

Ligandstruktur und Komplexierung, V<sup>1)</sup>**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, OCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, SOCH<sub>3</sub>, 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-, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und Erdalkalimetallionen sowie Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> und Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> werden isoliert. Die Änderung der spektroskopischen Eigenschaften durch die Komplexbildung wird untersucht. Bei der Bildung des NaSCN-Komplexes der Biphenylverbindung **6** beobachtet man im <sup>1</sup>H-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, V<sup>1)</sup>****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, NO<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, SOCH<sub>3</sub>, 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, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-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.

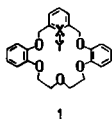
**1. Einleitung**

Die Komplexierung von Alkali- und Erdalkalimetallionen durch cyclische Neutral-liganden vom Typ der Kronenäther hängt von zahlreichen Faktoren ab<sup>2)</sup>: Ringgliederzahl,

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

<sup>2)</sup> Übersichten: <sup>2a)</sup> C. J. Pedersen und H. K. Frensdorff, Angew. Chem. 84, 16 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 16 (1972). – <sup>2b)</sup> 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.



1

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

## 2. Kronenäther-Liganden<sup>3)</sup> – 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 Verdünnungsprinzip<sup>7)</sup> 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“<sup>8)</sup> der bei der Synthese anwesenden K<sup>+</sup>-Ionen erklären.

Außer dem Strukturtyp 1 wurde der Ligand 2 mit einem sp<sup>3</sup>-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<sup>9)</sup>, bei denen sich in β-Stellung zum aromatischen Kern Schwefel-statt Sauerstoffatome befinden, sollten Vergleiche der Komplexstabilitäten und -selektivitäten sowie der Komplexbildungs- und -Zerfallsgeschwindigkeiten erlauben<sup>10)</sup>.

<sup>3)</sup> In Anlehnung an den Vorschlag, die Kryptatliganden als „Kryptanden“ zu bezeichnen<sup>4)</sup>, nennen wir freie Kronenäther-Liganden, auch solche mit anderen Heteroatomen als Sauerstoff, allgemein „Koronanden“. Die Bezeichnung der jeweiligen Komplexe als Kryptate<sup>5)</sup> und Koronate<sup>6)</sup> reiht sich in diesen Formalismus zwanglos ein.

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

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

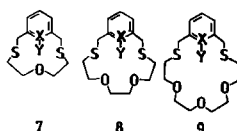
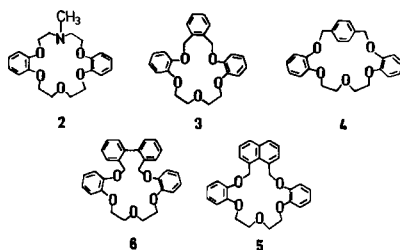
<sup>6)</sup> F. Vögtle und E. Weber, Angew. Chem. **86**, 896 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 814 (1974).

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

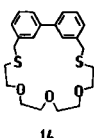
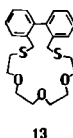
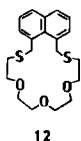
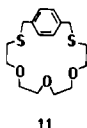
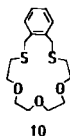
<sup>8)</sup> Vgl. hierzu: F. A. L'Eplattenier und A. Pugin, Helv. Chim. Acta **58**, 917 (1975), dort Hinweise auf frühere Arbeiten.

<sup>9)</sup> 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).

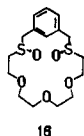
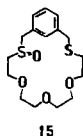
<sup>10)</sup> Hierüber wird in anderem Zusammenhang zusammenfassend berichtet.



	X - Y
a	N
b	N → O
c	C - H
d	C - C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
e	C - C≡N
f	C - OCH <sub>3</sub>
g	C - SOCH <sub>3</sub>
h	C - CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>



Die cyclischen Liganden **1g**, **6**, **9g** und **13** sollten chiral sein<sup>11)</sup>: **1g** und **9g** besitzen mit der intraanularen Sulfinylgruppe ein Chiralitätszentrum; in **6** und **13** ist die verdrehte Biphenyleinheit axial-chiral. Durch gezielte stufenweise Oxidation der Sulfid-schwefel-atome des Liganden **9c** zu Sulfoxidfunktionen entstehen die Cyclen **15** und **16**, die ein bzw. zwei gleichartige Chiralitätszentren in der aliphatischen Kette enthalten<sup>12)</sup>.



<sup>11)</sup> 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.

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

Als Folge der Chiralität findet man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für die benzylichen  $\text{CH}_2$ -Protonen der Liganden **1g**, **9g**, **13**, **15** und **16** jeweils AB-Systeme<sup>13)</sup>; im Falle von **6** wird in Chloroform lediglich ein  $\text{CH}_2$ -Singulett beobachtet; hier scheint Isochronie<sup>14)</sup> 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 ( $\delta_{\text{A}} = 4.43$  ppm,  $\delta_{\text{B}} = 4.27$  ppm,  $J_{\text{AB}} = 10$  Hz) absorbieren (Abb. 1a), das bei höherer Temperatur zur Koaleszenz gebracht werden kann ( $T_{\text{C}} = +145^\circ\text{C}$ ). Die Aktivierungsschwelle der zugrundeliegenden gehinderten Rotation um die mittlere C—C-Bindung des Biphenylsystems ergibt sich zu  $\Delta G_{\text{C}}^\ddagger = 21.7$  kcal/mol<sup>15)</sup>.

Die AB-Systeme für die Benzyl-Absorptionen der axial-chiralen Biphenyle **6** und **13** bleiben hingegen bis  $200^\circ\text{C}$  als getrennte Signalgruppen erhalten. Man beobachtet bei Temperatursteigerung lediglich eine Verringerung der Differenz der chemischen Verschiebungen von  $\text{H}_{\text{A}}$  und  $\text{H}_{\text{B}}$  (vgl. Abb. 1b).

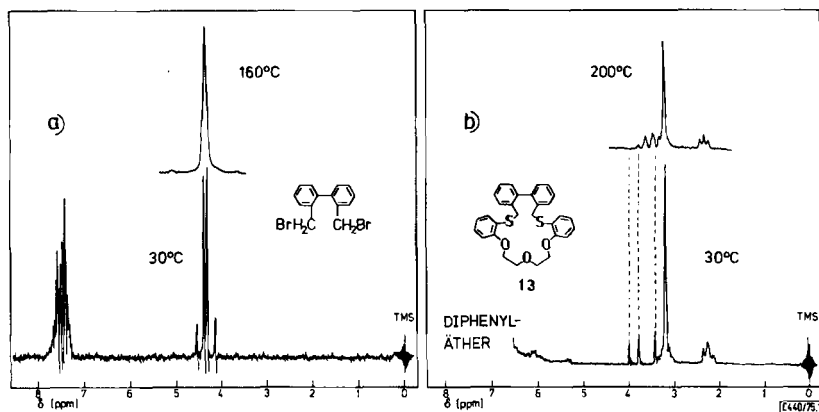


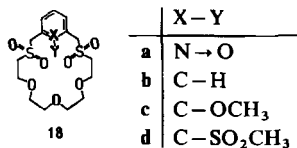
Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren a) von 2,2'-Bis(brommethyl)biphenyl bei  $30^\circ\text{C}$  (in  $\text{CDCl}_3$ ) und  $160^\circ\text{C}$  (in Diphenyläther) sowie b) von **13** (in Diphenyläther) bei  $30$  und  $200^\circ\text{C}$

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.

