (C ₆ H ₅) ₂ O
7	5-Oxa-2,8-dithia[9](2,6)pyridinophan	3.97 (s) [2.55 – 2.90 (m, SCH ₂)]	CDCl ₃
8	5,8-Dioxa-2,11-dithia[12](2,6)pyridinophan	3.83 (s) [2.63 (t, J = 7 Hz, SCH ₂)]	CDCl ₃
9a	5,8,11-Trioxa-2,14-dithia[15](2,6)-pyridinophan	3.87 (s) [2.70 (t, J = 7 Hz, SCH ₂)]	CDCl ₃
9b	5,8,11-Trioxa-2,14-dithia[15](2,6)-pyridinophan-N-oxid	4.34 (s) [3.93 (t, J = 7 Hz, SCH ₂)]	CDCl ₃
9c	5,8,11-Trioxa-2,14-dithia[15]meta-benzenophan	3.88 (s) [2.60 (t, J = 6 Hz, SCH ₂)]	CDCl ₃

Tab. 4 (Fortsetzung)

Nr.	Bezeichnung ^{a)}	¹ H-NMR (60 MHz, TMS int.) Benzylprotonen δ , ppm	Solvans
9d	21-Phenyl-5,8,11-trioxa-2,14-dithia-[15]metabenzenophan	3.50 (s) [2.55 (t, $J = 7$ Hz, SCH ₂)]	CDCl ₃
9e	5,8,11-Trioza-2,14-dithia[15]metabenzenophan-21-carbonitril	4.17 (s) [2.72 (t, $J = 7$ Hz, SCH ₂)]	CDCl ₃
9f	21-Methoxy-5,8,11-trioxa-2,14-dithia[15]metabenzenophan	3.87 (s) [3.68 (s, OCH ₃)] [2.60 (t, $J = 7$ Hz, SCH ₂)]	CDCl ₃
9g	21-Methylsulfinyl-5,8,11-trioxa-2,14-dithia[15]metabenzenophan	3.61 – 5.46 ^{c)} [3.60 (s, SOCH ₃)]	CDCl ₃
9h	5,8,11-Trioza-2,14-dithia[15]metabenzenophan-21-carbonsäure-methylester	H _A = 4.08, H _B = 3.85 $J_{AB} = 2$ Hz [4.05 (s, CO ₂ CH ₃)] [2.75 (t, $J = 7$ Hz, SCH ₂)]	CDCl ₃
10	5,8,11-Trioza-2,14-dithia[15]ortho-benzenophan	4.03 (s) [2.72 (t, $J = 6$ Hz, SCH ₂)]	CDCl ₃
11	5,8,11-Trioza-2,14-dithia[15]para-benzenophan	3.82 (s) [2.61 (t, $J = 7$ Hz, SCH ₂)]	CDCl ₃
12	5,8,11-Trioza-2,14-dithia[15](1,8)-naphthalinophan	4.52 (s) [2.81 (t, $J = 7$ Hz, SCH ₂)]	CDCl ₃
13	5,8,11-Trioza-2,14-dithia[15](2,2')bi-phenylophan	H _A = 3.88, H _B = 3.55 $J_{AB} = 13$ Hz [2.52 (t, $J = 6$ Hz, SCH ₂)]	CDCl ₃
14	5,8,11-Trioza-2,14-dithia[15](3,3')bi-phenylophan	3.86 (s) [2.62 (t, $J = 7$ Hz, SCH ₂)]	CDCl ₃
15	5,8,11-Trioza-2,14-dithia[15]meta-benzenophan-2-oxid	3.88 (s, CH ₂ S) [2.60 (t, $J = 6$ Hz, SCH ₂)] 3.90 – 4.45 (m, CH ₂ SO ^{d)} [2.40 – 3.10 (m, SOCH ₂)] ^{d)}	CDCl ₃
16	5,8,11-Trioza-2,14-dithia[15]meta-benzenophan-2,14-dioxid	3.92 – 4.50 (m) ^{d)} [2.57 – 3.17 (m, SOCH ₂)] ^{d)}	CDCl ₃
18a	5,8,11-Trioza-2,14-dithia[15](2,6)-pyridinophan-N-oxid-2,2,14,14-tetraoxid	4.85 (s)	CDCl ₃
18b	5,8,11-Trioza-2,14-dithia[15]meta-benzenophan-2,2,14,14-tetraoxid	4.48 (s) [3.04 (t, $J = 5$ Hz, SO ₂ CH ₂)]	CDCl ₃
18c	21-Methoxy-5,8,11-trioxa-2,14-dithia-[15]metabenzenophan-2,2,14,14-tetraoxid	4.47 (s) [3.90 (s, OCH ₃)]	CDCl ₃
18d	21-Methylsulfonyl-5,8,11-trioxa-2,14-dithia[15]metabenzenophan-2,2,14,14-tetraoxid	H _A = 5.38, H _B = 4.95 $J_{AB} = 14$ Hz	[D ₆]DMSO
19a	4-Oxa-1,7-dithia[7](2,6)pyridinophan	[2.87 – 4.06 (m, SCH ₂ , OCH ₂)]	CDCl ₃
20a	4,7-Dioxa-1,10-dithia[10](2,6)-pyridinophan	[3.22 – 3.92 (m, SCH ₂ , OCH ₂)]	CDCl ₃
21a	4,7,10-Trioxa-1,13-dithia[13](2,6)-pyridinophan	[3.22 – 3.92 (m, SCH ₂ , OCH ₂)]	CDCl ₃
21b	4,7,10-Trioxa-1,13-dithia[13]meta-benzenophan	[3.53 – 3.86 (m, OCH ₂)] [3.10 (t, $J = 6$ Hz, SCH ₂)]	CDCl ₃

