

Ligandstruktur und Komplexierung, XL<sup>1)</sup>

## Nichtcyclische Kronenether-artige Ester und ihre Metallion-Komplexe

Werner Raßhofer, Walter M. Müller und Fritz Vögtle\*

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

Eingegangen am 31. August 1978

Die nichtcyclischen, Estergruppierungen enthaltenden Neutralliganden **1**–**53** wurden synthetisiert. Sie bilden überraschend leicht kristallisierte Komplexe mit Alkali- und Erdalkalimetallsalzen. Von **1** konnten 12 stöchiometrische Komplexe isoliert werden. Eine unerwartet geringe Anzahl von Donorheteroatomen im Ligandmolekül reicht zur Komplexierung aus, auch wenn außer den Estergruppen keine starren Strukturelemente vorliegen (**5**, **6**, **14**). In den Pseudohohlraum ragende Gruppen wie in **33**, **34**, **39**, **40** stören die Komplexierung mit Erdalkalimetallsalzen; jedoch wurden einige Schwermetallkomplexe erhalten. Einige der Komplexe reagieren beim Erwärmen mit dem Komplexanion unter Spaltung der Esterbindung. – Die Untersuchung macht deutlich, daß allgemein von Estern mit nur wenigen zusätzlichen Donorzentren kristallisierte Salzkomplexe vom Coronat-Typ erhalten werden können.

### Ligand Structure and Complexation, XL<sup>1)</sup>

#### Noncyclic Crown Ether Type Esters and Their Complexes

The noncyclic neutral ligands **1**–**53** including carboxylic acid ester groups have been synthesized. They easily form crystalline complexes with alkali and alkaline earth metal salts. 12 stoichiometric complexes of **1** could be isolated. An unexpectedly low number of donor hetero atoms in the ligand molecule is sufficient for complex formation, even if no rigid structural elements besides the ester groups are present (cf. **5**, **6**, **14**). Substituents, which project into the pseudo cavity as in **33**, **34**, **39**, **40** disturb the complex formation with alkaline earth metal salts; some heavy metal complexes nevertheless could be obtained. Some of the complexes on warming react with the complex anion under breaking of the ester bond. – The investigation shows that generally crystalline salt complexes of the coronate type may be obtained from esters with only few additional donor atoms.

## 1. Einleitung

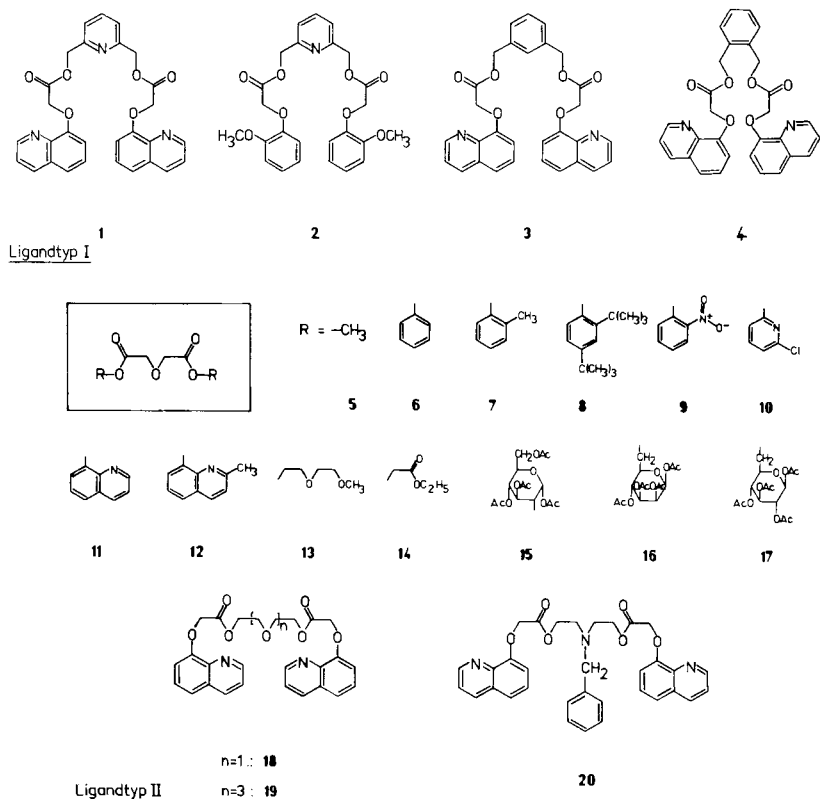
Während die Komplexierung und der Kationtransport der Nigericin-Antibiotika durch Studien an einfachen offenkettigen Liganden mit Kronenether-Struktur verständlich gemacht werden können<sup>2)</sup> und auch auf dem Gebiet peptidischer Ionencarrier<sup>3)</sup> Fortschritte erzielt wurden, ist über nichtcyclische Analoga bzw. Modellverbindungen der Makrotetrolide der Nonactinreihe, aber auch der Depsipeptid-Antibiotika, wie Valinomycin, Beauvericin und der Enniatine weniger bekannt<sup>4)</sup>.

Wir untersuchen daher neue *acyclische* Liganden (Podanden<sup>5)</sup>) der Typen I–VI, die zwei oder mehr Estergruppierungen vorzugsweise in solchen Ligandgerüsten enthalten, die sich als Strukturelemente schon in klassischen sauren Liganden bewährt haben. Von Interesse ist auch die Frage, ob bzw. wie die *Carbonyl*-Sauerstoffatome Metallionen koordinieren<sup>6)</sup>, wie es für biotische Ionencarrier gefunden wurde<sup>4a)</sup>.

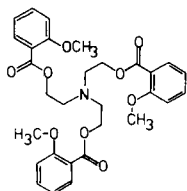
Ferner war zu prüfen, ob das für nichtcyclische Oligoethylenglycolether formulierte Endgruppenkonzept<sup>7)</sup> sich auch in der Esterreihe als wirksam erweist. Trihalogenmethyl, Ethoxycarbonyl, 3-Chlor-2-pyridyl u. a. wurden erstmals als Endgruppen eingeführt und geprüft. Schließlich sollten wie im nichtcyclischen Polyethersystem die Grenzen der Bildung kristallisierter Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallsalz-Komplexe herausgefunden werden<sup>7c)</sup>.

## 2. Synthese der nichtcyclischen Neutralliganden

Die Liganden des Typs I (1–4, vgl. Tab. 1) sind durch Umsetzung von geeignet funktionalisierten Carbonsäurechloriden mit den entsprechenden Pyridin- bzw. Benzodimethanolen erhältlich. Entsprechend werden die Podanden II (5–20) aus 2,2'-Oxydiessigsäure-dichlorid und verschiedenen Alkoholen bzw. Phenolen synthetisiert:

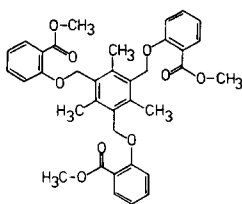


Zur Darstellung des Typs III (21, 22) wurden Triethanolamin als Alkoholkomponente und Tris(chlormethyl)mesitylen eingesetzt.

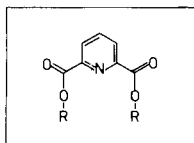


Ligandtyp III

21



22



R = -CH<sub>3</sub>    -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>    -CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>    -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl    -CH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>

23

24

25

26

27

CH<sub>2</sub>CBF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-ClCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>

28

29

30

31



32



33



34



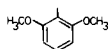
35



36



37



38

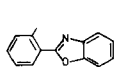


39

Ligandtyp IV



40



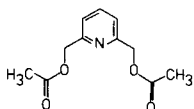
41



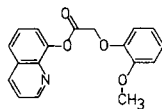
42



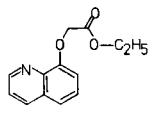
43



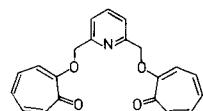
44



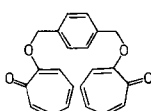
45



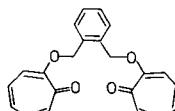
46



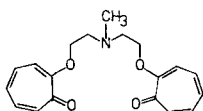
47



48

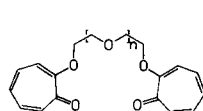


49



Ligandtyp VI

50



n=1: 51  
n=2: 52  
n=3: 53



54

Der Podandtyp IV umfaßt Ester der 2,6-Pyridin-dicarbonsäure, V des 2,6-Pyridin-dimethanols und des 8-Hydroxychinolins, VI Umsetzungsprodukte von  $\alpha$ -Tropolon mit 1, $\omega$ -Dihalogenen. Die Tropolonether-Einheit hatte sich schon in Tripodensystemen als sehr gut wirksame Donorendgruppe erwiesen – sowohl hinsichtlich der Bildung kristallisierter Komplexe als auch bzgl. der Höhe der Komplexbildungskonstanten<sup>7c,d</sup>.

Die neuen Ester fallen in der Regel als gut kristallisierende Feststoffe, bei längeren Ketten enthaltenden Verbindungen als Öle an. Bemerkenswert für einige der Liganden ist das hartnäckige Festhalten von Solvensmolekülen wie Wasser, Aceton, Toluol und Essigester in z. T. stöchiometrischen Verhältnissen; **36** fällt als kristallisiertes Semihydrat an (Tab. 1).

### 3. Ligandstruktur und Komplexierung

Das fest/flüssig-Phasentransferverhalten der neuen Liganden gegenüber kristallisiertem  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{NaMnO}_4 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$  ließ unterschiedliche Komplexierungseigenschaften erwarten. So scheint es nicht überraschend, daß mit den pyridinhaltigen Liganden eine Reihe von Schwermetallion-Komplexen isoliert werden konnte; auffälliger ist jedoch, daß auch Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen kristallisierte, stabile Komplexe ergeben (vgl. Tab. 2), die in der Regel 1:1-Stöchiometrie aufweisen und in einigen Fällen Wassermoleküle enthalten.

Insgesamt ist bemerkenswert, daß nichtcyclische Neutralliganden mit nur drei Donorstellen wie in den Verbindungen **5**, **6**, **23**, **24** und **46** stabile kristallisierte Salzkomplexe bilden (Tab. 2).

**5**, **21** und **23** sind lange bekannte Verbindungen<sup>8</sup>), deren Komplexierungsvermögen vor Jahrzehnten hätte gefunden werden können. Beschrieben wurden hingegen in der älteren Literatur<sup>9</sup>) „Additionsverbindungen“ des Essigesters, Ameisensäure-ethylesters und Propionsäure-ethylesters mit  $\text{CaCl}_2$ <sup>10,11</sup>) und von Essigester mit  $\text{MgI}_2$ <sup>12</sup>).

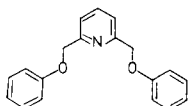
Selbst der nur zwei Donoratome enthaltende  $\alpha$ -Tropolon-methylether **54**<sup>13</sup>) bildet einen kristallisierten Komplex mit  $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ , der sich allerdings an der Luft bei Raumtemperatur rasch wieder zersetzt.