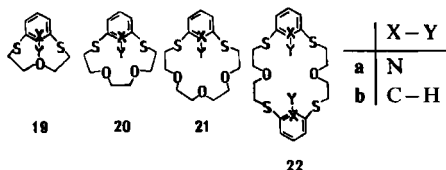
<sup>13)</sup> Die Zuordnung ist bei den Sulfoxiden wegen der durch die Chiralitätszentren bedingten Aufspaltung der (diastereotopen)  $\text{CH}_2$ -Protonen erschwert. Für **9g** erhält man bei Raumtemperatur ein stark verbreitertes AB-System. Die zu geringe Löslichkeit verhindert hier die Beobachtung der beim Abkühlen zu erwartenden Signalverschärfung.

<sup>14)</sup> 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.

<sup>15)</sup> Die Racemisierung von 2,2'-Dimethylbiphenyl erfordert nach Theilacker eine Aktivierungsbarriere 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).

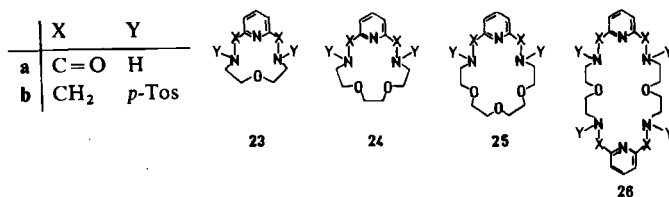


Die Cyclen **19**–**21**<sup>16)</sup> unterscheiden sich von der Reihe **7**–**9** durch das Fehlen der beiden benzyllischen Brückenglieder bei sonst gleicher Ausstattung mit Donoratomen<sup>17)</sup>. Die Synthese gelingt ausgehend von 2,6-Dimercaptopyridin<sup>18)</sup> und entsprechenden 1,ω'-Dibromoligoäthern.



Durch geeignete Wahl der Verdünnungsbedingungen wird in einstufiger Synthese aus vier „molekularen Teilstücken“<sup>19)</sup> 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 Bedeutung<sup>20)</sup>. 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



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

<sup>17)</sup> 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).

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

<sup>19)</sup> 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. Lichtenhaler, Z. Naturforsch., Teil B **26**, 872 (1971).

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

bzw. Reduktion des Carbonylkohlenstoffs<sup>21)</sup>, zur Komplexbildung von Schwermetallionen und im Vergleich mit der Reihe **9** interessant sein<sup>22)</sup>.

Nach der Stettischen Verdünnungsmethodik<sup>23)</sup> ausgehend von 1 mol 2,6-Pyridindicarbonsäuredichlorid 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 Ausbeute<sup>24)</sup>.

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“)<sup>25)</sup> 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 Metallionpikrate in organische Phasen, wie etwa Dichlormethan überführt<sup>26)</sup>.

Tab. 1. Komplexbildungsverhalten einiger ausgewählter Liganden

Ligand Nr.	1a	1b	1c	1e	2	3	4	5	6	9a	9b
Lösungsverhalten gegenüber $\text{KMnO}_4$ in $\text{CHCl}_3$	++ <sup>a)</sup>	++	+	+	++	+	—	—	+	—	+
Extraktionsverhalten gegenüber wäßr. Kalumpikratlösung/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	++	++	+	—	++	—	—	—	+	+	+
Ligand löst sich auf Zugabe von festem KSCN in Methanol	++	++	++	++	++	+	+	+	+	b)	b)

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

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

Ein weiterer gut beobachtbarer Anhaltspunkt für das Komplexbildungsvermögen 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

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

<sup>22)</sup> 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.

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

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

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

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

zu einer klaren Lösung des gebildeten Komplexes<sup>27)</sup>. 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 ab<sup>28)</sup>. 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 H<sub>2</sub>O auf 1 mol Ligand zukommt (Elementaranalyse). Lediglich die Komplexe von **1a** mit BaJ<sub>2</sub>, von **2** mit KSCN und von **6** mit NaSCN zeigen davon abweichende Hydratisierungsgrade, wobei der erstere zusammen mit 2 mol H<sub>2</sub>O kristallisiert. Die beiden anderen enthalten bemerkenswerterweise nur 1 mol H<sub>2</sub>O auf 2 mol des Liganden. Die Frage, ob hier überbrückte zweikernige Komplexeinheiten vorliegen, kann nur durch Kristallstrukturanalyse gelöst werden<sup>29)</sup>.

### b) Schwermetall-Komplexe

Während Komplexe cyclischer Polyäther mit typischen A-Charakter-Metallionen (Alkali-, Erdalkali- und Lanthanidenkationen)<sup>30)</sup> in großer Zahl beschrieben sind<sup>31)</sup>, liegen vergleichsweise wenig Ergebnisse über Schwermetallkomplexe solcher Neutroliganden des Kronenäther-Typs vor<sup>32)</sup>. Umgekehrt sind die Verhältnisse bei makrocyclischen Polythia-<sup>33)</sup> und -azaverbindungen<sup>34)</sup>, die vor allem im Hinblick auf ihre Komplexbildungsfähigkeit gegenüber Schwermetallionen wie Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> und Cu<sup>2+</sup> eingehend untersucht wurden. Gerade Kronenverbindungen gemischter O,N-, O,S- und O,N,S-Systeme<sup>35)</sup>, die neben rein sauerstoffhaltigen Heterocyclen den Inhalt dieser

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

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

<sup>29)</sup> Auch in anderen Kronenäther- und Kryptandkomplexen dienen zusätzliche H<sub>2</sub>O-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).

<sup>30)</sup> Zur Klassifikation vgl. G. Schwarzenbach, *Chimia* **27**, 1 (1973).

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

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

<sup>33)</sup> 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.

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

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

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  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und Seltenen 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**- $\text{CuCl}_2$ - und des **21a**- $\text{AgNO}_3$ -Komplexes) wie bei den Alkalimetallkomplexen erhalten bleibt und nicht für das Vorliegen diskreter  $[\text{MeX}_4]^{2-}$ -Ionen<sup>36)</sup> mit 1:2-Verhältnis Ligand:Salz spricht. Offenbar spielt dabei der Pyridinring als Haftstelle<sup>37)</sup> eine nicht unwichtige Rolle.

Neben den im Experimentaltail 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 beobachtet<sup>38)</sup>. In der Reihe **1** führt der Ersatz der Pyridineinheit durch die *meta*-Phenyleneinheit<sup>39)</sup> 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 Kaliumthiocyanat noch zu. Wird der Pyridinstickstoff schließlich in das wegen seines hohen Dipolmoments<sup>40)</sup> 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  $\text{OCH}_3$  (**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 verhindert<sup>41)</sup>:

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

<sup>37)</sup> 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. l. c.<sup>9)</sup>.