Tab. 4 (Fortsetzung)

Nr.	Bezeichnung ^{a)}	¹ H-NMR (60 MHz, TMS int.) Benzylprotonen δ , ppm	Solvens
22 a	4,17-Dioxa-1,7,14,20-tetrathia[7.7]- (2,6)pyridinophan	[3.20 – 3.92 (m, SCH ₂ , OCH ₂)]	CDCl ₃
23 a	5-Oxa-2,8-diaza[9](2,6)pyridinophan- 1,9-dion	[9.56 (s, NH)] [3.70 (mc, NCH ₂ , OCH ₂)]	[D ₆]DMSO
23 b	2,8-Ditosyl-5-oxa-2,8-diaza[9](2,6)- pyridinophan	4.40 (s) [2.43 (s, CH ₃)]	CDCl ₃
24 a	5,8-Dioxa-2,11-diaza[12](2,6)pyri- dinophan-1,12-dion	[8.96 (s, NH)] [3.86 (mc, NCH ₂ , OCH ₂)]	CDCl ₃
24 b	2,11-Ditosyl-5,8-dioxa-2,11-diaza[12]- (2,6)pyridinophan	4.38 (s) [2.43 (s, CH ₃)]	CDCl ₃
25 a	5,8,11-Trioxa-2,14-diaza[15](2,6)- pyridinophan-1,15-dion	[8.90 (s, NH)] [3.66 (mc, NCH ₂ , OCH ₂)]	CDCl ₃
25 b	2,14-Ditosyl-5,8,11-trioxa-2,14-diaza- [15](2,6)pyridinophan	4.45 (s) [2.43 (s, CH ₃)]	CDCl ₃
26 a	5,20-Dioxa-2,8,17,23-tetraaza[9.9]- (2,6)pyridinophan-1,9,16,24-tetron	— ^{b)}	—

^{a)} Übersichtliche Bezeichnungsweise komplizierter Kronenäthersysteme nach der Phan-Nomenklatur: F. Vögtle und P. Neumann, Tetrahedron 26, 5847 (1970).

^{b)} Die Substanz ist für die Aufnahme eines Spektrums zu schwer löslich.

^{c)} Stark verbreiterte Absorption der diastereotopen Benzylprotonen bei beginnender Koaleszenz.

^{d)} Die Aufspaltung zum Multiplett wird durch das benachbarte Chiralitätszentrum verursacht.

gleichzeitig und gleichmäßig (Verdünnungsprinzip)⁷³⁾ in 1 Liter gerührtes siedendes Äthylmethylketon, das 4.75 g (40 mmol) KBr enthält, getropft. Anschließend wird noch 2 h weiter unter Rückfluß erhitzt und dann i. Vak. eingeengt. Der ölige Rückstand wird mit heißem Chloroform ausgezogen und der erhaltene Extrakt erneut eingedampft, bis eine verhältnismäßig große Menge eines bräunlichen Öles zurückbleibt, das sich im Wasserstrahlvak. nicht weiter einengen lässt. Nachfolgendes Abdestillieren schwerer flüchtiger Anteile im Öl pumpenvak. (0.1 Torr) hinterläßt ein tiefbraunes, zähviskoses Öl, das säulenchromatographisch (bas. Al₂O₃, Chloroform) aufgearbeitet wird. Die bereits kristallinen Rohprodukte lassen sich durch Umkristallisation aus n-Hexan weiter reinigen und fallen dabei analysenrein an (Tab. 5, dort sind auch die zugehörigen Ausb. und Schmp. aufgelistet).

Darstellung der von 2,6-Dimercaptopyridin abgeleiteten dimeren Kronenätherverbindung 22 a: Zur Umsetzung der Cyclisierungs-Komponenten [4.64 g (20 mmol) 1,5-Dibrom-3-oxapentan in 150 ml Äthylmethylketon, sowie 2.62 g (20 mmol) 2,6-Dimercaptopyridin und 3.37 g (60 mmol) KOH in 150 ml Äthanol] und anschließenden Aufarbeitung des Reaktionsprodukts wird wie oben verfahren, allerdings wird in erheblich konzentrierter Lösung gearbeitet (Eintropfzeit 3 h, Reaktionsvolumen 250 ml Äthylmethylketon). Umkristallisation des Rohprodukts aus Chloroform/Hexan liefert 22 a (Tab. 5) in farblosen Schuppen.

Darstellung des von 1,3-Dimercaptobenzol abgeleiteten Kronenäther-Liganden 21 b: 8.00 g (25 mmol) 1,11-Dibrom-3,6,9-trioxaundecan in 250 ml Äthanol und 3.56 g (25 mmol) 1,3-Di-

⁷³⁾ 2C-VP-Standardapparatur: vgl. i. c.⁷¹⁾.