Während Nonactin-Antibiotika Alkali- (speziell  $\text{K}^\oplus$  und  $\text{NH}_4^\oplus$ ) gegenüber den Erdalkalimetallionen bevorzugen<sup>14</sup>), zeigen die hier beschriebenen Podanden anderes Verhalten, was die Kristallisierbarkeit der Komplexe betrifft (die auch keineswegs als Selektivitätsmaß in Lösung anzusehen ist). So konnten z.B. von den Liganden **5**, **6**, **23**, **24** und **25** trotz zahlreicher Versuche noch keine Ammoniumionkomplexe isoliert werden, dagegen wurden mit Barium-Salzen in der Regel stöchiometrische Komplexe erhalten, die beispielsweise bei Vereinigung der Lösungen beider Komponenten in Essigester augenblicklich auskristallisieren. Die üblicherweise angewandte und bewährte Methode von Ryba und Petranek<sup>15</sup>) führt hier nicht zum Erfolg, da mit Methanol Umesterung erfolgt. Analytische und physikalische Daten der Komplexe sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

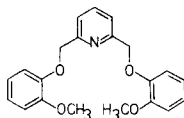
Auffällig ist der Befund, daß die Vertreter des Ligandtyps IV dann keine kristallisierten Komplexe mehr ergeben, wenn starre Gruppen wie 8-Hydroxychinolyl, 2-Methoxyphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2-Methoxycarbonylphenyl und 2-Pyridyl, die sich

in anderen Ligandsystemen<sup>7,16)</sup> z. T. als komplexfördernde Strukturelemente erwiesen haben (auch bei Pyridinverbindungen<sup>16a)</sup> wie **55** und **56**), vorhanden sind. In der Esterreihe scheint im Gegenteil ein „glyme“-artiger Charakter der Endgruppen wie in **24**–**26** und **29**, **31** die Komplexierung zu begünstigen, möglicherweise durch die leichtere Umwicklung des Kations durch den flexibleren Liganden.

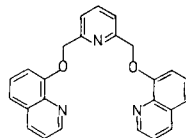
Modellbetrachtungen an Stuart-Briegleb-Kalotten zufolge ist eine planare Umhüllung eines Zentralions durch beispielsweise **36**–**38** durchaus möglich, der gebildete Pseudohohlraum ist allerdings etwas größer und wesentlich starrer als bei den entsprechenden nichtcyclischen Pyridinkronenethern wie **55**–**57**, so daß auf die sterischen Bedürfnisse des Kations keine Rücksicht genommen werden kann. Zusätzlich treten sterische Wechselwirkungen zwischen dem Carbonylsauerstoff und dem Aryl- $\alpha$ -H-Atom auf, die neben der induktiven Minderung der Donorstärken der einzelnen Koordinationszentren durch die Estergruppen zu einer Destabilisierung der zur Komplexierung günstigen Konformation führen mag. Daß dies an der starren, die Planarität fördernden 2,6-Bis(oxycarbonyl)pyridin-Einheit liegen kann, zeigt die Existenz von 2:1-Komplexen der Liganden **5**, **6** und **46**. Diese scheinen konformativ hinreichend flexibel, um zwei Partnern die Komplexierung zu ermöglichen, während die mit gleicher Donoranzahl ausgerüsteten Liganden **23**, **24** und **32** einem zweiten keine effektive Koordination mehr gestatten, andererseits keine wie in **38**–**41** möglicherweise störenden Gruppen besitzen.



55



56



57

Bemerkenswert ist außerdem, daß wohl der monochlor-substituierte Ligand **26**, hingegen nicht das Trichlormethanderivat **27** einen kristallisierten Komplex ergab, ebenso wie **28**, aber im Unterschied zum trifluormethan-substituierten Liganden **25**. Dies deutet möglicherweise darauf hin, daß kovalent gebundenes Halogen als Donoratom für Alkali- und Erdalkalimetallkationen dienen kann, andererseits auch auf die Empfindlichkeit des Pseudohohlraums als Komplexierungsort gegenüber dem Raumbedarf von Substituenten in der Endgruppe.

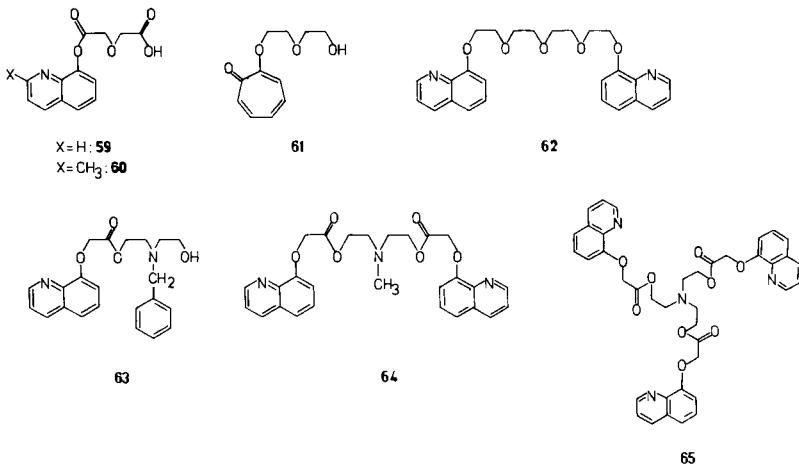
Dies könnte auch der Grund sein, daß die 2-methyl- bzw. 2,4-di-*tert*-butyl-substituierten Liganden **7**, **8**, **33** und **34** mit Ba(SCN)<sub>2</sub> im Unterschied zu ihren Stammverbindungen **6** und **32** unter analogen Bedingungen keine Komplexe mehr ergeben.

Möglicherweise bedingt durch das extraktive Verfahren der Komplexdarstellung wird bei Komplexierungsversuchen von **36** der Ligand zerstört und die Thiocyanat-Gruppierung offenbar in den Chinolinkern eingeführt<sup>17)</sup>. Das isolierte Ligandfragment (**58**) hat die Summenformel C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS; aus IR-, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR- und Massenspektren konnte die Struktur noch nicht definitiv abgeleitet werden.

Unter analogen Bedingungen zeigt 8-Hydroxychinolin selbst dieses Verhalten nicht, das auch bei der Komplexierung anderer chinaldin- und chinolin-haltiger Liganden nicht gefunden wurde<sup>7,11b)</sup>. Aber auch die Ester **11** und **12** verhalten sich bei der Komplexdarstellung „anomal“. Während die Liganden relativ stabile, unzersetzt umkristallisierbare Verbindungen sind, wird bei der Komplexierung jeweils eines der beiden

heterocyclischen Systeme abgesprengt; man isoliert kristallisierte  $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ -Komplexe der monosubstituierten Diglycolsäuren (**59**, **60**).

Analog wird bei der Komplexierung von **51** mit  $\text{BaI}_2$ ,  $\text{RbI}$ ,  $\text{LiCl}$  und  $\text{KSCN}$  eine Tropoloneinheit abgespalten. Wegen der inversen Esterstruktur dieses Liganden isoliert man in diesem Fall Komplexe von **61**. Der entsprechende  $\text{LiCl}$ -Komplex ist in die Tabellen mit aufgenommen.



Es fällt auf, daß bei diesen unerwarteten Reaktionen lediglich Ester mit fünf Donorzentren betroffen sind, wobei die Endgruppe jeweils in aromatische Kerne eingebaut ist. Liganden mit drei, sieben oder mehr Koordinationszentren blieben unverändert.

#### 4. Spektroskopische Untersuchung der Komplexierung

Der  $^1\text{H}$ -NMR-Vergleich dieser Liganden ist nicht nur mit den Makrotetroliden wie z. B. Nonactin sinnvoll, auch die Pyridin-Liganden wie **55**–**57**<sup>16a)</sup> und glyme-artige Systeme wie **62**<sup>7a,16b)</sup>, die als reduzierte Form der Liganden **32**, **37**, **36** und **18** aufgefaßt werden können, gestatten Vergleiche. Von besonderem Interesse ist der Einfluß des Estercarbonyl-Sauerstoffatoms.

Allgemein findet man in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Komplexen acyclischer Liganden wie **56** und **62** beträchtliche Tieffeldverschiebungen für die Protonen, die einem Donorzentrum benachbart sind. Hochfeldverschiebungen wie z. B. in **62** für die Chinolin-Signale zeigen helixartige Überlappungen der aromatischen Endgruppen an<sup>7,11)</sup>. Vor diesem Hintergrund erscheint es bemerkenswert, daß die Komplex- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von denen der Liganden kaum differieren, von einigen Ausnahmen wie z. B. des  $\text{SbCl}_3$ -Komplexes von **1** abgesehen (Tab. 3).

Dies kann folgendermaßen interpretiert werden: Der einebnende Effekt der starren Estergruppierung versteift den Pseudohohlraum und erhöht so die Selektivität der Liganden. Dies kommt im Komplexierungsverhalten der Liganden vom Typ IV zum Ausdruck (s. o.). Moleküle wie **1**, die über die 2,6-Dimethylpyridin-Gruppe den beiden „Armen“ des Dipodanden Flexibilität ver-

leihen, sind daran nicht gebunden. **1** bildet demzufolge Komplexe mit  $\text{Mg}^{2+}$ - bis  $\text{Rb}^{+}$ -Ionen. Der Ort der Komplexierung könnte demnach also vorwiegend zwischen beiden Estergruppierungen liegen. Welche Donoratome im einzelnen zur Koordination herangezogen werden, kann aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nicht gefolgert werden.

Kalottenmodellbetrachtungen legen mehrere Einnist-Möglichkeiten nahe, die aber teilweise helikale Überlappung der aromatischen Einheiten erfordern, die zu Hochfeldverschiebungen einzelner  $^1\text{H}$ -NMR-Signale führen würden. Da wegen der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse  $[\text{D}]_6$ -DMSO als Solvens verwendet werden mußte, kann eine Zerlegung der Komplexe nicht ausgeschlossen werden. Endgültige Klarheit werden Röntgenstrukturanalysen bringen können.

Zur Untersuchung der Frage nach der Koordination der Carbonyl-O-Atome scheint die IR-Spektroskopie geeigneter. Die Beteiligung der Carbonylfunktion an der Komplexierung sollte eine Verschiebung der  $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung nach niedrigeren Wellenzahlen zur Folge haben. Dies wird kaum beobachtet. Wohl sind Veränderungen in Bandenbreite und -form (ebenso wie bei der  $\text{SCN}^-$ -Absorption) zu registrieren, doch kann allgemein angenommen werden, daß die Komplexierung über den O-Alkyl-Sauerstoff erfolgt. Im übrigen ist die erfolgte Komplexbildung an zahlreichen Veränderungen im Fingerprint-Bereich sowie an der Form und Intensität der  $\text{SCN}^-$ -Bande festzustellen.

Die Anwesenheit von Fremdmolekeln, die analytisch ausgewiesen wurde, ließ sich auch  $^1\text{H}$ -NMR- ( $\text{CDCl}_3$  als Solvens) und IR-spektroskopisch nachweisen; dies gilt sowohl für den Wassergehalt einiger Komplexe als auch für weitere Solvensaddukte. Die wichtigsten IR-Banden der synthetisierten Liganden und einiger Komplexe sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

*Bestimmung von Komplexbildungskonstanten:* Es wurde versucht, von dem Liganden **20**, der *tert*-Aminstickstoffatome enthält, potentiometrisch Komplexbildungskonstanten zu bestimmen<sup>18)</sup>. **20** zeigte dabei in Methanol/Wasser (85:15,  $25^\circ\text{C}$ ) anomales Verhalten, das auf eine Hydrolyse des Liganden während der Titration schließen ließ.

Dabei sind Unterschiede zwischen  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  festzustellen: Während die Neutralisationskurven unter Zusatz der Mg- und der genannten Alkaliionsalze stets *über* der Neutralisationskurve des Liganden liegen, verläuft die Kurve für  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  (Chloride) nach einem kurzen, mit der Neutralisationskurve übereinstimmenden Stück, stets *darunter*. Dies kann so interpretiert werden, daß  $\text{Sr}^{2+}$ - und  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen mit dem möglichen Hydrolyseprodukt (**63**) relativ stabile Komplexe bilden, während in den anderen Fällen die Hydrolyseprodukte Protonen verbrauchen und so den pH-Wert erhöhen. Dies korreliert mit dem Befund, daß der Ligand **64**, der anstelle der Benzyleinheit eine Methylgruppe trägt, und der Tripodand **65** noch schneller als **20** Hydrolyse beim Stehenlassen an der Luft erleiden.