<sup>38)</sup> 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).

<sup>39)</sup> 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.

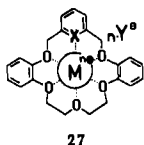
<sup>40)</sup> A. C. McClellan, Tables of Experimental Dipole Moments, W. H. Freeman and Co., San Francisco 1963.

<sup>41)</sup> 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 zurückerhalten; 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 Raumbesanspruchung dem Pyridin-*N*-oxid-Sauerstoff nahekommt<sup>42)</sup>, bewirkt bemerkenswerterweise gleichfalls eine deutliche Verringerung der Komplexbildungsneigung (kein Komplex).

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



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 Komplexbildung studiert werden: Der chirale, eine verdrehte 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 benzyliischen  $CH_2$ -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-analogen Cyclus **1c**, starke konformative Beeinflussung der Komplexbildung, 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-analogen Kronenätherliganden **3** bleibt bevorzugt  $Na^+$ -Ionaktivität ( $NaMnO_4$ ) erhalten.

Im Cyclus **21a** wird gegenüber **9a** eine Ringverengung durch Wegfall der beiden benzyliischen 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 Komplexbildung 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.

<sup>42)</sup> 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 Komplexbierungsbeitrag von in Kronenäthern eingebauten Sulfoxidgruppen, die infolge ihres ausgeprägten Dipolmoments<sup>40)</sup> 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 Hohlraumabmessungen (Kalottenmodell) dem [15]Krone-5-System. Da wider Erwarten gegenüber Alkali- und Erdalkalimetallionen nur schwache Aktivität beobachtet wird (mit  $\text{Ag}^+$ -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  $\text{sp}^3$ -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 ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) keine stabilen Komplexe liefern. Die Stickstoffatome der Säureamide sind offenbar als Donoren weniger geeignet, die im Prinzip koordinationsfähigen Carbonylfunktionen<sup>20)</sup> können möglicherweise aus sterischen Gründen nicht wirksam werden. Nach der noch ausstehenden Überführung in die entsprechenden freien Amine<sup>43)</sup> ist jedoch eine stärkere Komplexbierung zu erwarten.

## 5. Spektroskopische Befunde

### <sup>1</sup>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

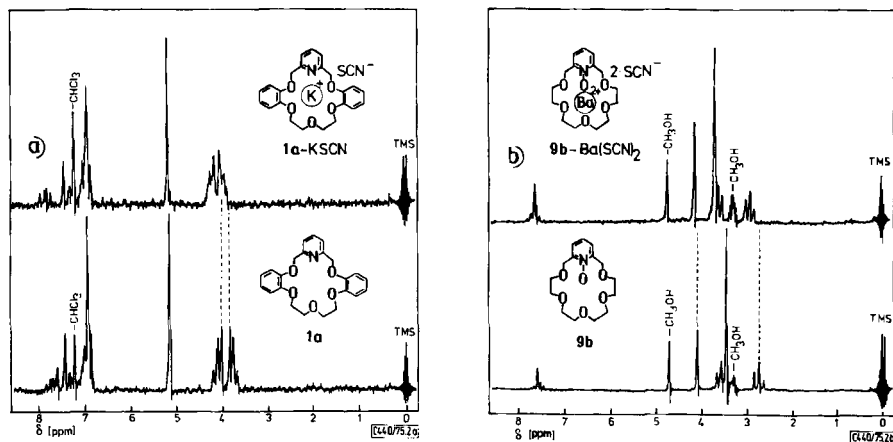


Abb. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: a) von **1a** und des **1a**-KSCN-Komplexes (in  $\text{CDCl}_3$ , TMS int.) sowie b) von **9b** und des **9b**- $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ -Komplexes (in  $\text{CD}_3\text{OD}$ , TMS int.)

<sup>43)</sup> 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  $\text{CH}_2$ -Gruppen ungleich geringer (0.1 ppm), bei den  $\text{S}-\text{CH}_2$ -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)<sub>2</sub>**-Komplex (vgl. Abb. 2b) äußern.

Besonders interessante Verhältnisse liegen beim Übergang von **2** zu dessen  $\text{KSCN}$ -Komplex vor (vgl. Abb. 3a). Während hier die Absorption der  $\text{OCH}_2$ -Methylenprotonen in Lage und Form nahezu erhalten bleibt, findet man für die unmittelbar am Stickstoffatom gebundenen  $\text{CH}_2$ -Gruppen eine bemerkenswerte Veränderung: Das scharfe Triplett 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 Komplexbildung 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.

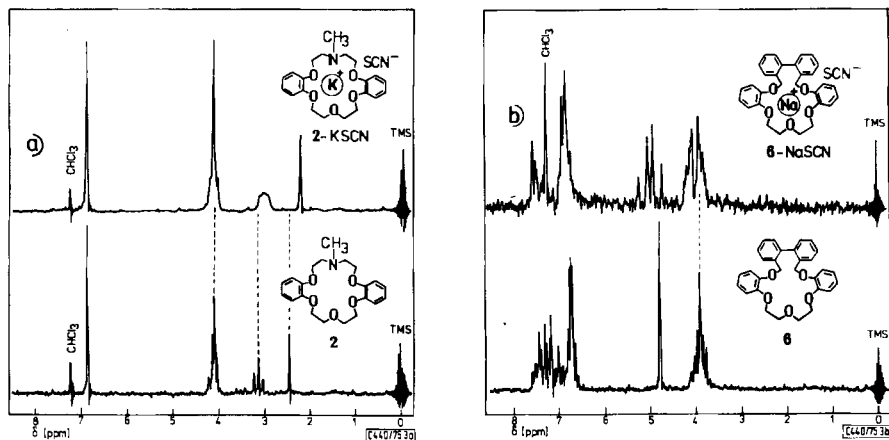


Abb. 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (in  $\text{CDCl}_3$ , TMS int.): a) von **2** und des **2-KSCN**-Komplexes sowie b) von **6** und des **6-NaSCN**-Komplexes

Wirksame Konformationsänderungen sind auch einem Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Kronenäthers **6** und dessen  $\text{NaSCN}$ -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  $\text{NaSCN}$ -Komplex zu einem AB-System

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

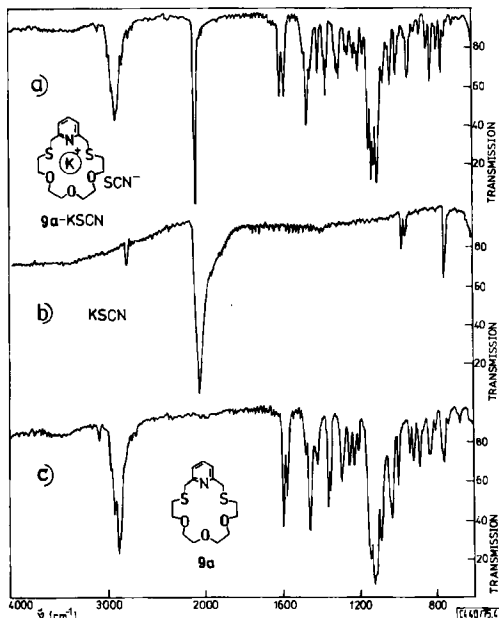


Abb. 4. IR-Spektren (KBr): a) des  $9a\text{-KSCN}$ -Komplexes, b) von reinem KSCN und c) des freien Liganden  $9a$