Tab. 5. Ausbeuten, physikalische Konstanten und Analysenwerte der synthetisierten Kronenäther-Liganden

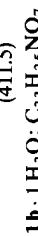
Nr.	% Ausb.	Schmp. [°C] (Solvens)	Summenformel (Mol.-Masse)	M ⁺ (massenspektrometr.)	C	H	N	S
1 a	30	132 [Zers.] (Essigester/Hexan)	C ₂₂ H ₂₃ NO ₅ (393.4)	393	Ber. 70.21 5.89 Gef. 67.17 6.22	3.56 3.13	— — a)	—
1 b	25	159 [Zers.] (Chloroform/Hexan)	C ₂₃ H ₂₃ NO ₆ (409.4)	409	Ber. 67.47 5.66 Gef. 64.65 6.05	3.42 3.03	— — a)	—
1 c	5	158 – 160 (Chloroform/Hexan)	C ₂₄ H ₂₄ O ₅ (392.5)	392	Ber. 73.45 6.16 Gef. 73.78 6.39	— —	— —	—
1 d	3	178 – 179 (Chloroform/Hexan)	C ₂₄ FH ₂₃ O ₅ (410.4)	410	Ber. 70.23 5.65 Gef. 69.95 5.79	— —	— —	—
1 e	9	215 – 216 (Dioxan)	C ₂₅ H ₂₆ O ₆ (422.5)	422	Ber. 71.07 6.20 Gef. 70.96 6.43	— —	— —	—
1 f	36	179 – 180 (Chloroform/Hexan)	C ₂₄ H ₂₃ NO ₇ (437.4)	437	Ber. 65.90 5.30 Gef. — —	3.20 2.89	— —	—
1 g	8	273 – 274 (Chloroform/Hexan)	C ₂₅ H ₂₆ O ₆ S (454.5)	454	Ber. 66.06 5.76 Gef. — —	7.05 6.87	— —	—
2	2	132 – 133 (Chloroform/Hexan)	C ₂₁ H ₂₇ NO ₅ (373.5)	373	Ber. 67.54 7.29 Gef. 67.21 7.23	3.75 3.86	— —	—
3	8	131 – 132 (Chloroform/Hexan)	C ₂₄ H ₂₄ O ₅ (392.5)	392	Ber. 73.45 6.16 Gef. 73.12 6.30	— —	— —	—
4	2	121 – 122 (Methanol)	C ₂₄ H ₂₄ O ₅ (392.5)	392	Ber. 73.45 6.16 Gef. 73.06 6.16	— —	— —	—
5	10	152 – 153 (Chloroform/Hexan)	C ₂₈ H ₂₆ O ₅ (442.5)	442	Ber. 76.00 5.92 Gef. 75.81 6.14	— —	— —	—
6	3	112 – 115 (Aceton/Hexan)	C ₃₀ H ₂₈ O ₅ (468.6)	468	Ber. 76.90 6.02 Gef. 76.60 6.20	— —	— —	—
7	46	133 – 135 (Hexan)	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ (241.4)	241	Ber. 54.74 6.26 Gef. 55.07 6.27	5.80 5.82	26.57 26.85	—
8	36	90 – 91 (Hexan)	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂ S ₂ (285.4)	285	Ber. 54.71 6.71 Gef. 54.92 6.86	4.91 4.76	22.47 22.60	—
9 a	49	58 – 59 (Hexan)	C ₁₅ H ₂₃ NO ₃ S ₂ (329.5)	329	Ber. 54.68 7.04 Gef. 54.86 7.13	4.25 4.17	19.46 19.41	—
9 b	47	OI	C ₁₅ H ₂₃ NO ₃ S ₂ (345.5)	345	Ber. 52.15 6.71 Gef. — —	4.05 —	18.56 18.23 b)	—

Tab. 5 (Fortsetzung)