Wertet man die potentiometrischen Messungen am Liganden **20** formal aus, so ergeben sich für  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  Werte für  $\lg K_s$  von 2.15 und 2.25, in die Hydrolyseprodukte mit einbezogen sind.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit; Fräulein B. Jendry für die Mithilfe.

## Experimenteller Teil

1) *Darstellung der Liganden vom Typ I:* a) (8-Chinolyloxy)essigsäure, Kaliumsalz: 29.0 g (0.20 mol) 8-Hydroxychinolin werden in 400 ml siedendem Ethanol mit einer Lösung von 22.4 g (0.40 mol) Kaliumhydroxid in 150 ml Ethanol versetzt. Innerhalb von 2 h werden unter Rückfluß und Rühren 18.9 g (0.20 mol) Chloressigsäure in 100 ml Ethanol zugetropft. Das Produkt fällt während der Reaktion aus. Es wird 2 h nachgerührt und 12 h bei Raumtemp. belassen. Umkristallisation aus Ethanol ergibt 28.6 g (59%) Kaliumsalz mit Schmp. 327–328°C (Zers.); durch Zugabe von Salzsäure wird die freie Säure mit Schmp. 168°C erhalten.

b) **1, 3, 4:** Zu einer Aufschlämmung von 2.89 g (22.0 mmol) des Kaliumsalzes der (8-Chinolyloxy)essigsäure in 40 ml siedendem DMF werden 5 mmol der entsprechenden Dihalogenide [2,6-Bis(chlormethyl)pyridin für **1**, 1,3-Bis(brommethyl)benzol für **3** und 1,2-Bis(brommethyl)benzol für **4**] in 15 ml DMF innerhalb von 30 min getropft. Unter Rückfluß wird 2 h nachgerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert, dreimal mit Wasser aufgenommen, dies ebenfalls abdestilliert und dann mit Chloroform aufgenommen. Die organische Phase wird fünfmal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die nach Entfernen des Solvens verbliebenen Rückstände werden aus Toluol (**1**), **4** aus Toluol/Petrolether 50–70°C (1:1) umkristallisiert; **3** wird an Kieselgel mit Chloroform schnell filtriert und als hochviskoses Öl erhalten.

c) (2-Methoxyphenoxy)acetylchlorid: Zu einer Mischung aus 25.0 g (0.23 mol) Guajacol und 23.0 g (0.24 mol) Chloressigsäure wird unter Rühren eine Lösung von 25.0 g (0.625 mol) Natriumhydroxid in 100 ml Wasser getropft. Nach einem anfänglichen spontanen Temperaturanstieg auf 90°C wird während 2 h eine Innentemp. von ca. 100°C aufrechterhalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird über Nacht stehengelassen. Der ausgefallene Kristallbrei (35.0 g Natriumsalz  $\pm$  75% Rohausb.) wird in 500 ml Wasser gelöst und die freie Säure durch langsames Ansäuern mit 14 ml 37proz. Salzsäure ausgefällt. Das über  $P_4O_{10}$  getrocknete Produkt (Schmp. 120°C; 20 g  $\pm$  0.11 mol) wird mit 100 ml  $SOCl_2$  2 h unter Rückfluß erhitzt, das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und der verbleibende Rückstand bei 0.1 Torr (Sdp. 68–70°C) destilliert: Ausb. 17 g (77%); Schmp. 2°C.

d) **2:** 0.7 g (5.0 mmol) 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin werden in 10 ml absol. Pyridin gelöst und bei 0°C portionsweise mit 2.0 g (10 mmol) (2-Methoxyphenoxy)acetylchlorid versetzt. Man läßt über Nacht im Kühlschrank stehen und gießt dann auf 150 ml Eiswasser. Der ausgefallene Sirup wird 3 mal mit je 50 ml Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Solvens i. Vak. abdestilliert und der Rückstand 3 mal mit Toluol aufgenommen und wieder abdestilliert. Das resultierende Öl wird mit Chloroform aufgenommen und durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule (Macherey, Nagel & Co., Düren, 0.063–0.1 mm, Akt.-St. 1) gereinigt. Umkristallisationsmittel, Ausbeuten und Schmelzpunkte der Liganden sind zusammen mit den analytischen Daten in Tab. 1 aufgeführt.

2) *Darstellung der Ligandtypen II und III:* a) **5–17:** 10 mmol der Hydroxykomponente (für **5:** Methanol, **6:** Phenol, **7:** 2-Kresol, **8:** 2,4-Di-*tert*-butylphenol, **9:** 2-Nitrophenol, **10:** 6-Chlor-2-hydroxypyridin, **11:** 8-Hydroxychinolin, **12:** 8-Hydroxychinaldin, **13:** 3,6-Dioxaheptanol, **14:** Glycolsäure-ethylester, **15:** 1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose, **16:** 1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl- $\beta$ -D-mannopyranose, **17:** 1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranose) werden in 15 ml absol. Pyridin gelöst und bei 0°C portionsweise mit 5 mmol 2,2'-Oxydiessigsäuredichlorid versetzt. Man läßt über Nacht im Kühlschrank stehen und gießt dann auf 150 ml Eiswasser. Fällt dabei *kein* Niederschlag aus, so wird die wäßrige Phase 3 mal mit je 50 ml Chloroform extrahiert und die vereinigten Chloroformphasen werden mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über



Natriumsulfat, Abdestillieren des Solvens i. Vak. und 3maligem Nachdampfen mit Toluol fallen diese Produkte (**13**, **14**) als Öle an, die durch Filtrieren über eine kurze Kieselgelsäule (Macherey, Nagel & Co., Düren, 0.063–0.1 mm, Akt.-St. 1) mit Chloroform gereinigt werden. Fällt beim Eingießen in Wasser ein fester Niederschlag an, wird dieser abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und umkristallisiert.

b) **18–20**: Diese Verbindungen werden wie **1** aus (8-Chinolyloxy)essigsäure-Salz und 1,5-Dibrom-3-oxapentan (**18**), 1,11-Dibrom-3,6,9-trioxaundecan (**19**) sowie 3-Benzyl-1,5-dichlor-3-azapentan (für **20**) dargestellt.

c) **21**: Die Darstellung erfolgte analog wie bei **5–17** aus Triethanolamin und 2-Methoxybenzoylchlorid; die von **22** aus 2.65 g (10 mmol) Tris(chlormethyl)mesitylen und 5.7 g (30 mmol) Salicylsäure-methylester-Kaliumsalz (Tab. 1).

3) *Synthese der Liganden vom Typ IV*: **23–43**: 2,6-Pyridin-dicarbonsäuredichlorid wird analog wie bei **5–20** mit verschiedenen Alkoholen umgesetzt und wie dort aufgearbeitet. Folgende Alkohole wurden verwendet: für **23**: Methanol, **24**: Ethanol, **25**: 2,2,2-Trifluorethanol, **26**: 2-Chlorethanol, **27**: 2,2,2-Trichlorethanol, **28**: 2,2,2-Tribromethanol, **29**: 2-Methoxyethanol, **30**: 3-Oxa-5-chlorpentanol, **31**: 3,6-Dioxaheptanol, **32**: Phenol, **33**: 2-Kresol, **34**: 2,4-Di-*tert*-butylphenol, **35**: 2-Hydroxypyridin, **36**: 8-Hydroxychinolin, **37**: 2-Methoxyphenol, **38**: 2,6-Dimethoxyphenol, **39**: 2-Nitrophenol, **40**: Salicylsäure-methylester, **41**: 2-(2-Benzoxazoly)phenol, **42**: 1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranose und für **43**: Glycolsäure-ethylester (Tab. 1).

4) *Synthese der Liganden vom Typ V*: **44** wurde aus 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin und Acetylchlorid, **45** aus (2-Methoxyphenoxy)acetylchlorid und 8-Hydroxychinolin und **46** aus dem Kaliumsalz der (8-Chinolyloxy)essigsäure und Ethyliodid gewonnen (Tab. 1).

5) *Synthese der Liganden vom Typ VI*: Zu 3.20 g (20 mmol) Tropolon-Kaliumsalz in 40 ml schwach siedendem absol. DMF werden unter Rühren 10 mmol des entsprechenden Dibromids getropft [2,6-Bis(brommethyl)pyridin für **47**, 1,4- und 1,2-Bis(brommethyl)benzol für **48** und **49**, 1,5-Dibrom-3-oxapentan, 1,5-Dichlor-3-methyl-3-azapentan-HCl, 1,8-Dibrom-3,6-dioxaocetan und 1,11-Dibrom-3,6,9-trioxaundecan für **51**, **50**, **52** und **53**]; es können auch die entsprechenden Dichloride verwendet werden. Die nach 2stdg. Rückflußkochen auf Raumtemp. abgekühlte Reaktionslösung wird vom ausgefallenen Kaliumhalogenid abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und das verbleibende Produkt 3 mal mit je 100 ml Wasser aufgenommen und wieder abdestilliert. Es wird mit 150 ml Chloroform aufgenommen, 3 mal mit je 100 ml Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Entfernen des Solvens i. Vak. verbliebene Feststoffe werden umkristallisiert, Öle säulenchromatographisch an Kieselgel (Macherey, Nagel & Co., Düren, 0.063–0.1 mm, Akt.-St. 1) mit Chloroform/Aceton (2:1 oder 1:1) als Eluent gereinigt. Umkristallisationsmittel, Ausbeuten und Schmelzpunkte der Liganden sind zusammen mit den analytischen Daten in Tab. 1 aufgeführt.

*Darstellung der Komplexe*: 0.1 mmol des Liganden werden in 5–15 ml Aceton oder Essigester gelöst, erwärmt und mit einer Lösung von 0.1 mmol des betreffenden Metallsalzes in 1–2 ml Essigester oder Aceton versetzt. Dabei ist Essigester nach Möglichkeit zu bevorzugen. Die Komplexe fallen entweder momentan oder nach Stehenlassen im Kühlschrank aus. Kristallisierte Addukte können aus Aceton oder Acetonitril umkristallisiert werden.

*Komplexe der Liganden-Gruppe VI*: Die Darstellung dieser Komplexe erfolgt wie bei den Liganden der Gruppen I–V, das Metallsalz wird jedoch in Methanol gelöst; die nach Zugabe dieser Lösung entstandene Fällung des Komplexes wird aus Methanol/Essigester umkristallisiert.

In Tab. 2 sind die physikalischen und analytischen Daten der kristallisiert erhaltenen Komplexe aufgeführt; Tab. 2 gibt darüber hinaus einen Überblick über Komplexe noch unaufgeklärter Struktur, ölig angefallene Komplexe und über fehlgeschlagene Komplexierungsversuche.