Die thiocyanat-haltigen Komplexe zeigen eine zum Teil sehr starke und immer ausgeprägt scharfe Bande zwischen  $2060$  und  $2160\text{ cm}^{-1}$ . Für den  $9a\text{-Ba(SCN)}_2$ -Komplex wird interessanterweise eine scharfe Doppelbande bei  $2080$  und  $2060\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Das Nitrat-Ion tritt in  $\text{Ag}^+$ -Komplexen als breite intensive Absorption um  $1390\text{ cm}^{-1}$  auf, im  $1a\text{-Pr(NO}_3)_3$ -Komplex in Form zweier charakteristischer, diffuser Signale bei  $1460$  und  $1320\text{ cm}^{-1}$ , was auf keine wesentliche Beteiligung an der Koordination des Metallions hindeutet<sup>44</sup>. Komplexgebundene  $\text{NH}_4^+$ -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  $3500\text{ cm}^{-1}$  in der Regel als sehr breite Absorption. Lage und Signalbreite lassen in diesen Komplexen nur unvollständigen Kontakt der eingebauten  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle mit dem komplexierten Metall-

<sup>44</sup> 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  $3280\text{ cm}^{-1}$  gefunden, was auf eine stärkere Beeinflussung Metallion/ $\text{H}_2\text{O}$  hinweist<sup>45)</sup>. 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.

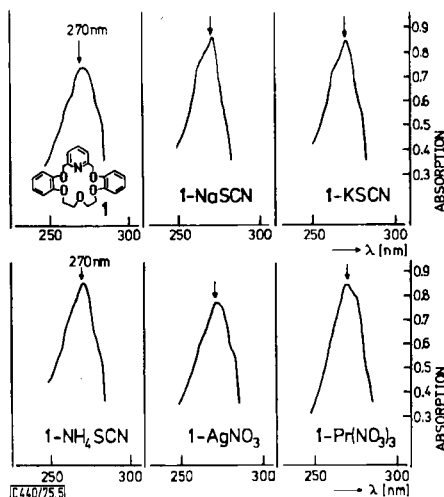


Abb. 5. UV-Spektren (in Acetonitril) von **1a** und einigen **1a**-Komplexen im Bereich von 250–300 nm

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 Komplexierung einhergehenden Störung des  $\pi$ -Elektronensystems vereinbar. Die Lage des Absorptionsmaximums wird in der Regel nur unbedeutend hypsochrom verschoben<sup>46)</sup>. 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.	<b>1a</b>	<b>1a-NaSCN</b>	<b>1a-KSCN</b>	<b>1a-NH<sub>4</sub>SCN</b>	<b>1a-AgNO<sub>3</sub></b>	<b>1a-Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>
$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	272	271	271	271	272	269
$\lg \epsilon$	3.87	3.94	3.93	3.93	3.88	3.93

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

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

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 interessierte 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.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian T 60-, temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -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).

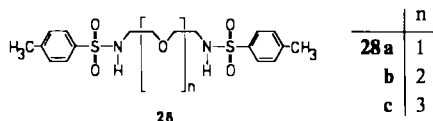
### Ausgangsverbindungen

1,5-Bis(2-hydroxyphenoxy)-3-oxapentan<sup>46a)</sup> 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 wäbriger Suspension erhalten (Ausb. 23%).

3-Oxa-1,5-pentandithiol<sup>47)</sup>, 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol<sup>47)</sup> und 3,6,9-Trioxa-1,11-undecandithiol<sup>47)</sup> fallen nach der Thioharnstoffmethode<sup>48)</sup> aus den entsprechenden Bromiden<sup>47, 49)</sup> in 80-, 76- bzw. 84proz. Ausb. an.

1,5-Dichlor-3-methyl-3-azapentan-hydrochlorid wurde aus 3-Methyl-3-aza-1,5-pentandiol und  $\text{SOCl}_2$  dargestellt<sup>50)</sup>.

3-Oxa-1,5-pentandiamin<sup>51)</sup>, 3,6-Dioxa-1,8-octandiamin<sup>52)</sup> und 3,6,9-Trioxa-1,11-undecandiamin<sup>53)</sup> wurden durch Gabriel-Synthese über die Phthalimide<sup>53)</sup> aus den entsprechenden Bromiden<sup>47, 49)</sup> 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 dargestellt<sup>54)</sup>: Zu der Mischung aus 15.2 g (80 mmol) fein gepulvertem *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 50 ml Äther und 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_2\text{O}$ . Anschließend wird 3 h unter Rückfluß erwärmt und dann 2 h bei Raumtemp. weitergerührt.

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

<sup>48)</sup> A. J. Speziale, Org. Synth. **30**, 35 (1950).

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

<sup>50)</sup> V. Prelog und V. Štěpán, Collect. Trav. Chim. Tchechoslov. **7**, 93 (1935) [C. 1935/II, 2817].

<sup>51)</sup> S. Gabriel, Ber. Deut. Chem. Ges. **38**, 3411 (1905).

<sup>52)</sup> F. P. Dwyer, N. S. Gill, E. C. Gyrfas und F. Lions, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1526 (1953).

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

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

Nach dem Ansäuern mit 10proz. wäbr. Salzsäure wird das abgeschiedene Öl in Chloroform aufgenommen, der Extrakt mit H<sub>2</sub>O gewaschen und getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). 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
<b>28a</b>	90	118–119	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> (412.5)	Ber. 52.41 Gef. 52.44	5.86 5.90	6.79 6.71
<b>b</b>	66	105–106	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (456.6)	Ber. 52.61 Gef. 52.99	6.18 6.20	6.13 6.09
<b>c</b>	82	91–93	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub> (500.6)	Ber. 52.78 Gef. 52.97	6.44 6.36	5.59 5.44

2,6-Bis(brommethyl)pyridin<sup>55)</sup> wurde aus 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin, 2,6-Bis(brommethyl)-pyridin-*N*-oxid<sup>56)</sup> aus 2,6-Bis(acetoxymethyl)pyridin<sup>57)</sup> in 48proz. HBr erhalten.

1,3-Bis(brommethyl)benzol<sup>58)</sup>, 2,6-Bis(brommethyl)-1-fluorbenzol<sup>59)</sup>, 2,6-Bis(brommethyl)-1-methoxybenzol<sup>60)</sup>, 2,6-Bis(brommethyl)-1-nitrobenzol<sup>61)</sup>, 2,6-Bis(brommethyl)benzonitril<sup>62)</sup>, 2,6-Bis(brommethyl)biphenyl<sup>61)</sup>, 2,2'-Bis(brommethyl)biphenyl<sup>63)</sup> und 3,3'-Bis(brommethyl)biphenyl<sup>64)</sup> wurden durch NBS-Bromierung der entsprechend substituierten Xylole synthetisiert; 1,8-Bis(brommethyl)naphthalin<sup>65)</sup> durch Umsetzung von 1,8-Bis(hydroxymethyl)naphthalin<sup>66)</sup> mit PBr<sub>3</sub>, sowie 2,6-Bis(brommethyl)-1-methylsulfinylbenzol<sup>67)</sup> durch 3-Chlorperbenzoesäure-Oxidation von 2,6-Bis(brommethyl)-1-methylthiobenzo<sup>61)</sup>.