Nr.	% Ausb.	Schmp. [°C] (Solvans)	Summenformel (Mol.-Masse)	M ⁺ (massenspektrometr.)	Analyse		
					C	H	N
9c	24	56–57 (Hexan)	C ₁₆ H ₂₄ O ₃ S ₂ (328.5)	328	Ber. 58.50 7.36 Gef. 58.21 7.10	— 19.52 — 19.30	
9d	27	110–111 (Hexan)	C ₂₂ H ₂₈ O ₃ S ₂ (404.6)	404	Ber. 65.31 6.98 Gef. 65.58 7.30	— 15.85 — 15.97	
9e	46	72–74 (Hexan)	C ₁₇ H ₂₃ NO ₃ S ₂ (353.5)	353	Ber. 57.76 6.56 Gef. 57.91 6.50	3.96 18.14 3.85 18.14	
9f	29	Öl	C ₁₇ H ₂₆ O ₄ S ₂ (358.5)	358	Ber. 56.95 7.31 Gef. — —	— 17.88 — 17.43 ^a	
9g	48	Öl	C ₁₇ H ₂₆ O ₄ S ₃ (390.6)	390	Ber. 52.28 6.71 Gef. — —	— 24.63 — 24.28 ^b	
9h	34	Öl	C ₁₈ H ₂₆ O ₅ S ₂ (386.5)	386	Ber. 55.93 6.78 Gef. — —	— 16.59 — 16.26 ^b	
10	53	47–49 (Hexan)	C ₁₆ H ₂₄ O ₃ S ₂ (328.5)	328	Ber. 58.50 7.36 Gef. 58.83 7.42	— 19.52 — 19.70	
11	15	67–68 (Hexan)	C ₁₄ H ₂₄ O ₃ S ₂ (328.5)	328	Ber. 58.50 7.36 Gef. 58.81 7.26	— 19.52 — 19.80	
12	19	76–78 (Hexan)	C ₂₀ H ₂₆ O ₃ S ₂ (378.6)	378	Ber. 63.46 6.92 Gef. 63.16 6.95	— 16.94 — 17.04	
13	31	67–69 (Hexan)	C ₂₂ H ₂₈ O ₃ S ₂ (404.6)	404	Ber. 65.31 6.98 Gef. 65.09 7.13	— 15.85 — 16.00	
14	36	50–52 (Hexan)	C ₂₂ H ₂₈ O ₃ S ₂ (404.6)	404	Ber. 65.31 6.98 Gef. 65.65 6.99	— 15.85 — 15.96	
15	35	103–105 (Benzol/Hexan)	C ₁₆ H ₂₄ O ₄ S ₂ (344.5)	344	Ber. 55.79 7.02 Gef. 55.80 6.92	— 18.61 — 18.62	
16	29	148–151 (Benzol/Hexan)	C ₁₆ H ₂₄ O ₅ S ₂ (360.5)	360	Ber. 53.31 6.71 Gef. 53.50 6.57	— 17.80 — 17.86	
18a	61	198–201 (Benzol/Hexan)	C ₁₅ H ₂₃ NO ₈ S ₂ (409.5)	409	Ber. 44.00 5.66 Gef. 43.95 5.85	3.42 15.66 3.18 15.60	
18b	46	251–253 (Äthanol)	C ₁₆ H ₂₄ O ₇ S ₂ (392.5)	392	Ber. 48.96 6.16 Gef. 48.76 6.35	— 16.34 — 16.46	
18c	38	218–220 (Äthanol))	C ₇ H ₂₆ O ₈ S ₂ (422.5)	422	Ber. 48.33 6.20 Gef. 48.27 6.44	— 15.18 — 15.10	

Tab. 5 (Fortsetzung)

Nr.	% Ausb.	Schmp. [°C] (Solvens)	Summenformel (Mol.-Masse)	M ⁺ (massenspektrometr.)	C H N S	Analyse
18d	35	229 – 231 —	C ₁₇ H ₂₆ O ₉ S ₃ (470.6)	470	Ber. 43.39 5.57 Gef. 43.02 5.53	— 20.44 — 20.15
19a	14	110 – 112 (Hexan)	C ₉ H ₁₁ NO ₂ S ₂ (213.3)	213	Ber. 50.67 5.20 Gef. —	6.57 30.06 — 6.72 30.48
20a	18	75 – 77 (Hexan)	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ S ₂ (257.4)	257	Ber. 51.33 5.87 Gef. —	5.44 24.92 — 5.42 24.75
21a	28	73 – 76 (Hexan)	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃ S ₂ (301.4)	301	Ber. 51.80 6.35 Gef. —	4.65 21.27 — 4.62 21.30
21b	38	67 – 70 (Hexan)	C ₁₄ H ₂₀ O ₃ S ₂ (300.4)	300	Ber. 55.97 6.71 Gef. 56.15 6.63	— 21.34 — 21.50
22a	9	168 – 170 (Chloroform/Hexan)	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₂ S ₄ (426.6)	426	Ber. 50.67 5.20 Gef. —	6.57 30.06 — 6.59 30.33
23a	11	228 – 230 (Äthanol)	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ (235.2)	235	Ber. 56.16 5.57 Gef. 56.09 5.63	17.86 — 17.85 —
23b	34	175 – 177 (Benzol)/Hexan)	C ₂₅ H ₃₉ N ₃ O ₅ S ₂ (515.6)	515	Ber. 58.23 5.67 Gef. 58.49 5.74	8.15 12.44 8.05 12.44
24a	60	200 – 201 (Benzol)/Hexan)	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O ₄ (279.3)	279	Ber. 55.91 6.13 Gef. 56.05 6.06	15.04 — 15.11 —
24b	32	184 – 185 (Benzol)/Hexan)	C ₂₇ H ₃₃ N ₃ O ₆ S ₂ (559.7)	559	Ber. 57.94 5.94 Gef. 57.91 5.95	7.51 11.46 7.31 11.43
25a	72	127 – 129 (Benzol)/Hexan)	C ₁₅ H ₂₁ N ₃ O ₃ (323.4)	323	Ber. 55.72 6.55 Gef. 55.56 6.51	12.99 — 13.04 —
25b	27	163 – 165 (Benzol)/Hexan)	C ₂₉ H ₅₇ N ₃ O ₇ S ₂ (603.8)	603	Ber. 57.69 6.18 Gef. 57.82 6.15	6.96 10.62 6.89 10.90
26a	3	338 – 340 [subl.] (Benzol)	C ₂₂ H ₂₆ N ₆ O ₆ (470.5)	470	Ber. 56.16 5.57 Gef. —	17.86 — 17.92 —

^{a)} Die Analysenwerte sind zutreffend für die Monohydrate:^{b)} Die Substanz lässt sich nicht völlig von Spuren anhaftender Lösungsmittelreste befreien.