Tab. 1. Bezeichnungen, Ausbeuten, physikalische Daten und Analysen der neuen kronenether-artigen Ester

| Nr. | Bezeichnung                                                          | Ausb.<br>[%] | Schmp. [°C]<br>(Solvens)                              | Summenformel<br>(Molmasse)                                                               | M <sup>⊕</sup><br>(MS)      | Analyse bzw. hochauf-<br>gelöstes MS         |              |                            |   |
|-----|----------------------------------------------------------------------|--------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------|--------------|----------------------------|---|
|     |                                                                      |              |                                                       |                                                                                          |                             | C                                            | H            | N                          |   |
| 1   | 2,6-Pyridindimethanol-bis[(8-chinolyloxy)acetat]                     | 76           | 74–76<br>(Toluol)                                     | C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub><br>(509.5)                 | 510<br>(M <sup>⊕</sup> + 1) | Ber. 68.36<br>Gef. 69.06                     | 4.55<br>4.73 | 8.25<br>7.89 <sup>a)</sup> |   |
| 2   | 2,6-Pyridindimethanol-bis[(2-methoxyphenoxy)-<br>acetat]             | 59           | fl.                                                   | C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub><br>(467.5)                 | 467                         | Ber. 467.1580 <sup>b)</sup><br>Gef. 467.1575 |              |                            |   |
| 3   | 2,6-Benzoldimethanol-bis[(8-chinolyloxy)acetat]                      | 56           | fl.                                                   | C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub><br>(508.5)                 | 509<br>(M <sup>⊕</sup> + 1) | Ber. 508.1635 <sup>b)</sup><br>Gef. 508.1675 |              |                            |   |
| 4   | 1,2-Benzoldimethanol-bis[(8-chinolyloxy)acetat]                      | 51           | 105–106<br>(Toluol/Petrol-<br>ether 40–60°C)          | C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub><br>(508.5)                 | 508                         | Ber. 70.85<br>Gef. 70.89                     | 4.76<br>4.82 | 5.51 <sup>c)</sup><br>5.38 |   |
| 5   | 2,2'-Oxydiessigsäure-dimethylester <sup>8a)</sup>                    | 66           | 36–37 <sup>d)</sup><br>(Ether/Petrolether<br>40–60°C) | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub><br>(162.1)                                 | 163<br>(M <sup>⊕</sup> + 1) | Ber. 44.44<br>Gef. 44.50                     | 6.22<br>6.16 | —                          | — |
| 6   | 2,2'-Oxydiessigsäure-diphenylester                                   | 69           | 73–75<br>(Ether)                                      | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub><br>(286.3)                                | 286                         | Ber. 67.13<br>Gef. 67.09                     | 4.92<br>4.90 | —                          | — |
| 7   | 2,2'-Oxydiessigsäure-bis(2-methylphenylester)                        | 63           | 97<br>(Toluol/Petrolether<br>40–60°C)                 | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub><br>(314.3)                                | 314                         | Ber. 68.78<br>Gef. 68.82                     | 5.77<br>5.60 | —                          | — |
| 8   | 2,2'-Oxydiessigsäure-bis(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenyl-<br>ester) | 68           | fl.                                                   | C <sub>32</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub><br>(510.7)                                | —                           | Ber. 75.26<br>Gef. 77.41                     | 9.08<br>9.96 | — <sup>e)</sup>            | — |
| 9   | 2,2'-Oxydiessigsäure-bis(2-nitrophenylester)                         | 71           | 128<br>(Essigester/Petrol-<br>ether 40–60°C)          | C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub><br>(376.3)                 | 374 <sup>f)</sup>           | Ber. 51.07<br>Gef. 51.41                     | 3.22<br>3.15 | 7.45<br>7.50               |   |
| 10  | 2,2'-Oxydiessigsäure-bis(6-chlor-2-pyridylester)                     | 71           | 120–122<br>(Toluol)                                   | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(357.2) | 355 <sup>f)</sup>           | Ber. 47.08<br>Gef. 47.23                     | 2.82<br>2.71 | 7.85<br>7.98               |   |
| 11  | 2,2'-Oxydiessigsäure-bis(8-chinolyloxyester)                         | 67           | 123–125<br>(Essigester)                               | C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(388.4)                 | 389<br>(M <sup>⊕</sup> + 1) | Ber. 68.03<br>Gef. 68.06                     | 4.15<br>4.26 | 7.22<br>7.16               |   |
| 12  | 2,2'-Oxydiessigsäure-bis(2-methyl-8-chinolyloxyester)                | 63           | 118–120<br>(Essigester)                               | C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(416.4)                 | 417<br>(M <sup>⊕</sup> + 1) | Ber. 69.22<br>Gef. 69.49                     | 4.84<br>4.98 | 6.73<br>6.55               |   |
| 13  | 2,2'-Oxydiessigsäure-bis(3,6-dioxahexylester)                        | 59           | fl.                                                   | C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>9</sub><br>(338.4)                                | 339<br>(M <sup>⊕</sup> + 1) | Ber. 338.1577 <sup>b)</sup><br>Gef. 338.1586 |              |                            |   |

Tab. 1 (Fortsetzung)

| Nr. | Bezeichnung                                                                              | Ausb.<br>[%] | Schmp. [°C]<br>(Solvens)                   | Summenformel<br>(Molmasse)                                               | M <sup>⊕</sup><br>(MS)                      | Analyse bzw. hochauf-<br>gelöstes MS         |              |              |   |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------|--------------|---|
|     |                                                                                          |              |                                            |                                                                          |                                             | C                                            | H            | N            |   |
| 14  | 2,2'-Oxydiessigsäure-bis(ethoxycarbonylmethyl-<br>ester)                                 | 49           | fl.                                        | C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub><br>(306.3)                | 307<br>(M <sup>⊕</sup> + 1)                 | Ber. 306.0951 <sup>b)</sup><br>Gef. 306.0928 |              |              |   |
| 15  | 2,2'-Oxydiessigsäure-bis(1,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetyl-<br>α-D-glucopyranos-2-ylester) | 51           | 134–135<br>(Toluol/Petrolether<br>40–60°C) | C <sub>32</sub> H <sub>42</sub> O <sub>23</sub><br>(794.7)               | 735<br>(M <sup>⊕</sup> – Ac)                | Ber. 48.36<br>Gef. 48.70                     | 5.33<br>5.37 | –            | – |
| 16  | 2,2'-Oxydiessigsäure-bis(1,2,3,4-tetra- <i>O</i> -acetyl-<br>β-D-mannopyranos-6-ylester) | 57           | 154–155<br>(Toluol/Petrolether<br>40–60°C) | C <sub>32</sub> H <sub>42</sub> O <sub>23</sub><br>(794.7)               | 735<br>(M <sup>⊕</sup> – Ac)                | Ber. 48.36<br>Gef. 48.04                     | 5.33<br>5.21 | –            | – |
| 17  | 2,2'-Oxydiessigsäure-bis(1,2,3,4-tetra- <i>O</i> -acetyl-<br>β-D-glucopyranos-6-ylester) | 53           | 99–100<br>(Toluol)                         | C <sub>32</sub> H <sub>42</sub> O <sub>23</sub><br>(794.7)               | 735<br>(M <sup>⊕</sup> – Ac)                | Ber. 48.36<br>Gef. 48.15                     | 5.33<br>5.24 | –            | – |
| 18  | 3-Oxa-1,5-pentandiyl-bis[(8-chinolyloxy)acetat]                                          | 55           | fl.                                        | C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub><br>(476.5) | 476                                         | Ber. 476.1583 <sup>b)</sup><br>Gef. 476.1554 |              |              |   |
| 19  | 3,6,9-Trioxa-1,11-undecandiyl-bis[(8-chinolyloxy)<br>acetat]                             | 51           | fl.                                        | C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub><br>(564.6) | 565<br>(M <sup>⊕</sup> + 1)                 | Ber. 564.2108 <sup>b)</sup><br>Gef. 564.2126 |              |              |   |
| 20  | 3-Benzyl-3-aza-1,5-pentandiyl-bis[(8-chinolyloxy)<br>acetat]                             | 57           | fl.                                        | C <sub>33</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub><br>(565.6) | 566<br>(M <sup>⊕</sup> + 1)                 | Ber. 565.2213 <sup>b)</sup><br>Gef. 565.2218 |              |              |   |
| 21  | (2,2'-2"-Nitritriethanol)tris(2-methoxybenzoat)                                          | 71           | fl.                                        | C <sub>30</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>9</sub><br>(551.6)               | 551                                         | Ber. 551.2155 <sup>b)</sup><br>Gef. 551.2140 |              |              |   |
| 22  | 1,3,5-Tris[2-(methoxycarbonyl)phenoxyethyl]-<br>2,4,6-trimethylbenzol                    | 51           | 160–164<br>(Toluol)                        | C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> O <sub>9</sub><br>(612.7)                | 581<br>(M <sup>⊕</sup> – OCH <sub>3</sub> ) | Ber. 70.57<br>Gef. 70.96                     | 5.92<br>5.93 | –            | – |
| 23  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-dimethylester <sup>8a,b)</sup>                                  | 80           | 121 <sup>8)</sup><br>(Toluol)              | C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub><br>(195.2)                 | 195                                         | Ber. 55.38<br>Gef. 55.58                     | 4.65<br>4.63 | 7.17<br>6.98 |   |
| 24  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-diethylester                                                    | 63           | 42–45<br>(Toluol/Petrolether<br>40–60°C)   | C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub><br>(223.2)               | 224<br>(M <sup>⊕</sup> + 1)                 | Ber. 59.18<br>Gef. 59.05                     | 5.87<br>5.91 | 6.28<br>6.14 |   |
| 25  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-bis(2,2,2-trifluorethyl-<br>ester)                              | 65           | 110–111<br>(Toluol/Petrolether<br>40–60°C) | C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>4</sub><br>(331.2) | 332<br>(M <sup>⊕</sup> + 1)                 | Ber. 39.89<br>Gef. 39.52                     | 2.13<br>1.98 | 4.23<br>4.18 |   |

Tab. 1 (Fortsetzung)