1,3-Dimercaptobenzo<sup>68)</sup> und 2,6-Dimercaptopyridin<sup>69)</sup> wurden nach beschriebenen vereinfachten Verfahren<sup>70)</sup> 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

<sup>55)</sup> W. Baker, K. M. Buggle, J. F. W. McOmie und D. A. M. Watkins, J. Chem. Soc. 1958, 3594.

<sup>56)</sup> S. Kasuga und T. Taguchi, Chem. Pharm. Bull. 13, 233 (1965).

<sup>57)</sup> V. Boekelheide und W. J. Linn, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1286 (1954).

<sup>58)</sup> F. Vögtle und U. Wölz, Chem. Exp. Didakt. 1, 47 (1975).

<sup>59)</sup> F. Vögtle, Chem. Ber. 102, 1784 (1969).

<sup>60)</sup> F. Vögtle und P. Neumann, Tetrahedron 26, 5299 (1970).

<sup>61)</sup> F. Vögtle, J. Grütze, R. Nätischer, W. Wieders, E. Weber und R. Grün, Chem. Ber. 108, 1694 (1975).

<sup>62)</sup> F. Vögtle, P. Neumann und M. Zuber, Chem. Ber. 105, 2955 (1972).

<sup>63)</sup> W. Wenner, J. Org. Chem. 17, 523 (1952).

<sup>64)</sup> F. Vögtle, Liebigs Ann. Chem. 728, 17 (1969).

<sup>65)</sup> R. H. Mitchell und F. Sondheimer, Tetrahedron 24, 1397 (1968).

<sup>66)</sup> R. E. Beyler und L. H. Saret, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1406 (1952).

<sup>67)</sup> F. Vögtle und R. Nätischer, Chem. Ber. 109, 994 (1976).

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

<sup>69)</sup> Olin Mathieson Chemical Corporation (Erf. M. A. Robinson), US-Pat. 3 146 237, (25. Aug. 1964) [C. A. 61, 10661 c (1964)].

<sup>70)</sup> <sup>70a)</sup> F. Vögtle, R. G. Lichtenthaler und M. Zuber, Chem. Ber. 106, 719 (1973). — <sup>70b)</sup> l. c. 18).

(20 mmol) KOH in 250 ml Äthanol/H<sub>2</sub>O, 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/H<sub>2</sub>O (50:1) werden unter Verdünnungsprinzip-Bedingungen<sup>71)</sup> innerhalb von 8–10 h in 1 Liter gerührtes, siedendes Butanol getropft. Nach weiterem 2stdg. Erhitzen wird i. Vak. eingengt und der ölige Rückstand gründlich mit H<sub>2</sub>O gewaschen (DMF). Das verfestigte Rohprodukt wird in heißem Chloroform aufgenommen, filtriert und der über MgSO<sub>4</sub> getrocknete Extrakt säulenchromatographisch (bas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Woelm) mit Chloroform als Elutionsmittel aufgearbeitet. Die Produkte werden durchweg als farblose kristalline Substanzen vor einer sich entwickelnden gelben Zone aufgefangen. 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/H<sub>2</sub>O (50:1) läßt mit der Lösung von 20 mmol der entsprechend substituierten 2,6-Bis(brommethyl)-Verbindung in 250 ml Benzol die einfachere Durchführung als 2C-VP-Reaktion<sup>72)</sup> 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 erstarren. 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-Chlorperbenzoesäure (85% Peroxidgehalt) in 10 ml Chloroform versetzt. Anschließend wird noch 2 h bei 0°C weitergerührt und 2 d bei Raumtemp. stehengelassen. Dann wird mit gesätt. wäbr. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung mehrmals extrahiert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der Chloroformphase über MgSO<sub>4</sub> wird i. Vak. eingengt. 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<sup>-1</sup> (SO); **16**: 1118, 1098 (C–O), 1042 cm<sup>-1</sup> (SO).

*Sulfone 18:* Die Disulfone **18b** und **18c** werden ausgehend von **9c** und **9f** mit überschüssigem Wasserstoffperoxid (30proz.) 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-Chlorperbenzoesäure (85proz.) 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 (SO<sub>2</sub>), 1240 (NO), 1105 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>); **18b**: 1300 (SO<sub>2</sub>), 1100 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>); **18c**: 1305 (SO<sub>2</sub>), 1120 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>); **18d**: 1320 (SO<sub>2</sub>), 1125–1115 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

<sup>71)</sup> 3C-VP-Standardapparatur: vgl. I. c.<sup>7)</sup>, und F. Vögtle, Chem. Ind. (London) 1972, 346.

<sup>72)</sup> Zur systematischen Einteilung von Verdünnungsprinzip-Reaktionen: vgl. I. c.<sup>7)</sup>.



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

Wie bereits früher an ähnlichen Beispielen gezeigt werden konnte<sup>70b)</sup>, 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/H<sub>2</sub>O (50:1) werden innerhalb von 8 h

Tab. 4. Bezeichnung und <sup>1</sup>H-NMR-Daten der synthetisierten Kronenäther-Liganden

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

Tab. 4 (Fortsetzung)

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

Tab. 4 (Fortsetzung)

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

<sup>a)</sup> Übersichtliche Bezeichnungsweise komplizierter Kronenäthersysteme nach der Phan-Nomenklatur: F. Vögtle und P. Neumann, *Tetrahedron* **26**, 5847 (1970).

<sup>b)</sup> Die Substanz ist für die Aufnahme eines Spektrums zu schwer löslich.

<sup>c)</sup> Stark verbreiterte Absorption der diastereotopen Benzylprotonen bei beginnender Koaleszenz.

<sup>d)</sup> Die Aufspaltung zum Multiplett wird durch das benachbarte Chiralitätszentrum verursacht.

gleichzeitig und gleichmäßig (Verdünnungsprinzip)<sup>73)</sup> 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. eingengt. 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 Ölpumpenvak. (0.1 Torr) hinterläßt ein tiefbraunes, zähviskoses Öl, das säulenchromatographisch (bas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 22a:* 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 (Eintropfdauer 3 h, Reaktionsvolumen 250 ml Äthylmethylketon). Umkristallisation des Rohprodukts aus Chloroform/Hexan liefert **22a** (Tab. 5) in farblosen Schuppen.

*Darstellung des von 1,3-Dimercaptobenzol abgeleiteten Kronenäther-Liganden 21b:* 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-

<sup>73)</sup> 2C-VP-Standardapparat; vgl. I. c. <sup>71)</sup>.