	C	H	N	O
Ber.	67.14	6.12	3.40	23.33
Gef.	67.17	6.22	3.13	23.30
Ber.	64.63	5.90	3.28	26.20
Gef.	64.65	6.05	3.03	26.11

Tab. 6. Ausbeuten, physikalische Daten und analytische Zusammensetzung der dargestellten Komplexe

Ligand Nr.	Komplex mit	Stöchiometr. Ligand : Salz	Verhältnis Ausb.	% Schmp. [°C]	Kristallaussehen	Farbe,	C	Analyse H N S
1 a	NaSCN	1 : 1	80	239—240	farblos, körnig	Ber. 60.75 4.88 5.90 Gef. 60.61 5.20 5.85	6.76 6.83	
	KSCN	1 : 1 (1 H ₂ O)	89	212—213	farblos, Schuppen	Ber. 56.67 4.95 5.51 Gef. 56.91 4.92 5.45	6.30 6.52	
RbI	1 : 1 (1 H ₂ O)	66	170—173	(Zers.)	farblos, naelig	Ber. 44.28 4.04 2.25 Gef. 44.61 4.07 2.26	— —	
NH ₄ SCN	1 : 1	85	163—168	(Zers.)	farblos, Schuppen	Ber. 61.39 5.80 8.95 Gef. 61.17 5.98 8.51	6.83 6.77	
BaJ ₂	1 : 1 (2 H ₂ O)	82	≈ 300	(Zers.)	farblos, Schuppen	Ber. 33.66 3.32 1.71 Gef. 33.91 3.20 1.61	— —	
Pr(NO ₃) ₃ · (6 H ₂ O) ^{a)}	1 : 1	88	≈ 270	(Zers.)	farblos, feinkrist.	Ber. 38.35 3.22 7.78 Gef. 37.98 3.38 7.64	— —	
AgNO ₃	1 : 1 (1 H ₂ O)	87	105—109	(103 °C; glasig)	farblos, feinkrist.	Ber. 47.52 4.33 4.82 Gef. 47.43 4.18 4.85	— — ^{b)}	
Hg(SCN) ₂	1 : 1	78	202—203		farblos, Nadeln	Ber. 42.28 3.26 5.92 Gef. 42.11 3.42 5.86	9.03 8.96	
Co(SCN) ₂	1 : 1	83	249—250	(Zers.)	hellblau, feinkrist.	Ber. 52.81 4.08 7.39 11.28 Gef. 52.52 3.86 7.35 11.23		
1 b	KSCN	1 : 1 (1 H ₂ O)	38	177—179	farblos, naelig	Ber. 54.94 4.80 5.34 Gef. 54.65 4.60 5.43	6.11 6.10	
1 c	KSCN	1 : 1	90	150—152	farblos, naelig	Ber. 61.32 4.94 2.86 Gef. 60.99 5.20 2.61	6.55 6.52	
2	KSCN	1 : 1 (½ H ₂ O)	68	192—193	farblos, Nadeln	Ber. 55.09 5.88 5.84 Gef. 55.17 5.79 5.86	6.68 6.84	

Tab. 6 (Fortsetzung)

Ligand Nr.	Komplex mit	Stöchiometr. Verhältnis Ligand: Salz	% Ausb.	Schmp. [°C]	Farbe, Kristallaussehen	C	Analyse H N S
6	NaSCN	1 : 1 ($\frac{1}{2}$ H ₂ O)	18	226–228	farblos, König	Ber. 66.65 5.23 2.50 5.74 Gef. 66.58 5.11 2.55 5.87	
9 a	NaSCN	1 : 1	82	107–108	farblos, feinkrist.	Ber. 46.81 5.65 6.82 23.43 Gef. 46.41 5.86 6.67 23.55	
	KSCN	1 : 1	70	117–119	farblos, Nadeln	Ber. 45.04 5.43 6.56 22.54 Gef. 44.97 5.68 6.52 22.51	
	Ba(SCN) ₂	1 : 1	82	209–213 (Zers.)	farblos, feinkrist.	Ber. 35.02 3.98 7.21 22.00 Gef. 34.62 4.27 7.13 22.10	
	Co(SCN) ₂	1 : 1 (1 H ₂ O)	85	115–120 (Zers.)	rosarot, feinkrist.	Ber. 39.07 4.82 8.04 24.54 Gef. 38.93 4.98 8.01 24.38	
	CuCl ₂ · (2 H ₂ O) ^{a)}	4 : 5	80	177–179 (Zers.)	dunkelgrün, Schuppen	Ber. 36.21 4.66 2.81 12.89 Gef. 36.49 4.58 2.83 –	
9 b	NaSCN	2 : 3 (1 H ₂ O)	65	164–166	farblos, Nadeln	Ber. 41.63 5.08 7.35 23.57 Gef. 41.74 5.37 7.50 23.38	
	KSCN	1 : 1	80	168–169	farblos, Schuppen	Ber. 43.41 5.24 6.33 21.73 Gef. 43.16 5.21 6.27 21.65	
	NH ₄ SCN	1 : 1	74	125–132 (Zers.)	farblos, Nadeln	Ber. 45.58 6.45 9.97 22.81 Gef. 45.68 6.52 9.88 22.80	
	Ba(SCN) ₂	1 : 1	75	271 (Zers.)	farblos, feinkrist.	Ber. 34.08 3.87 7.01 24.41 Gef. 33.93 4.20 6.80 24.13	
21 a	AgNO ₃	1 : 2	74	156–158	farblos, grobkörnig	Ber. 24.35 2.99 6.55 10.00 Gef. 24.28 2.89 6.38 10.21	

a) Der angegebene Hydratisierungsgrad bezieht sich hier nur auf das eingesetzte Metallsalz. Enthält der Komplex selbst H₂O-Moleküle, so sind diese, in der Rubrik Stöchiometrieverhältnis, in Klammern gesetzt angegeben.

b) Ber. Ag 18.56, Gef. Ag 18.60.