| Nr. | Bezeichnung                                                         | Ausb.<br>[%] | Schmp. [°C]<br>(Solvens)                                           | Summenformel<br>(Molmasse)                                                 | M <sup>⊕</sup><br>(MS)                            | Analyse bzw. hochauf-<br>gelöstes MS |                                                                                      |                              |  |
|-----|---------------------------------------------------------------------|--------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|--|
|     |                                                                     |              |                                                                    |                                                                            |                                                   | C                                    | H                                                                                    | N                            |  |
| 26  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-bis(2-chlorethylester)                     | 61           | 96<br>(Toluol)                                                     | C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>4</sub><br>(292.1) | 256<br>(M <sup>⊕</sup> - Cl)                      | Ber. 45.22<br>Gef. 45.48             | 3.79<br>3.60                                                                         | 4.79<br>4.71                 |  |
| 27  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-bis(2,2,2-trichlorethylester)              | 67           | 222 - 223<br>(Toluol)                                              | C <sub>11</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> NO <sub>4</sub><br>(429.9)  | 394<br>(M <sup>⊕</sup> - Cl)                      | Ber. 30.73<br>Gef. 30.94             | 1.63<br>1.57                                                                         | 3.26<br>3.24                 |  |
| 28  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-bis(2,2,2-tribromethylester)               | 71           | 245<br>(Aceton/Essigester)                                         | C <sub>11</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> NO <sub>4</sub><br>(696.7)  | 698                                               | Ber. 18.96<br>Gef. 18.99             | 1.01<br>0.91                                                                         | 2.01<br>2.05                 |  |
| 29  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-bis(3-oxabutylester)                       | 48           | fl.                                                                | C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>6</sub><br>(283.3)                 | 284<br>(M <sup>⊕</sup> + 1)                       | Ber. 284.1134<br>Gef. 284.1133       | b)<br>1133                                                                           |                              |  |
| 30  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-bis(5-chlor-3-oxapentylester)              | 48           | fl.                                                                | C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>6</sub><br>(380.2) | 380                                               | Ber. 344.0901<br>Gef. 344.0898       | (C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> <sup>+</sup><br>35ClNO <sub>6</sub> ) <sup>b)</sup> |                              |  |
| 31  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-bis(3,6-dioxaheptylester)                  | 51           | fl.                                                                | C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>8</sub><br>(371.4)                 | 372<br>(M <sup>⊕</sup> + 1)                       | Ber. 371.1580<br>Gef. 371.1570       | b)                                                                                   |                              |  |
| 32  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-diphenylester <sup>8c)</sup>               | 79           | 175 <sup>b)</sup><br>(CHCl <sub>3</sub> /Petrolether<br>40 - 60°C) | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub><br>(319.3)                 | 319                                               | Ber. 71.47<br>Gef. 71.28             | 4.10<br>4.05                                                                         | 4.39<br>4.27                 |  |
| 33  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-bis(2-methylphenylester)                   | 68           | 154 - 156<br>(Toluol)                                              | C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub><br>(347.7)                 | 347                                               | Ber. 72.61<br>Gef. 72.63             | 4.93<br>4.89                                                                         | 4.03<br>4.03                 |  |
| 34  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-bis(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenylester) | 75           | 283 - 285<br>(Aceton)                                              | C <sub>35</sub> H <sub>45</sub> NO <sub>4</sub><br>(543.7)                 | 429<br>(M <sup>⊕</sup> - 2<br><i>tert</i> -Butyl) | Ber. 77.31<br>Gef. 77.19             | 8.34<br>8.33                                                                         | 2.58<br>2.83                 |  |
| 35  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-bis(2-pyridylester)                        | 54           | 144<br>(CHCl <sub>3</sub> /Petrolether<br>40 - 60°C)               | C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>(321.3)   | 321                                               | Ber. 65.55<br>Gef. 58.97             | 3.45<br>4.05                                                                         | 13.08 <sup>b)</sup><br>11.91 |  |
| 36  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-bis(8-chinolyester)                        | 51           | 218 - 221<br>(DMSO)                                                | C <sub>28</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>(421.3)   | 421                                               | Ber. 71.25<br>Gef. 69.37             | 3.56<br>3.47                                                                         | 9.97 <sup>b)</sup><br>9.47   |  |
| 37  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-bis(2-methoxyphenylester)                  | 69           | 175<br>(Toluol)                                                    | C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>6</sub><br>(379.4)                 | 379                                               | Ber. 66.48<br>Gef. 66.64             | 4.52<br>4.50                                                                         | 3.70<br>3.56                 |  |

Tab. 1 (Fortsetzung)

| Nr. | Bezeichnung                                                                     | Ausb.<br>[%] | Schmp. [°C]<br>(Solvens)                               | Summenformel<br>(Molmasse)                                               | M <sup>⊕</sup><br>(MS)                                   | Analyse bzw. hochauf-<br>gelöstes MS         |              |                            |  |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------|----------------------------|--|
|     |                                                                                 |              |                                                        |                                                                          |                                                          | C                                            | H            | N                          |  |
| 38  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-bis(2,6-dimethoxyphenylester)                          | 64           | 184<br>(CHCl <sub>3</sub> /Petrolether<br>40–60°C)     | C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>8</sub><br>(439.5)               | 439                                                      | Ber. 62.86<br>Gef. 62.99                     | 4.82<br>4.82 | 3.18<br>3.10               |  |
| 39  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-bis(2-nitrophenylester)                                | 71           | 197–199<br>(CHCl <sub>3</sub> /Petrolether<br>40–60°C) | C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>(409.4) | 363 <sup>h)</sup><br>(M <sup>⊕</sup> – NO <sub>2</sub> ) | Ber. 55.75<br>Gef. 55.65                     | 2.70<br>2.70 | 10.26<br>10.12             |  |
| 40  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-bis[2-(methoxycarbonyl)phenylester]                    | 68           | 132–134<br>(CHCl <sub>3</sub> /Petrolether<br>40–60°C) | C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>8</sub><br>(435.4)               | 435                                                      | Ber. –<br>Gef. –                             | –<br>–       | 3.22<br>3.06               |  |
| 41  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-bis[2-(2-benzoxazolyl)phenylester]                     | 72           | 230–232<br>(Acetonitril)                               | C <sub>33</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub><br>(553.5) | 553                                                      | Ber. 71.60<br>Gef. 69.05                     | 3.46<br>3.63 | – <sup>l)</sup><br>–       |  |
| 42  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-bis(1,2,3,4-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranos-6-ylester) | 69           | 110–111<br>(Toluol)                                    | C <sub>35</sub> H <sub>41</sub> NO <sub>22</sub><br>(827.7)              | 827                                                      | Ber. 50.79<br>Gef. 49.67                     | 4.99<br>5.11 | – <sup>m)</sup><br>–       |  |
| 43  | 2,6-Pyridindicarbonsäure-bis(ethoxycarbonylmethylester)                         | 44           | 62–63<br>(Toluol/Petrolether<br>40–60°C)               | C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>8</sub><br>(339.3)               | 340<br>(M <sup>⊕</sup> + 1)                              | Ber. 53.10<br>Gef. 53.00                     | 5.05<br>4.96 | 4.13<br>4.39               |  |
| 44  | 2,6-Pyridindimethanol-diacetat                                                  | 71           | fl.                                                    | C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub><br>(223.2)               | 223                                                      | Ber. 223.0845 <sup>b)</sup><br>Gef. 223.0834 | –<br>–       | –<br>–                     |  |
| 45  | (2-Methoxyphenoxy)essigsäure-(8-chinolylester)                                  | 74           | 62–63<br>(Toluol/Petrolether<br>40–60°C)               | C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub><br>(309.3)               | 309                                                      | Ber. –<br>Gef. –                             | –<br>–       | 4.53<br>4.41               |  |
| 46  | (8-Chinolyl)oxyessigsäure-ethylester                                            | 48           | 53<br>(Toluol/Petrolether<br>40–60°C)                  | C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub><br>(231.2)               | 231                                                      | Ber. 67.52<br>Gef. 62.31                     | 5.67<br>5.99 | 6.06 <sup>n)</sup><br>5.64 |  |
| 47  | 2,6-Bis[(2-oxocycloheptatrienyl)oxy]methylpyridin                               | 61           | 192–194<br>(Toluol)                                    | C <sub>31</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub><br>(347.4)               | 338 <sup>f)</sup>                                        | Ber. 73.52<br>Gef. 72.67                     | 4.77<br>5.02 | 3.90<br>4.03               |  |
| 48  | 1,4-Bis[(2-oxocycloheptatrienyl)oxy]methylbenzol                                | 56           | 198–202<br>(Essigester)                                | C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub><br>(346.4)                | 346 <sup>f)</sup>                                        | Ber. 76.29<br>Gef. 76.29                     | 5.24<br>5.37 | –<br>–                     |  |
| 49  | 1,2-Bis[(2-oxocycloheptatrienyl)oxy]methylbenzol                                | 54           | 172–175<br>(Ethanol)                                   | C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub><br>(346.4)                | 327 <sup>f)</sup>                                        | Ber. 76.29<br>Gef. 76.49                     | 5.24<br>5.16 | –<br>–                     |  |

Tab. 1 (Fortsetzung)

| Nr. | Bezeichnung                                                        | Ausb.<br>[%] | Schmp. [°C]<br>(Solvens) | Summenformel<br>(Molmasse)                                  | M <sup>⊕</sup><br>(MS)        | Analyse bzw. hochauf-<br>gelöstes MS |              |                              |
|-----|--------------------------------------------------------------------|--------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------|------------------------------|
|     |                                                                    |              |                          |                                                             |                               | C                                    | H            | N                            |
| 50  | <i>N,N</i> -Bis[2-(2-oxocycloheptatrienyloxy)ethyl]-<br>methylamin | 48           | fl.                      | C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub><br>(327.4)  | 328<br>(M <sup>⊕</sup> + 1)   | Ber. 327.1471<br>Gef. 327.1475       | b)           |                              |
| 51  | 1,5-Bis(2-oxocycloheptatrienyloxy)-3-oxapentan                     | 41           | 88–89<br>(Toluol)        | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub><br>(314.4)   | 315<br>(M <sup>⊕</sup> + 1)   | Ber. 68.78<br>Gef. 68.48             | 5.77<br>5.64 | –<br>–                       |
| 52  | 1,8-Bis(2-oxocycloheptatrienyloxy)-3,6-<br>dioxaoctan              | 51           | fl.                      | C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub><br>(358.4)   | 358                           | Ber. 359.1493<br>Gef. 359.1477       | b)           |                              |
| 53  | 1,11-Bis(2-oxocycloheptatrienyloxy)-3,6,9-<br>trioxaundecan        | 55           | fl.                      | C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>7</sub><br>(402.4)   | 402                           | Ber. 402.1679<br>Gef. 402.1677       | b)           |                              |
| 58  | –                                                                  | (49)         | 146<br>(Aceton)          | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS<br>(204.3) | 142<br>(M <sup>⊕</sup> – CNS) | Ber. 58.81<br>Gef. 58.84             | 3.95<br>3.88 | 13.72 <sup>a)</sup><br>13.68 |

a) Analyse trifft zu für **1** ·  $\frac{1}{4}$  Toluol: Ber. C 69.35 H 4.73 N 7.89; hochaufgel. MS (M<sup>⊕</sup>): Ber. 509.1582 (C<sub>29</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>).  
 b) Die dünnschichtchromatographische Reinheitskontrolle dieser Verbindungen stieß wegen der zu teilweiser Zersetzung führenden Hydrolyseanfälligkeit auf Schwierigkeiten. IR-, <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und z. T. durchgeführte osmotrische Molmassebestimmungen beweisen die Reinheit dieser Substanzen.

c) Hochaufgel. MS (M<sup>⊕</sup>): Ber. 508.1635 Gef. 508.1639 (C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>).

d) Schmp. <sup>66)</sup>; 36°C.

e) Die Analyse trifft zu für **8** · C<sub>3</sub>H<sub>12</sub>: Ber. C 77.33 H 10.17.

f) Dampfdruckosmotrisch ermittelt in Dichlormethan.

g) Schmp. <sup>8a,b)</sup>; 121°C.

h) Schmp. <sup>8c)</sup>; 179°C.

i) Die Analyse trifft zu für **35** ·  $\frac{3}{2}$  H<sub>2</sub>O: Ber. C 58.62 H 4.05 N 12.06.

j) Die Analyse trifft zu für **36** ·  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O: Ber. C 69.76 H 3.74 N 9.76.

k) Dampfdruckosmotrisch: 404.

l) Die Analyse trifft zu für **41** · 1 H<sub>2</sub>O: Ber. C 69.34 H 3.70.

m) Die Analyse trifft zu für **42** · 1 H<sub>2</sub>O: Ber. C 49.70 H 5.12.

n) Die Analyse trifft zu für **46** · 1 H<sub>2</sub>O: Ber. C 62.64 H 5.62.

o) Ber. S 15.71 Gef. S 15.56.