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

Nr.	% Ausb.	Schmp. [°C] (Solvens)	Summenformel (Mol.-Masse)	M <sup>+</sup> (massenspektrometr.)	C	H	N	S
1a	30	132 [Zers.] (Essigester/Hexan)	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>5</sub> (393.4)	393	Ber. 70.21 Gef. 67.17	5.89 6.22	3.56 3.13	— — <sup>a)</sup>
1b	25	159 [Zers.] (Chloroform/Hexan)	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>6</sub> (409.4)	409	Ber. 67.47 Gef. 64.65	5.66 6.05	3.42 3.03	— — <sup>a)</sup>
1c	5	158–160 (Chloroform/Hexan)	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub> (392.5)	392	Ber. 73.45 Gef. 73.78	6.16 6.39	—	—
1d	3	178–179 (Chloroform/Hexan)	C <sub>24</sub> FH <sub>23</sub> O <sub>5</sub> (410.4)	410	Ber. 70.23 Gef. 69.95	5.65 5.79	—	—
1e	9	215–216 (Dioxan)	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> (422.5)	422	Ber. 71.07 Gef. 70.96	6.20 6.43	—	—
1f	36	179–180 (Chloroform/Hexan)	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>7</sub> (437.4)	437	Ber. 65.90 Gef. —	5.30 —	3.20 2.89	— —
1g	8	273–274 (Chloroform/Hexan)	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> S (454.5)	454	Ber. 66.06 Gef. —	5.76 —	—	7.05 6.87
2	2	132–133 (Chloroform/Hexan)	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>5</sub> (373.5)	373	Ber. 67.54 Gef. 67.21	7.29 7.23	3.75 3.86	—
3	8	131–132 (Chloroform/Hexan)	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub> (392.5)	392	Ber. 73.45 Gef. 73.12	6.16 6.30	—	—
4	2	121–122 (Methanol)	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub> (392.5)	392	Ber. 73.45 Gef. 73.06	6.16 6.16	—	—
5	10	152–153 (Chloroform/Hexan)	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub> (442.5)	442	Ber. 76.00 Gef. 75.81	5.92 6.14	—	—
6	3	112–115 (Aceton/Hexan)	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub> (468.6)	468	Ber. 76.90 Gef. 76.60	6.02 6.20	—	—
7	46	133–135 (Hexan)	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> NOS <sub>2</sub> (241.4)	241	Ber. 54.74 Gef. 55.07	6.26 6.27	5.80 5.82	26.57 26.85
8	36	90–91 (Hexan)	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (285.4)	285	Ber. 54.71 Gef. 54.92	6.71 6.86	4.91 4.76	22.47 22.60
9a	49	58–59 (Hexan)	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (329.5)	329	Ber. 54.68 Gef. 54.86	7.04 7.13	4.25 4.17	19.46 19.41
9b	47	Öl	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (345.5)	345	Ber. 52.15 Gef. —	6.71 —	4.05 —	18.56 18.23 <sup>b)</sup>

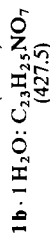
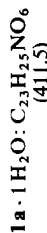
Tab. 5 (Fortsetzung)

Nr.	% Ausb.	Schmp. [°C] (Solvens)	Summenformel (Mol.-Masse)	M <sup>+</sup> (massenspektrometr.)	C	H	N	S
9c	24	56–57 (Hexan)	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (328.5)	328	Ber. 58.50 Gef. 58.21	7.36 7.10	—	19.52 19.30
9d	27	110–111 (Hexan)	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (404.6)	404	Ber. 65.31 Gef. 65.58	6.98 7.30	—	15.85 15.97
9e	46	72–74 (Hexan)	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (353.5)	353	Ber. 57.76 Gef. 57.91	6.56 6.50	3.96 3.85	18.14 18.14
9f	29	Öl	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (358.5)	358	Ber. 56.95 Gef. —	7.31	—	17.88 17.43 <sup>b)</sup>
9g	48	Öl	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub> (390.6)	390	Ber. 52.28 Gef. —	6.71	—	24.63 24.28 <sup>b)</sup>
9h	34	Öl	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> (386.5)	386	Ber. 55.93 Gef. —	6.78	—	16.59 16.26 <sup>b)</sup>
10	53	47–49 (Hexan)	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (328.5)	328	Ber. 58.50 Gef. 58.83	7.36 7.42	—	19.52 19.70
11	15	67–68 (Hexan)	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (328.5)	328	Ber. 58.50 Gef. 58.81	7.36 7.26	—	19.52 19.80
12	19	76–78 (Hexan)	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (378.6)	378	Ber. 63.46 Gef. 63.16	6.92 6.85	—	16.94 17.04
13	31	67–69 (Hexan)	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (404.6)	404	Ber. 65.31 Gef. 65.09	6.98 7.13	—	15.85 16.00
14	36	50–52 (Hexan)	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (404.6)	404	Ber. 65.31 Gef. 65.65	6.98 6.99	—	15.85 15.96
15	35	103–105 (Benzol/Hexan)	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (344.5)	344	Ber. 55.79 Gef. 55.80	7.02	—	18.61 18.62
16	29	148–151 (Benzol/Hexan)	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> (360.5)	360	Ber. 53.31 Gef. 53.50	6.71 6.57	—	17.80 17.86
18a	61	198–201 (Benzol/Hexan)	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (409.5)	409	Ber. 44.00 Gef. 43.95	5.66 5.85	3.42 3.18	15.66 15.60
18b	46	251–253 (Äthanol)	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub> (392.5)	392	Ber. 48.96 Gef. 48.76	6.16 6.35	—	16.34 16.46
18c	38	218–220 (Äthanol)	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> (422.5)	422	Ber. 48.33 Gef. 48.27	6.20 6.44	—	15.18 15.10

Tab. 5 (Fortsetzung)

Nr.	% Ausb.	Schmp. [°C] (Solvens)	Summenformel (Mol.-Masse)	M <sup>+</sup> (massenspektrometr.)	C	H	N	S
18d	35	229–231 —	C <sub>11</sub> H <sub>26</sub> O <sub>9</sub> S <sub>3</sub> (470.6)	470	Ber. 43.39 Gef. 43.02	5.57 5.53	—	20.44 20.15
19a	14	110–112 (Hexan)	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NOS <sub>2</sub> (213.3)	213	Ber. 50.67 Gef. —	5.20 6.72	6.57 6.72	30.06 30.48
20a	18	75–77 (Hexan)	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (257.4)	257	Ber. 51.33 Gef. —	5.87 5.42	5.44 5.42	24.92 24.75
21a	28	73–76 (Hexan)	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (301.4)	301	Ber. 51.80 Gef. —	6.35 —	4.65 4.62	21.27 21.30
21b	38	67–70 (Hexan)	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (300.4)	300	Ber. 55.97 Gef. 56.15	6.71 6.63	—	21.34 21.50
22a	9	168–170 (Chloroform/Hexan)	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (426.6)	426	Ber. 50.67 Gef. —	5.20 —	6.57 6.59	30.06 30.33
23a	11	228–230 (Äthanol)	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (235.2)	235	Ber. 56.16 Gef. 56.09	5.57 5.63	17.86 17.85	— —
23b	34	175–177 (Benzol/Hexan)	C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> (515.6)	515	Ber. 58.23 Gef. 58.49	5.67 5.74	8.15 8.05	12.44 12.44
24a	60	200–201 (Benzol/Hexan)	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (279.3)	279	Ber. 55.91 Gef. 56.05	6.13 6.06	15.04 15.11	— —
24b	32	184–185 (Benzol/Hexan)	C <sub>23</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (559.7)	559	Ber. 57.94 Gef. 57.91	5.94 5.95	7.51 7.31	11.46 11.43
25a	72	127–129 (Benzol/Hexan)	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (323.4)	323	Ber. 55.72 Gef. 55.56	6.55 6.51	12.99 13.04	— —
25b	27	163–165 (Benzol/Hexan)	C <sub>29</sub> H <sub>37</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub> (603.8)	603	Ber. 57.69 Gef. 57.82	6.18 6.15	6.96 6.89	10.62 10.90
26a	3	338–340 [subl.] (Benzol)	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (470.5)	470	Ber. 56.16 Gef. —	5.57 —	17.86 17.92	— —