Tab. 7. Spektroskopische Daten der dargestellten Komplexe

Komplex	$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, TMS int.) δ ppm	Solvens	IR (KBr) charakteristische Bandenlage ^{a)} in cm^{-1}
$\text{NaSCN} \cdot [1\mathbf{a}]$	5.26 {5.16} ^{b)} (s) [3.86–4.38 {3.64–4.26}] ^{a)} (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$)	CDCl_3	2095 (sh, s, SCN^-) 1220 (sh, s), 1135 (s, CO)
$\text{KSCN} \cdot [1\mathbf{a}] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	5.20 {5.16} (s) [3.84–4.36 {3.64–4.26}] (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$)	CDCl_3	3440 (br, m, OH) 2080 (sh, s, SCN^-) 1215 (s), 1130 (s, CO)
$\text{RbJ} \cdot [1\mathbf{a}] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	5.13 {5.16} (s) [3.72–4.25 {3.64–4.26}] (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$)	CDCl_3	3450 (br, m, OH) 1210 (sh, s), 1130 (s, CO)
$\text{NH}_4\text{SCN} \cdot [1\mathbf{a}]$	5.23 {5.16} (s) [3.79–4.39 {3.64–4.26}] (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$)	CDCl_3	3240 (br, m, NH_4^+) 2050 (sh, s, SCN^-) 1210 (sh, s), 1130 (s, CO)
$\text{BaJ}_2 \cdot [1\mathbf{a}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5.14 {5.04} (s) [3.59–4.23 {3.60–4.20}] (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$)	$[\text{D}_6]\text{DMSO}$	3420 (br, s, OH) 1200 (sh, s), 1130 (s, CO)
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot [1\mathbf{a}]$	5.04 {5.04} (s) [3.57–4.19 {3.60–4.20}] (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$)	$[\text{D}_6]\text{DMSO}^{\text{b)}$	1460, 1320 (br, s, NO_3^-) 1200 (m), 1125 (s, CO)
$\text{AgNO}_3 \cdot [1\mathbf{a}] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	5.23 {5.16} (s) [3.88–4.40 {3.64–4.26}] (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$)	CDCl_3	3460 (br, m, OH) 1385 (br, s, NO_3^-) 1210 (s), 1130 (s, CO)
$\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot [1\mathbf{a}]$	5.28 {5.16} (s) [3.82–4.33 {3.64–4.26}] (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$)	CDCl_3	2160 (sh, s, SCN^-) 1210 (sh, s), 1135 (s, CO)
$\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot [1\mathbf{a}]$	—	—	2080 (sh, ss, SCN^-) 1205 (m), 1130 (s, CO)

Tab. 7 (Fortsetzung)

Komplex	¹ H-NMR (60 MHz, TMS int.) δ ppm	Solvens	IR (KBr) charakteristische Bandenlage ^{a)} in cm ⁻¹
KSCN · [1b] · 1H ₂ O	5.26 {5.37} (s) [3.74 – 4.35 {3.53 – 4.30} (m, OCH ₂ CH ₂ O)] 5.10 (s) ^{a)} [3.77 – 4.33 (m, OCH ₂ CH ₂ O)]	CDCl ₃ [D ₆]DMSO	3440 (br, m, OH) 2060 (s, SCN ⁻), 1250 (sh, s, NO) 1205 (sh, m), 1130 (sh, m, CO) 2070 (sh, m, SCN ⁻) 1215 (sh, s), 1130 (sh, s, CO)
KSCN · [1c]	[2.25 {2.46} (s, NCH ₃) [3.05 {3.15 (t, J = 5 Hz)} (s, verbreitert, NCH ₂) [3.98 – 4.30 {4.03 – 4.30} (m, OCH ₂ CH ₂ O)] H _A = 5.08, H _B = 4.86 J _{AB} = 12 Hz {4.81 (s)} [3.70 – 4.32 {3.67 – 4.20} (m, OCH ₂ CH ₂ O)]	CDCl ₃	3450 (br, m, OH) 2060 (sh, s, SCN ⁻) 1210 (sh, s, 1130 (sh, s, CO)
KSCN · [2] · ½H ₂ O	[2.25 {2.46} (s, NCH ₃) [3.05 {3.15 (t, J = 5 Hz)} (s, verbreitert, NCH ₂) [3.98 – 4.30 {4.03 – 4.30} (m, OCH ₂ CH ₂ O)] H _A = 5.08, H _B = 4.86 J _{AB} = 12 Hz {4.81 (s)} [3.70 – 4.32 {3.67 – 4.20} (m, OCH ₂ CH ₂ O)]	CDCl ₃	3480 (br, m, OH) 2070 (sh, s, SCN ⁻) 1125 (s, CO), 1020 (sh, m)
NaSCN · [6] · ½H ₂ O	3.96 {3.87} (s) [2.75 {2.70} (t, J = 7 Hz, SCH ₂) [3.68 {3.63} (s, OCH ₂ CH ₂ O)] 3.89 {3.87} (s)	CDCl ₃	2070 (sh, s, SCN ⁻) 1110 (sh, CO)
KSCN · [9a]	[2.75 {2.70} (t, J = 7 Hz, SCH ₂) [3.66 {3.63} (s, OCH ₂ CH ₂ O)] 3.90 {3.82} (s)	CDCl ₃	2080 (sh, s, SCN ⁻) 1120, 1095 (s, CO)
Ba(SCN) ₂ · [9a]	[3.61 {3.52} (s, OCH ₂ CH ₂ O)] [2.72 {2.63} (t, J = 7 Hz, SCH ₂) – ^{a)}	CD ₃ OD	2060, 2080 (sh, s, SCN ⁻) 1090, 1070 (sh, s, CO)
Co(SCN) ₂ · [9a] · 1H ₂ O	–	–	3280 (s, OH), 2070 (s, SCN ⁻) 1100, 1085 (s, CO)