Tab. 2. Ausbeuten, physikalische Daten und Analysen der synthetisierten Ester-Komplexe<sup>a, b)</sup>

| Nr. | Komplex mit                       | Ausb. [%] | Schmp. [°C]<br>(Solvens)   | Stöchiometrie<br>Ligand:Salz | Summenformel<br>(Molmasse)                                                                                                    | Analysen                 |              |                |  |
|-----|-----------------------------------|-----------|----------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------|----------------|--|
|     |                                   |           |                            |                              |                                                                                                                               | C                        | H            | N              |  |
| 1   | LiSCN                             | 88        | 149                        | 1:1                          | C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> LiN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O<br>(610.5)                 | Ber. 59.01<br>Gef. 58.89 | 4.46<br>4.25 | 9.18<br>9.15   |  |
|     | LiClO <sub>4</sub>                | 79        | 253                        | 1:1                          | C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> ClLiN <sub>3</sub> O <sub>10</sub> · $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O<br>(624.9)                | Ber. 55.74<br>Gef. 55.94 | 3.87<br>3.80 | 6.72<br>6.29   |  |
|     | NaSCN                             | 72        | 180–182                    | 1:2                          | C <sub>31</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub><br>(671.7)                       | Ber. 55.43<br>Gef. 55.48 | 3.45<br>3.56 | 10.43<br>10.65 |  |
|     | KSCN                              | 77        | 158                        | 1:1                          | C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> KN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> · $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O<br>(615.7)     | Ber. 58.52<br>Gef. 58.56 | 3.93<br>3.88 | 9.10<br>9.02   |  |
|     | RbI                               | 69        | 157–160                    | 1:1                          | C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> IN <sub>3</sub> O <sub>6</sub> Rb · 1H <sub>2</sub> O<br>(739.9)                              | Ber. 47.07<br>Gef. 47.20 | 3.41<br>3.29 | 5.68<br>5.27   |  |
|     | NH <sub>4</sub> SCN               | 62        | 152<br>(Acetonitril)       | 1:1                          | C <sub>30</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> S<br>(585.6)                                                    | Ber. 61.52<br>Gef. 61.30 | 4.65<br>4.66 | 11.96<br>12.27 |  |
|     | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 65        | 118                        | 1:1                          | C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> MgN <sub>5</sub> O <sub>12</sub> · 5H <sub>2</sub> O<br>(747.9)                               | Ber. 46.57<br>Gef. 46.58 | 4.45<br>4.21 | —              |  |
|     | Ca(SCN) <sub>2</sub>              | 91        | 144                        | 1:1                          | C <sub>31</sub> H <sub>23</sub> CaN <sub>5</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O<br>(719.8)                 | Ber. 51.71<br>Gef. 51.35 | 4.06<br>3.66 | 9.72<br>10.17  |  |
|     | Ba(SCN) <sub>2</sub>              | 87        | 186<br>(Aceton/Essigester) | 1:1                          | C <sub>31</sub> H <sub>23</sub> BaN <sub>5</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> · $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O<br>(790.0)    | Ber. 47.12<br>Gef. 47.16 | 3.23<br>3.19 | 8.87<br>8.91   |  |
|     | SbCl <sub>3</sub>                 | 88        | 110–112                    | 1:3                          | C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> Sb <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O<br>(1247.9) | Ber. 27.91<br>Gef. 27.84 | 2.34<br>2.13 | 3.37<br>3.42   |  |
|     | ZnCl <sub>2</sub>                 | 72        | 172                        | 1:2                          | C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> Zn <sub>2</sub> · 1H <sub>2</sub> O<br>(800.1)  | Ber. 43.53<br>Gef. 43.63 | 3.15<br>3.36 | 5.25<br>5.04   |  |
|     | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 68        | 143–145                    | 1:1                          | C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> CuN <sub>5</sub> O <sub>12</sub> · 2 $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O<br>(742.1)                | Ber. 46.93<br>Gef. 46.72 | 3.80<br>3.48 | 9.44<br>9.39   |  |
| 3   | Ba(SCN) <sub>2</sub>              | 75        | 151–153                    | 1:1                          | C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> BaN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> · $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O<br>(789.0)    | Ber. 48.71<br>Gef. 48.81 | 3.39<br>3.26 | 7.10<br>7.03   |  |
| 4   | Ba(SCN) <sub>2</sub>              | 77        | 155                        | 1:1                          | C <sub>33</sub> H <sub>24</sub> BaN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> · $1\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O<br>(789.0)   | Ber. 48.71<br>Gef. 48.88 | 3.39<br>3.31 | 7.10<br>7.11   |  |

Tab. 2 (Fortsetzung)

| Nr. | Komplex mit          | Ausb. [%] | Schmp. [°C]<br>(Solvens)            | Stöchiometrie<br>Ligand:Salz | Summenformel<br>(Molmasse)                                                                                                     | Analysen                 |              |              |  |
|-----|----------------------|-----------|-------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------|--------------|--|
|     |                      |           |                                     |                              |                                                                                                                                | C                        | H            | N            |  |
| 5   | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 61        | 150                                 | 2:1                          | C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> BaN <sub>2</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub><br>(578.0)                                     | Ber. 29.09<br>Gef. 28.91 | 3.49<br>3.43 | 4.85<br>5.11 |  |
| 6   | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 71        | 191                                 | 2:1                          | C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> BaN <sub>2</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub><br>(826.1)                                     | Ber. 49.43<br>Gef. 49.40 | 3.41<br>3.43 | —<br>—       |  |
| 14  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 69        | 181                                 | 1:1                          | C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> BaN <sub>2</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub><br>(559.6)                                      | Ber. 30.05<br>Gef. 30.17 | 3.24<br>3.18 | 5.01<br>4.77 |  |
| 18  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 82        | 203–205<br>(Acetonitril)            | 1:1                          | C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> BaNa <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub><br>(730.0)                                     | Ber. 46.07<br>Gef. 45.76 | 3.31<br>3.40 | 7.68<br>7.81 |  |
| 19  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 85        | 156–158<br>(Acetonitril/Essigester) | 1:1                          | C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> BaNa <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub><br>(818.1)                                     | Ber. 46.98<br>Gef. 47.01 | 3.94<br>4.06 | 6.85<br>6.95 |  |
| 20  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 81        | 148<br>(Acetonitril/Essigester)     | 1:1                          | C <sub>35</sub> H <sub>31</sub> BaNa <sub>5</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O<br>(855.1)                | Ber. 49.16<br>Gef. 49.14 | 4.13<br>3.94 | 8.19<br>8.47 |  |
| 23  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 64        | > 330                               | 1:1                          | C <sub>11</sub> H <sub>2</sub> BaNa <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> · 1 H <sub>2</sub> O<br>(466.7)                 | Ber. 28.38<br>Gef. 28.57 | 2.38<br>2.76 | 9.00<br>8.98 |  |
| 24  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 73        | 205–206                             | 1:1                          | C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> BaNa <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> · $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O<br>(485.7)    | Ber. 32.14<br>Gef. 32.35 | 2.91<br>2.89 | 8.65<br>8.62 |  |
| 25  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 67        | 188–191                             | 1:1                          | C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> BaF <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> · 1 H <sub>2</sub> O<br>(602.7)   | Ber. 25.91<br>Gef. 25.96 | 1.51<br>1.41 | 6.97<br>7.06 |  |
| 26  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 58        | > 330 <sup>e)</sup>                 | 1:1                          | C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> BaCl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> · 1 H <sub>2</sub> O<br>(563.7) | Ber. 27.70<br>Gef. 27.53 | 2.32<br>2.23 | 7.46<br>7.30 |  |
| 29  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 63        | 182–185                             | 1:1                          | C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> BaNa <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub><br>(536.8)                                     | Ber. 32.56<br>Gef. 32.69 | 3.19<br>3.13 | 7.83<br>7.53 |  |
| 31  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 48        | 174                                 | 1:1                          | C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> BaNa <sub>3</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub><br>(624.9)                                     | Ber. 36.52<br>Gef. 36.55 | 4.03<br>4.10 | 6.73<br>6.43 |  |
| 32  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 62        | > 330                               | 1:1                          | C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> BaNa <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> · $1\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O<br>(599.8)   | Ber. 42.04<br>Gef. 41.95 | 2.69<br>2.53 | 7.01<br>7.19 |  |



Tab. 2 (Fortsetzung)

| Nr. | Komplex mit          | Ausb. [%] | Schmp. [°C]<br>(Solvens)         | Stöchiometrie<br>Ligand:Salz | Summenformel<br>(Molmasse)                                                                                      | Analysen                 |              |              |
|-----|----------------------|-----------|----------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------|--------------|
|     |                      |           |                                  |                              |                                                                                                                 | C                        | H            | N            |
| 43  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 76        | 147                              | 1:1                          | C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> BaN <sub>3</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub><br>(592.8)                       | Ber. 34.44<br>Gef. 34.26 | 2.89<br>2.94 | 7.09<br>6.95 |
| 45  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 61        | > 330 <sup>d)</sup>              | 1:1                          | C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> BaN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub><br>(562.8)                       | Ber. 42.68<br>Gef. 42.34 | 7.47<br>7.78 | 2.69<br>2.99 |
| 46  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 67        | 178–179<br>(Aceton)              | 2:1                          | C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> BaNa <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> · ½ H <sub>2</sub> O<br>(724.9) | Ber. 46.39<br>Gef. 46.35 | 3.75<br>3.86 | 7.73<br>8.04 |
|     | Ca(SCN) <sub>2</sub> | 59        | 199                              | 2:1                          | C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> CaNa <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> · ½ H <sub>2</sub> O<br>(627.4) | Ber. 53.57<br>Gef. 53.78 | 4.34<br>4.40 | 8.93<br>8.59 |
| 47  | KSCN                 | 78        | 230–232<br>(Methanol/Essigester) | 1:1                          | C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> KN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S<br>(444.5)                                     | Ber. 59.44<br>Gef. 59.17 | 3.86<br>3.71 | 6.30<br>6.27 |
|     | RbI                  | 89        | 248–251                          | 1:1                          | C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> INO <sub>4</sub> Rb<br>(559.7)                                                  | Ber. 45.05<br>Gef. 45.41 | 3.06<br>3.10 | 2.50<br>2.39 |
|     | BaI <sub>2</sub>     | 77        | 263<br>(Methanol/Essigester)     | 1:1                          | C <sub>42</sub> H <sub>34</sub> BaI <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub><br>(1085.9)                      | Ber. 46.45<br>Gef. 46.80 | 3.15<br>3.14 | 2.58<br>2.97 |
| 49  | KSCN                 | 73        | 115–119                          | 2:1                          | C <sub>45</sub> H <sub>36</sub> KNO <sub>8</sub> S<br>(816.9)                                                   | Ber. 66.15<br>Gef. 65.96 | 4.77<br>4.59 | 1.71<br>1.82 |
| 50  | LiCl                 | 79        | 162–165                          | 1:2                          | C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O<br>(448.2) | Ber. 50.91<br>Gef. 50.39 | 5.62<br>5.82 | 3.13<br>2.79 |
|     | RbI                  | 73        | 160<br>(Methanol/Essigester)     | 2:1                          | C <sub>38</sub> H <sub>42</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Rb · 1 H <sub>2</sub> O<br>(885.2)               | Ber. 51.56<br>Gef. 51.51 | 4.90<br>4.88 | 3.16<br>3.12 |
|     | BaI <sub>2</sub>     | 92        | 180–184                          | 2:1                          | C <sub>30</sub> H <sub>42</sub> BaI <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub><br>(1045.9)                      | Ber. 43.64<br>Gef. 43.34 | 4.05<br>4.10 | 2.68<br>2.49 |
| 52  | KSCN                 | 86        | 168–170<br>(Methanol/Essigester) | 1:1                          | C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> KNO <sub>6</sub> S<br>(455.6)                                                   | Ber. 55.36<br>Gef. 55.42 | 4.87<br>4.85 | 3.08<br>2.85 |
|     | RbI                  | 82        | 161–164                          | 1:1                          | C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> IO <sub>6</sub> Rb<br>(576.8)                                                   | Ber. 42.09<br>Gef. 41.95 | 3.89<br>4.02 | —<br>—       |
|     | BaI <sub>2</sub>     | 94        | 205–210                          | 1:1                          | C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> BaI <sub>2</sub> O <sub>6</sub><br>(749.5)                                      | Ber. 32.05<br>Gef. 32.13 | 2.96<br>3.35 | —<br>—       |