<sup>a)</sup> Die Analysenwerte sind zutreffend für die Monohydrate:



<sup>b)</sup> Die Substanz läßt sich nicht völlig von Spuren anhaftender Lösungsmittelreste befreien.

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

Ligand Nr.	Komplex mit	Stöchiometr. Verhältnis Ligand : Salz	% Ausb.	Schmp. [°C]	Farbe, Kristallaussehen	C	Analyse H N S
1a	NaSCN	1 : 1	80	239 – 240	farblos, körnig	Ber. 60,75 Gef. 60,61	4,88 5,90 6,76 5,20 5,85 6,83
	KSCN	1 : 1 (1 H <sub>2</sub> O)	89	212 – 213	farblos, Schuppen	Ber. 56,67 Gef. 56,91	4,95 5,51 6,30 4,92 5,45 6,52
	RbJ	1 : 1 (1 H <sub>2</sub> O)	66	170 – 173 (Zers.)	farblos, nadelig	Ber. 44,28 Gef. 44,61	4,04 2,25 – 4,07 2,26 –
	NH <sub>4</sub> SCN	1 : 1	85	163 – 168 (Zers.)	farblos, Schuppen	Ber. 61,39 Gef. 61,17	5,80 8,95 6,83 5,98 8,51 6,77
	BaJ <sub>2</sub>	1 : 1 (2 H <sub>2</sub> O)	82	≈ 300 (Zers.)	farblos, Schuppen	Ber. 33,66 Gef. 33,91	3,32 1,71 – 3,20 1,61 –
	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · (6 H <sub>2</sub> O) <sup>a)</sup>	1 : 1	88	≈ 270 (Zers.)	farblos, feinkrist.	Ber. 38,35 Gef. 37,98	3,22 7,78 – 3,38 7,64 –
	AgNO <sub>3</sub>	1 : 1 (1 H <sub>2</sub> O)	87	105 – 109 (103 °C: glasig)	farblos, feinkrist.	Ber. 47,52 Gef. 47,43	4,33 4,82 – <sup>b)</sup> 4,18 4,85 –
	Hg(SCN) <sub>2</sub>	1 : 1	78	202 – 203	farblos, Nadeln	Ber. 42,28 Gef. 42,11	3,26 5,92 9,03 3,42 5,86 8,96
	Co(SCN) <sub>2</sub>	1 : 1	83	249 – 250 (Zers.)	hellblau, feinkrist.	Ber. 52,81 Gef. 52,52	4,08 7,39 11,28 3,86 7,35 11,23
	KSCN	1 : 1 (1 H <sub>2</sub> O)	38	177 – 179	farblos, nadelig	Ber. 54,94 Gef. 54,65	4,80 5,34 6,11 4,60 5,43 6,10
1b	KSCN	1 : 1	90	150 – 152	farblos, nadelig	Ber. 61,32 Gef. 60,99	4,94 2,86 6,55 5,20 2,61 6,52
1c	KSCN	1 : 1	68	192 – 193	farblos, Nadeln	Ber. 55,09 Gef. 55,17	5,88 5,84 6,68 5,79 5,86 6,84
2	KSCN	1 : 1 (½ H <sub>2</sub> O)					

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 (½H <sub>2</sub> O)	18	226–228	farblos, körnig	Ber. 66.65 Gef. 66.58	5.23 2.50 5.74 5.11 2.55 5.87
9a	NaSCN	1:1	82	107–108	farblos, feinkrist.	Ber. 46.81 Gef. 46.41	5.65 6.82 23.43 5.86 6.67 23.55
	KSCN	1:1	70	117–119	farblos, Nadeln	Ber. 45.04 Gef. 44.97	5.43 6.56 22.54 5.68 6.52 22.51
	Ba(SCN) <sub>2</sub>	1:1	82	209–213 (Zers.)	farblos, feinkrist.	Ber. 35.02 Gef. 34.62	3.98 7.21 22.00 4.27 7.13 22.10
	Co(SCN) <sub>2</sub>	1:1 (1H <sub>2</sub> O)	85	115–120 (Zers.)	rosarot, feinkrist.	Ber. 39.07 Gef. 38.93	4.82 8.04 24.54 4.98 8.01 24.38
	CuCl <sub>2</sub> · (2H <sub>2</sub> O) <sup>a)</sup>	4:5	80	177–179 (Zers.)	dunkelgrün, Schuppen	Ber. 36.21 Gef. 36.49	4.66 2.81 12.89 4.58 2.83 –
9b	NaSCN	2:3 (1H <sub>2</sub> O)	65	164–166	farblos, Nadeln	Ber. 41.63 Gef. 41.74	5.08 7.35 23.57 5.37 7.50 23.38
	KSCN	1:1	80	168–169	farblos, Schuppen	Ber. 43.41 Gef. 43.16	5.24 6.33 21.73 5.21 6.27 21.65
	NH <sub>4</sub> SCN	1:1	74	125–132 (Zers.)	farblos, Nadeln	Ber. 45.58 Gef. 45.68	6.45 9.97 22.81 6.52 9.88 22.80
	Ba(SCN) <sub>2</sub>	1:1	75	271 (Zers.)	farblos, feinkrist.	Ber. 34.08 Gef. 33.93	3.87 7.01 24.41 4.20 6.80 24.13
21a	AgNO <sub>3</sub>	1:2	74	156–158	farblos, grobkörnig	Ber. 24.35 Gef. 24.28	2.99 6.55 10.00 2.89 6.38 10.21

<sup>a)</sup> Der angegebene Hydratisierungsgrad bezieht sich hier nur auf das eingesetzte Metallsalz. Enthält der Komplex selbst H<sub>2</sub>O-Moleküle, so sind diese, in der Rubrik Stöchiometrieverhältnis, in Klammern gesetzt angegeben.

<sup>b)</sup> Ber. Ag 18.56, Gef. Ag 18.60.