Tab. 7 (Fortsetzung)

Komplex	$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, TMS int.) δ ppm	Solvens	IR (KBr) charakteristische Bandenlage ^{a)} in cm^{-1}
$5\text{CuCl}_2 \cdot 4[9\mathbf{a}]$	— ^{b)}	—	1110 (s, CO) 3500 (br, m, OH)
$3\text{NaSCN} \cdot 2[9\mathbf{b}] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	4.14 {4.11} (s) [3.57 [3.46] (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) [2.80 {2.74} (t, $J = 6$ Hz, SCH_2)]	CD_3OD	2075 (sh, ss, SCN^-) 1255 (sh, s, NO) 1120, 1090 (s, CO)
$\text{KSCN} \cdot [9\mathbf{b}]$	4.06 {4.11} (s) [3.55 [3.46] (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) [2.85 {2.74} (t, $J = 6$ Hz, SCH_2)]	CD_3OD	2070 (sh, s, SCN^-) 1250 (sh, s, NO) 1125, 1090 (sh, s, CO)
$\text{NH}_4\text{SCN} \cdot [9\mathbf{b}]$	4.10 {4.11} (s) [3.50 [3.46] (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) [2.79 {2.74} (t, $J = 6$ Hz, SCH_2)]	CD_3OD	3150 (br, s, NH_4^+) 2060 (sh, s, SCN^-) 1240 (sh, s, NO) 1120, 1085 (s, CO)
$\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot [9\mathbf{b}]$	4.17 {4.11} (s) [3.73 [3.46] (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) [2.94 {2.74} (t, $J = 6$ Hz, SCH_2)] (m, SCH_2 , OCH_2)	CD_3OD	2050 (sh, ss, SCN^-) 1220 (sh, s, NO) 1070, 1095 (s, CO) 1395 (br, s, NO_3^-)
$2\text{AgNO}_3 \cdot [21\mathbf{a}]$		CDCl_3	

^{a)} Die in geschweifte Klammern gesetzten Werte beziehen sich zum Vergleich auf die entsprechende Absorption des freien Liganden im gleichen Solvens.
^{b)} Die Zerlegung des Komplexes in diesem Lösungsmittel kann nicht ausgeschlossen werden. Für die Aufnahme des Spektrums in Chloroform ist die Substanz zu schwer löslich.

^{c)} Paramagnetisches Metallion verursacht starke Verbreiterung der Signale.

^{d)} Der freie Ligand ist zur Aufnahme eines Vergleichsspektrums in diesem Lösungsmittel zu schwer löslich.
^{e)} Insbesondere werden Banden auftreten, die entweder beim Übergang vom freien Liganden zum Komplex neu hinzukommen oder in Lage und Form deutlich verändert werden.

^{f)} Zur Charakterisierung der IR-Banden werden die Abkürzungen verwendet: sh = scharf, br = breit, ss = sehr stark, s = stark, m = mäßig.

mercaptobenzol mit 2.81 g (50 mmol) KOH in 250 ml Äthanol/H₂O (50:1) werden wie vorher zur Darstellung der Cyclen **7–14** unter Verdünnungsprinzip-Bedingungen (1 Liter vorgelegtes Äthanol als Reaktionsmedium) umgesetzt und nachfolgend aufgearbeitet. Aus Hexan umkristallisiert erhält man farblose, grobe Kristalle von **21b** (Tab. 5).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Reihe azaanaloger Kronenätherverbindungen 23–26 a) 2,6-Pyridindicarbonsäurediamide 23a–26a: Unter 2C-VP-Bedingungen⁷²⁾ (Reaktionsvolumen 1 Liter vorgelegtes absol. Benzol, Zutropfzeit 7 h, anschließend 1 h weitergerührt) werden die Lösungen von 2.55 g (12.5 mmol) 2,6-Pyridindicarbonsäuredichlorid in 250 ml absol. Benzol und von 25 mmol des entsprechenden 1,ω'-Diaminoaligoäthers (s. o.) in 250 ml absol. Benzol bei Raumtemp. umgesetzt. Die im Verlauf der Reaktion vom abgeschiedenen Hydrochlorid des eingesetzten Diamins erzeugte Suspension wird kurze Zeit unter Rückfluß erhitzt und anschließend heiß vom Niederschlag filtriert. (Aus dem festen Rückstand läßt sich nach Freisetzen mit festem KOH praktisch der gesamte als Hilfsbase fungierende halbe Molansatz des Ausgangsamins zurückisolieren.) Das Filtrat wird eingeeengt und das farblose Rohprodukt aus Benzol/Hexan umkristallisiert. **24a** und **25a** fallen analysenrein in farblosen groben Kristallen an. Im Falle von **23a** erhält man aus dem Benzolextrakt durch fraktionierte Kristallisation einen schwerlöslichen Anteil **26a** und einen erheblich leichter löslichen **23a**. Umkristallisation erfolgt getrennt aus Chloroform/Hexan bzw. Äthanol. Physikalische Daten, Ausb. (erheblich geringere Ausb. werden mit Pyridin als Hilfsbase erzielt) und Analysenergebnisse in Tab. 5.