Tab. 2 (Fortsetzung)

| Nr. | Komplex mit | Ausb. [%] | Schmp. [°C]<br>(Solvens)         | Stöchiometrie<br>Ligand:Salz | Summenformel<br>(Molmasse)                                    | Analysen                 |              |   |
|-----|-------------|-----------|----------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------|---|
|     |             |           |                                  |                              |                                                               | C                        | H            | N |
| 53  | RbI         | 78        | 162–163<br>(Methanol/Essigester) | 1:1                          | C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> IO <sub>7</sub> Rb<br>(614,9) | Ber. 42,98<br>Gef. 43,03 | 4,26<br>4,20 | — |
| 61  | LiCl        | 75        | 240–243<br>(Methanol/Essigester) | 1:1                          | C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> ClLiO <sub>4</sub><br>(252,6) | Ber. 52,30<br>Gef. 52,22 | 5,56<br>5,52 | — |

a) Wenn kein Solvens angegeben ist, fielen die Komplexe unmittelbar analysenrein an.

b) Außerdem wurden folgende kristallisierte Komplexe noch unklarer Stöchiometrie erhalten:

1 · La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: Schmp. 138°C; 1 · Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 148–153°C; 1 · Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 121°C; 21 · Ba(SCN)<sub>2</sub>: 158°C; 23 · LiClO<sub>4</sub>: 92°C; 25 · LiClO<sub>4</sub>: 132°C; 35 · Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 325°C; 35 · AgCO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>: > 330°C<sup>a)</sup>; 39 · AgCO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>: 155–156°C; 41 · AgCO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>: 155°C; 43 · LiClO<sub>4</sub>: 133–135°C.

Keine oder lediglich ölige Komplexe wurden bei folgenden Ligand-/Metallsalzkombinationen erhalten:

2/Ba(SCN)<sub>2</sub>; 6/LiClO<sub>4</sub>; 7,8/Ba(SCN)<sub>2</sub>; 22,23,24,25/NH<sub>4</sub>SCN; 27,28,30,34,35,37,38,39/Ba(SCN)<sub>2</sub>; 35/LiClO<sub>4</sub>; 39/LiClO<sub>4</sub>; 39/NH<sub>4</sub>SCN; 41/Ba(SCN)<sub>2</sub>; 43/NH<sub>4</sub>SCN; 44/Ba(SCN)<sub>2</sub>; 49,50/Ba(SCN)<sub>2</sub>; 50/KSCN.

c) Schmilzt bei 180°C, verfestigt sich bei 230°C wieder, ohne bis 330°C erneut zu schmelzen.

d) Zersetzung ab 250°C.

e) Schmilzt bei 166°C, verfestigt sich bei 230°C wieder, ohne bis 330°C erneut zu schmelzen.

Tab. 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der synthetisierten Liganden und ausgewählter Komplexe (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{TMS}_{\text{int.}}$ ,  $\delta$ -Werte, ppm)

| Nr. | aromat. Protonen | Ligandtyp I                               |                                            |
|-----|------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|
|     |                  | $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ | $\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$ |
| 1   | 7.12–8.95 (m)    | 5.31 (s)                                  | 5.20 (s)                                   |
| 2   | 6.73–7.97 (m)    | 5.27 (s)                                  | 4.90 (s)                                   |
| 3   | 7.08–8.92 (m)    | 5.22 (s)                                  | 5.13 (s)                                   |
| 4   | 7.07–8.93 (m)    | 5.31 (s)                                  | 5.14 (s)                                   |

| Nr.                | aromat. Protonen | Ligandtyp II/III                           |                                      |                                                                                                     |
|--------------------|------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                    |                  | $\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$ | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ | andere Signale                                                                                      |
| 5                  | —                | 4.21 (s)                                   | —                                    | 3.64 (s) $[\text{OCH}_3]$                                                                           |
| 6                  | 7.13–7.59 (m)    | 4.62 (s)                                   | —                                    |                                                                                                     |
| 7                  | 6.90–7.33 (m)    | 4.58 (s)                                   |                                      | 2.18 (s) $[\text{CH}_3]$                                                                            |
| 8                  | 6.50–7.43 (m)    | 4.60 (s)                                   |                                      | 1.40 (s), 1.28 (s)<br>$[\text{tert-Bu}]$                                                            |
| 9                  | 7.47–8.28 (m)    | 4.93 (s)                                   |                                      |                                                                                                     |
| 10                 | 7.28–8.20 (m)    | 4.69 (s)                                   |                                      |                                                                                                     |
| 11                 | 7.55–9.07 (m)    | 4.90 (s)                                   |                                      |                                                                                                     |
| 12                 | 7.42–8.40 (m)    | 4.94 (s)                                   |                                      | 2.84 (s)<br>$[\text{Chinaldin-CH}_3]$                                                               |
| 13                 |                  | 4.22 (s)<br>4.30 (t)                       | 3.43–3.79 (m)                        | 3.35 (s) $[\text{OCH}_3]$                                                                           |
| 14                 |                  | 4.76 (s)<br>4.37 (s)                       |                                      | 1.22 (t) $[\text{CH}_2-\text{CH}_3]$<br>4.20 (q) $[\text{CH}_2-\text{CH}_3]$                        |
| 15 <sup>a,b)</sup> |                  | 4.27 (s)                                   |                                      |                                                                                                     |
| 16 <sup>a,c)</sup> |                  | 4.23 (s)                                   |                                      |                                                                                                     |
| 17 <sup>a,d)</sup> |                  | 4.13 (s)                                   |                                      |                                                                                                     |
| 18                 | 7.08–9.19 (m)    | 5.19 (s)                                   | 4.28 (mc)<br>3.88 (mc)               |                                                                                                     |
| 19                 | 7.09–8.96 (m)    | 5.09 (s)                                   | 4.31 (mc)<br>3.64 (mc)<br>3.48 (s)   |                                                                                                     |
| 20                 | 6.86–9.00 (m)    | 4.93 (s)                                   | 4.20 (t)<br>2.73 (t)                 | 3.56 (s)<br>$[\text{NCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5]$                                                   |
| 21                 | 6.82–7.72 (m)    | 4.30 (t)                                   | —                                    | 3.00 (t) $[\text{NCH}_2]$<br>3.79 (s), 3.82 (s)<br>$[\text{OCH}_3]$                                 |
| 22                 | 6.87–7.80 (m)    | —                                          | —                                    | 6.16 (s) $[\text{CH}_2\text{O}]$<br>3.78 (s) $[\text{CO}_2\text{CH}_3]$<br>2.48 (s) $[\text{CH}_3]$ |

| Nr.              | aromat. Protonen | Ligandtyp IV               |                                       |                |
|------------------|------------------|----------------------------|---------------------------------------|----------------|
|                  |                  | $\text{CO}_2-\text{CH}_2-$ | $\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ | andere Signale |
| 23 <sup>a)</sup> | 7.94–8.40 (m)    | 4.02 (s)                   | —                                     | —              |
| 24               | 8.24 (mc)        | 4.40 (q)                   | 1.36 (t)                              |                |
| 25               | 8.38 (mc)        | 5.09 (s)                   | —                                     |                |
| 26               | 7.97–8.44 (m)    | 4.70 (mc)                  | 3.89 (mc)                             |                |
| 27 <sup>a)</sup> | 8.13–8.53 (m)    | 5.07 (s)                   | —                                     |                |
| 28               | 8.42 (mc)        | 5.33 (s)                   |                                       |                |

Tab. 3 (Fortsetzung)

| Nr.              | aromat. Protonen               | Ligandtyp IV               |                                       | andere Signale                                                                                                                                  |
|------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                  |                                | $\text{CO}_2-\text{CH}_2-$ | $\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ |                                                                                                                                                 |
| 29 <sup>a)</sup> | 7.93–8.40 (m)                  | 4.58 (mc)                  | 3.73 (mc)                             | 3.41 (s) [ $\text{OCH}_3$ ]                                                                                                                     |
| 30 <sup>a)</sup> | 7.93–8.42 (m)                  | 4.60 (mc)                  | m für alle Signale von 3.53–4.00      |                                                                                                                                                 |
| 31 <sup>a)</sup> | 7.93–8.38 (m)                  | 4.58 (mc)                  | 3.91 (mc)                             | 3.72 (mc)<br>[ $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ]<br>3.55 (mc)<br>[ $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ]<br>3.36 (s) [ $\text{OCH}_3$ ] |
| 32               | 7.22–7.68 (m)<br>8.27–8.64 (m) | —                          | —                                     | —                                                                                                                                               |
| 33 <sup>a)</sup> | 7.23 (mc)<br>8.02–8.57 (m)     | —                          | —                                     | 2.27 (s) [ $\text{CH}_3$ ]                                                                                                                      |
| 34 <sup>a)</sup> | 7.02–7.48 (m)<br>8.02–8.60 (m) | —                          | —                                     | 1.40 (s), 1.33 (s)<br>[ <i>tert</i> -Bu]                                                                                                        |
| 35               | 6.06–8.67 (m)                  | —                          | —                                     | —                                                                                                                                               |
| 36               | 7.55–8.98 (m)                  | —                          | —                                     | —                                                                                                                                               |
| 37 <sup>a)</sup> | 6.89–7.38 (m)<br>8.02–8.58 (m) | —                          | —                                     | 3.81 (s) [ $\text{OCH}_3$ ]                                                                                                                     |
| 38 <sup>a)</sup> | 6.57–7.29 (m)<br>7.97–8.59 (m) | —                          | —                                     | 3.79 (s) [ $\text{OCH}_3$ ]                                                                                                                     |
| 39 <sup>a)</sup> | 7.38–8.82 (m)                  | —                          | —                                     | —                                                                                                                                               |
| 40 <sup>a)</sup> | 7.22–7.75 (m)<br>8.00–8.61 (m) | —                          | —                                     | 3.88 (s) [ $\text{OCH}_3$ ]                                                                                                                     |
| 41               | 7.23–7.93 (m)<br>8.27–8.82 (m) | —                          | —                                     | —                                                                                                                                               |
| 42 <sup>c)</sup> | 7.90–8.37 (m)                  | 4.50 (d)                   | —                                     | —                                                                                                                                               |
| 43               | 8.37 (mc)                      | 5.02 (s)                   | —                                     | 4.22 (q) [ $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ]<br>1.23 (t) [ $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ]                                                                |
| Nr.              | aromat. Protonen               | Ligandtyp V                |                                       | andere Signale                                                                                                                                  |
|                  |                                | $\text{CO}_2-\text{CH}_2-$ |                                       |                                                                                                                                                 |
| 44 <sup>a)</sup> | 7.12–7.85 (m)                  | 5.15 (s)                   | —                                     | 2.10 (s) [ $\text{CH}_3$ ]                                                                                                                      |
| 45               | 6.80–8.98 (m)                  | 5.21 (s)                   | —                                     | 3.89 (s) [ $\text{OCH}_3$ ]                                                                                                                     |
| 46               | 7.06–8.96 (m)                  | 5.04 (s)                   | —                                     | 4.20 (q) [ $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ]<br>1.22 (t) [ $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ]                                                                |
| Nr.              | aromat. Protonen               | Ligandtyp VI               |                                       | andere Signale                                                                                                                                  |
|                  |                                |                            |                                       |                                                                                                                                                 |
| 47 <sup>a)</sup> | 6.73–7.88 (m)                  | —                          | 6.32 (s)                              | [ $\text{CH}_2$ ]                                                                                                                               |
| 48 <sup>a)</sup> | 6.75–7.53 (m)                  | —                          | 5.17 (s)                              | [ $\text{CH}_2$ ]                                                                                                                               |
| 49 <sup>a)</sup> | 6.62–7.53 (m)                  | —                          | 5.37 (s)                              | [ $\text{CH}_2$ ]                                                                                                                               |
| 50 <sup>a)</sup> | 6.60–7.27 (m)                  | —                          | 4.18 (t)                              | [ $\text{OCH}_2$ ]<br>3.03 (t) [ $\text{NCH}_2$ ]<br>2.47 (s) [ $\text{NCH}_3$ ]                                                                |
| 51 <sup>a)</sup> | 6.63–7.23 (m)                  | —                          | 4.10 (mc)                             | [ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ]                                                                                                            |
| 52 <sup>a)</sup> | 6.70–7.73 (m)                  | —                          | 3.70 (s)                              | [ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ]<br>4.10 (s) [ $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_2$ ]                                               |
| 53 <sup>a)</sup> | 6.73–7.25 (m)                  | —                          | 3.70 (mc)                             | [ $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ]<br>4.10 (mc) [ $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ]    |