Tab. 7. Spektroskopische Daten der dargestellten Komplexe

Komplex	<sup>1</sup> H-NMR (60 MHz, TMS int.) Benzylprotonen δ ppm	Lösungsmittel	IR (KBr) charakteristische Bandenlage <sup>a)</sup> in cm <sup>-1</sup>
NaSCN · [1a]	5.26 {5.16} (s) [3.86–4.38 {3.64–4.26} (m, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)]	CDCl <sub>3</sub>	2095 (sh, s, SCN <sup>-</sup> ) <sup>b)</sup> 1220 (sh, s), 1135 (s, CO)
KSCN · [1a] · 1 H <sub>2</sub> O	5.20 {5.16} (s) [3.84–4.36 {3.64–4.26} (m, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)]	CDCl <sub>3</sub>	3440 (br, m, OH) 2080 (sh, s, SCN <sup>-</sup> ) 1215 (s), 1130 (s, CO)
RbI · [1a] · 1 H <sub>2</sub> O	5.13 {5.16} (s) [3.72–4.25 {3.64–4.26} (m, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)]	CDCl <sub>3</sub>	3450 (br, m, OH) 1210 (sh, s), 1130 (s, CO)
NH <sub>4</sub> SCN · [1a]	5.23 {5.16} (s) [3.79–4.39 {3.64–4.26} (m, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)]	CDCl <sub>3</sub>	3240 (br, m, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) 2060 (sh, s, SCN <sup>-</sup> ) 1210 (sh, s), 1130 (s, CO)
BaJ <sub>2</sub> · [1a] · 2 H <sub>2</sub> O	5.14 {5.04} (s) [3.59–4.23 {3.60–4.20} (m, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)]	[D <sub>6</sub> ]DMSO	3420 (br, s, OH) 1200 (sh, s), 1130 (s, CO)
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · [1a]	5.04 {5.04} (s) [3.57–4.19 {3.60–4.20} (m, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)]	[D <sub>6</sub> ]DMSO <sup>b)</sup>	1460, 1320 (br, s, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) 1200 (m), 1125 (s, CO)
AgNO <sub>3</sub> · [1a] · 1 H <sub>2</sub> O	5.23 {5.16} (s) [3.88–4.40 {3.64–4.26} (m, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)]	CDCl <sub>3</sub>	3460 (br, m, OH) 1385 (br, s, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) 1210 (s), 1130 (s, CO)
Hg(SCN) <sub>2</sub> · [1a]	5.28 {5.16} (s) [3.82–4.33 {3.64–4.26} (m, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)]	CDCl <sub>3</sub>	2160 (sh, s, SCN <sup>-</sup> ) 1210 (sh, s), 1135 (s, CO)
Co(SCN) <sub>2</sub> · [1a]	— <sup>c)</sup>	—	2080 (sh, ss, SCN <sup>-</sup> ) 1205 (m), 1130 (s, CO)

Tab. 7 (Fortsetzung)

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

Tab. 7 (Fortsetzung)

Komplex	<sup>1</sup> H-NMR (60 MHz, TMS int.) Benzylprotonen δ ppm	Solvens	IR (KBr) charakteristische Bandenlage <sup>e)</sup> in cm <sup>-1</sup>
5CuCl <sub>2</sub> · 4 [9a] 3NaSCN · 2 [9b] · 1H <sub>2</sub> O	— <sup>e)</sup> 4.14 {4.11} (s) [3.57 {3.46} (s, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)] [2.80 {2.74} (t, J = 6 Hz, SCH <sub>2</sub> )]	— CD <sub>3</sub> OD	1110 (s, CO) 3500 (br, m, OH) 2075 (sh, ss, SCN <sup>-</sup> ) 1255 (sh, s, NO) 1120, 1090 (s, CO)
KSCN · [9b]	4.06 {4.11} (s) [3.55 {3.46} (s, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)] [2.85 {2.74} (t, J = 6 Hz, SCH <sub>2</sub> )]	CD <sub>3</sub> OD	2070 (sh, s, SCN <sup>-</sup> ) 1250 (sh, s, NO) 1125, 1090 (sh, s, CO)
NH <sub>4</sub> SCN · [9b]	4.10 {4.11} (s) [3.50 {3.46} (s, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)] [2.79 {2.74} (t, J = 6 Hz, SCH <sub>2</sub> )]	CD <sub>3</sub> OD	3150 (br, s, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) 2060 (sh, s, SCN <sup>-</sup> ) 1240 (sh, s, NO) 1120, 1085 (s, CO)
Ba(SCN) <sub>2</sub> · [9b]	4.17 {4.11} (s) [3.73 {3.46} (s, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)] [2.94 {2.74} (t, J = 6 Hz, SCH <sub>2</sub> )] [3.14 – 3.85 {3.22 – 3.92} (m, SCH <sub>2</sub> , OCH <sub>2</sub> )]	CD <sub>3</sub> OD	2050 (sh, ss, SCN <sup>-</sup> ) 1220 (sh, s, NO) 1070, 1095 (s, CO)
2AgNO <sub>3</sub> · [21a]	—	CDCl <sub>3</sub>	1395 (br, s, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )

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

<sup>c)</sup> Paramagnetisches Metallion verursacht starke Verbreiterung der Signale.

<sup>d)</sup> Der freie Ligand ist zur Aufnahme eines Vergleichsspektrums in diesem Lösungsmittel zu schwer löslich.

<sup>e)</sup> Insbesondere werden Banden angegeben, die entweder beim Übergang vom freien Liganden zum Komplex neu hinzukommen oder in Lage und Form deutlich verändert werden.

<sup>f)</sup> 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/H<sub>2</sub>O (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-Bedingungen<sup>72)</sup> (Reaktionsvolumen 1 Liter vorgelegtes absol. Benzol, Eintropfdauer 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'-Diaminooligoäthers (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 zurücksolieren.) Das Filtrat wird eingengt 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 (Zutropfdauer 10 h) in 1 Liter vorgelegtem siedenden *n*-Butanol umgesetzt. Unterbleibt anschließend ein weiteres 8–10stdg. Erhitzen des Reaktionsgemisches unter Rückfluß, so werden bis zu  $\frac{1}{4}$  des eingesetzten Bis-*p*-toluolsulfonsäureamids unumgesetzt zurückgewonnen. Nach dem Einengen i. Vak. wird der ölige Rückstand in heißem Chloroform aufgenommen, der eingedampfte Extrakt nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf eine Säule (bas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 Methode<sup>28)</sup> 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)<sub>2</sub>, BaJ<sub>2</sub>, Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, AgNO<sub>3</sub>, Hg(SCN)<sub>2</sub>, Co(SCN)<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O sowie mit NH<sub>4</sub>SCN 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 Hydrat <sup>74)</sup>, 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)<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; **1b** mit CuCl<sub>2</sub>; **7** mit Co(SCN)<sub>2</sub>; **9a** mit Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; **9b** mit CuCl<sub>2</sub>; **15** und **16** mit AgNO<sub>3</sub> und **22** mit PdCl<sub>2</sub>.

<sup>74)</sup> 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. <sup>45)</sup>.