b) *Bis-p-toluolsulfonamide 23b–25b:* Eine Lösung von 0.69 g (30 mmol) Natrium in 50 ml Methanol wird mit 15 mmol des entsprechenden Bis-p-toluolsulfonsäureamids **28a–c** versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Butanol auf 250 ml aufgefüllt (im Falle von **23b** ist ein Anteil von 125 ml Methanol notwendig, um eine klare Lösung beizubehalten). Die so vorbereitete Lösung des Di-Na-Salzes von **28a–c** und die Lösung von 3.97 g (15 mmol) 2,6-Bis(brommethyl)pyridin in 250 ml Benzol werden unter Verdünnungsbedingungen (Zutropfzeit 10 h) in 1 Liter vorgelegtem siedenden n-Butanol umgesetzt. Unterbleibt anschließend ein weiteres 8–10 stdg. Erhitzen des Reaktionsgemisches unter Rückfluß, so werden bis zu $\frac{1}{2}$ des eingesetzten Bis-p-toluolsulfonsäureamids unumgesetzt zurückgeworfen. Nach dem Einengen i. Vak. wird der ölige Rückstand in heißem Chloroform aufgenommen, der eingedampfte Extrakt nach Trocknen über Na₂SO₄ auf eine Säule (bas Al₂O₃, Woelm) gebracht und mit Chloroform eluiert. Die Fraktion vor einer sich entwickelnden gelblichen Zone liefert das Produkt als farblose Kristallmasse. Zur weiteren Reinigung wird aus Benzol/n-Hexan umkristallisiert. Ausb., Schmp. und Analysenwerte finden sich in Tab. 5.

Darstellung der Komplexe

Nach der im folgenden beschriebenen allgemein anwendbaren Methode²⁸⁾ sind stöchiometrische Komplexe der Kronenäther-Liganden **1a**, **1b**, **1c**, **2**, **6**, **9a**, **9b** und **21** mit verschiedenen Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallsalzen wie NaSCN, RbJ, Ba(SCN)₂, BaJ₂, Pr(NO₃)₃ · 6 H₂O, AgNO₃, Hg(SCN)₂, Co(SCN)₂, CuCl₂ · 2 H₂O sowie mit NH₄SCN zu erhalten:

Eine Lösung des betreffenden Metallsalzes (0.2 mmol) in 0.5 ml Methanol (in einigen Fällen ist wegen der geringeren Löslichkeit zur Herstellung gerade heißgesättigter Lösungen ein größerer Anteil Methanol notwendig) wird in der Hitze mit einer Lösung des Liganden in 10 ml Essigester versetzt und die Mischung 1 h unter mildem Rückfluß gehalten. Dabei beobachtet man entweder bereits nach wenigen s Trübung und die Abscheidung eines kristallinen Niederschlags oder der Komplex kristallisiert erst beim Kühlen langsam aus. Verhindert die gute Löslichkeit des gebildeten Komplexes in Methanol seine Abscheidung aus der Lösung wie im Falle der NaSCN-Komplexe von **9a** und **9b**, so kann durch Zugabe von Essigester bzw. einigen Tropfen Petroläther

(50–70°C) die Kristallisation herbeigeführt werden. Mit Ausnahme der verhältnismäßig schlecht löslichen Schwermetallkomplexe kann meist aus wenig Methanol unter Zusatz von Essigester umkristallisiert werden. In einigen Fällen kristallisiert der Komplex als Hydrat⁷⁴⁾, was aus IR-Spektren (vgl. hierzu Tab. 7) und Analysenwerten hervorgeht. Nähere Angaben zur Stöchiometrie der Komplexe sowie Ausb. und Schmp. enthält Tab. 6.

Die Komplexbildung der Liganden erstreckt sich noch auf eine Reihe weiterer Metallsalze. Die resultierenden Komplexe bleiben jedoch, da nicht eingehend untersucht, in der Tab. unberücksichtigt. Der Vollständigkeit halber seien noch einige in orientierenden Vorversuchen isolierte Komplexe aufgezählt:

1a mit Ba(SCN)₂, CuCl₂, La(NO₃)₃, Ce(NO₃)₃; **1b** mit CuCl₂; **7** mit Co(SCN)₂; **9a** mit Fe(ClO₄)₂, NiCl₂, Ni(ClO₄)₂, CoCl₂, Cu(ClO₄)₂; **9b** mit CuCl₂; **15** und **16** mit AgNO₃ und **22** mit PdCl₂.

⁷⁴⁾ Vgl. die Ausführungen von D. G. Parsons, M. R. Truter und J. N. Wingfield zur Hydratation an Alkalimetall-Tetraphenylboranat-Komplexen verschiedener Crown-Verbindungen: Inorg. Chim. Acta **14**, 45 (1975); sowie l. c.⁴⁵⁾.