Tab. 3 (Fortsetzung)

| Nr. | Komplex mit                       | Komplexe         |               |                 |
|-----|-----------------------------------|------------------|---------------|-----------------|
|     |                                   | aromat. Protonen | $-CH_2-O-C=O$ | $O_2C-CH_2-O-$  |
| 1   | RbI                               | 7.12–8.91 (m)    | 5.31 (s)      | 5.19 (s)        |
|     | Ba(SCN) <sub>2</sub>              | 7.11–8.90 (m)    | 5.29 (s)      | 5.17 (s)        |
|     | SbCl <sub>3</sub>                 | 7.28–9.03 (m)    | 5.33 (s)      | 5.29 (s), +0.09 |
|     | ZnCl <sub>2</sub>                 | 7.13–8.93 (m)    | 5.30 (s)      | 5.19 (s)        |
|     | NaSCN                             | 7.11–8.92 (m)    | 5.31 (s)      | 5.19 (s)        |
|     | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 7.13–8.92 (m)    | 5.31 (s)      | 5.19 (s)        |
|     | LiClO <sub>4</sub>                | 7.13–8.92 (m)    | 5.30 (s)      | 5.19 (s)        |
|     | KSCN                              | 7.12–8.93 (m)    | 5.31 (s)      | 5.19 (s)        |
|     | Ca(SCN) <sub>2</sub>              | 7.14–8.96 (m)    | 5.31 (s)      | 5.19 (s)        |
|     | LiSCN                             | 7.12–8.93 (m)    | 5.30 (s)      | 5.19 (s)        |
|     | NH <sub>4</sub> SCN <sup>f)</sup> | 7.11–8.93 (m)    | 5.31 (s)      | 5.19 (s)        |
| 3   | Ba(SCN) <sub>2</sub>              | 7.08–8.93 (m)    | 5.21 (s)      | 5.11 (s)        |
| 4   | Ba(SCN) <sub>2</sub>              | 7.04–8.89 (m)    | 5.30 (s)      | 5.11 (s)        |

| Nr. | Komplex mit          | aromat. Protonen | Komplexe                        |                                    |                                                                                                             |
|-----|----------------------|------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|     |                      |                  | $O_2C-CH_2-O-$                  | $-CH_2-CH_2-O-$                    | andere Signale                                                                                              |
| 14  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | —                | 4.85 (s)<br>(+0.11)<br>4.35 (s) | —                                  | 4.15 (q) (–0.05)<br>[OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]<br>1.20 (t)<br>[OCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ] |
| 18  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 6.97–8.94 (m)    | 5.06 (s)<br>(–0.13)             | 4.27 (mc)<br>3.63 (mc)             | —                                                                                                           |
| 19  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 7.05–8.93 (m)    | 5.04 (s)<br>(–0.05)             | 4.28 (mc)<br>3.62 (mc)<br>3.49 (s) | —                                                                                                           |
| 20  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 7.02–8.95 (m)    | 5.00 (s)<br>(+0.07)             | 4.17 (t)<br>2.71 (t)               | 3.61 (s) (+0.05)<br>[N–CH <sub>2</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ]                                     |

| Nr. | Komplex mit          | aromat. Protonen       | Komplexe             |                      |                                                                                                                                                                                                                                    |
|-----|----------------------|------------------------|----------------------|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|     |                      |                        | $CO_2-CH_2-$         | $CO_2-CH_2-CH_2-$    | andere Signale                                                                                                                                                                                                                     |
| 23  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 8.27 (mc)              | 3.93 (s)<br>(–0.09)  | —                    | —                                                                                                                                                                                                                                  |
| 26  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 8.20 (mc)              | 4.48 (mc)<br>(–0.22) | 4.01 (mc)<br>(+0.12) | —                                                                                                                                                                                                                                  |
| 29  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 8.19 (mc)              | 4.49 (mc)<br>(–0.22) | 4.12 (mc)<br>(+0.39) | 3.33 (s) (–0.08)<br>[OCH <sub>3</sub> ]                                                                                                                                                                                            |
| 31  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 8.27 (mc)              | 4.47 (mc)<br>(–0.11) | 3.76 (mc)<br>(–0.15) | 3.62 (mc) (–0.10)<br>[OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ]<br>3.43 (mc) (–0.12)<br>[OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ]<br>3.31 (s) (–0.05)<br>[OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ] |
| 32  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 7.44 (mc)<br>8.47 (mc) | —                    | —                    | —                                                                                                                                                                                                                                  |
| 43  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 8.34 (mc)              | 4.99 (s)             | —                    | 4.18 (q) [OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]<br>1.21 (t) [OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]                                                                                                                                       |

| Nr. | Komplex mit          | aromat. Protonen | Komplexe            |                                                                                              |
|-----|----------------------|------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
|     |                      |                  | $O_2C-CH_2-$        | andere Signale                                                                               |
| 45  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 6.80–8.91 (m)    | 4.63 (s)<br>(–0.58) | 3.75 (s) [OCH <sub>3</sub> ]<br>(–0.14)                                                      |
| 46  | Ca(SCN) <sub>2</sub> | 7.09–8.97 (m)    | 5.04 (s)            | 4.22 (q) [OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]<br>1.22 (t) [OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ] |
|     | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 7.09–8.98 (m)    | 5.04 (s)            | 4.22 (q) [OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]<br>1.22 (t) [OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ] |

## Fußnoten zu Tab. 3:

a) In CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int.</sub>b) Bei 2.05 4 s (24H) [OAc]; 3.87–5.57 m (12H) [C-2, -3, -4, -5, -6]; 6.30 d [1 β-H], *J* = 3.0 Hz

c) Bei 2.05 4 s (24H) [OAc]; 3.68–5.53 m (12H) [C-2, -3, -4, -5, -6]; 5.83 s [1 α-H]

d) Bei 2.05 4 s (24H) [OAc]; 3.70–5.38 m (12H) [C-2, -3, -4, -5, -6]; 5.70 d [1 α-H], *J* = 7.5 Hze) Bei 2.08 4 s (24H) [OAc]; 4.13–5.20 m (12H) [C-2, -3, -4, -5, -6]; 5.80 d [1 α-H], *J* = 7.5 Hzf) Bei 7.12 verbr. s [NH<sub>4</sub>].

Tab. 4. IR-Daten ausgewählter synthetisierter Liganden und ausgewählter Komplexe (in KBr)

| Nr.              | C=O                                          | C–O–                                           | andere Signale                   |
|------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------|
| 1                | 1740 (sh, ss) <sup>a)</sup><br>1763 (sh, ss) | 1118 (sh, ss)                                  | —                                |
| 3 <sup>b)</sup>  | 1750 (br, ss)                                | 1120 (sh, ss)<br>1242 (sh, ss)                 | —                                |
| 4                | 1740 (sh, ss)                                | 1118 (sh, ss)                                  | —                                |
| 5                | 1740 (sh, ss)                                | 1138 (sh, ss)<br>1212 (sh, ss)                 | —                                |
| 6                | 1770 (sh, ss)                                | 1130 (sh, ss)<br>1218 (sh, s)                  | —                                |
| 9                | 1778 (sh, ss)                                | 1100 (br, ss)<br>1260 (sh, s)                  | 1345 (sh, ss) [NO <sub>2</sub> ] |
| 10               | 1763 (sh, ss)                                | 1122 (br, ss)                                  | —                                |
| 12               | 1750 (br, ss)                                | 1110 (sh, ss)<br>1238 (sh, ss)                 | 2925 (sh, m) [CH <sub>3</sub> ]  |
| 15               | 1730 (br, ss)                                | 1123 (sh, m)                                   | —                                |
| 16               | 1740 (br, ss)                                | 1138 (sh, m)                                   | —                                |
| 17               | 1740 (br, ss)                                | 1132 (sh, s)                                   | —                                |
| 18 <sup>b)</sup> | 1755 (br, ss)                                | 1115 (sh, ss)                                  | —                                |
| 19 <sup>b)</sup> | 1725 (sh, ss)<br>1755 (sh, ss)               | 1110 (br, ss)                                  | —                                |
| 20 <sup>b)</sup> | 1700 (sh, ss)                                | —                                              | —                                |
| 21               | 1770 (Schulter)                              | 1080 (sh, ss)<br>1250 (br, ss)                 | —                                |
| 22 <sup>b)</sup> | 1722 (sh, ss)                                | 1080 (sh, s)<br>1250 (br, ss)                  | —                                |
| 23 <sup>b)</sup> | 1720 (sh, ss)                                | 1138 (sh, ss)<br>1250 (sh, ss)                 | —                                |
| 24               | 1730 (br, ss)                                | 1105 (sh, w)                                   | —                                |
| 25               | 1735 (sh, ss)                                | 1105 (sh, w)<br>1280 (sh, m)                   | —                                |
| 26 <sup>b)</sup> | 1722 (sh, ss)                                | 1086 (sh, s)<br>1144 (sh, ss)<br>1240 (br, ss) | —                                |
| 27               | 1742 (sh, ss)                                | —                                              | —                                |
| 28               | 1746 (sh, ss)                                | 1090 (sh, w)<br>1225 (sh, ss)                  | —                                |
| 29 <sup>b)</sup> | 1722 (sh, ss)                                | 1122 (sh, m)<br>1240 (br, s)                   | —                                |
| 30 <sup>b)</sup> | 1720 (sh, ss)                                | 1128 (sh, ss)<br>1230 (br, ss)                 | —                                |
| 31 <sup>b)</sup> | 1720 (sh, ss)                                | 1100 (sh, ss)<br>1130 (sh, s)<br>1230 (br, ss) | —                                |

Tab. 4 (Fortsetzung)

| Nr.              | C=O                            | C—O—                                          | andere Signale                                   |
|------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 32 <sup>b)</sup> | 1732 (sh, ss)                  | —                                             | —                                                |
| 35               | 1730 (br, m)                   | 1140 (sh, s)<br>1240 (sh, s)                  | 3450 (br, w) [H <sub>2</sub> O]                  |
| 36               | 1750 (sh, ss)                  | 1215 (sh, ss)                                 | 3500 (br, w) [H <sub>2</sub> O]                  |
| 37               | 1732 (sh, ss)<br>1760 (sh, s)  | 1110 (sh, ss)<br>1258 (sh, ss)                | 2840 (br, m) [OCH <sub>3</sub> ]                 |
| 38 <sup>b)</sup> | 1735 (sh, m)<br>1762 (sh, m)   | 1112 (sh, ss)<br>1260 (sh, ss)                | 2846 (sh, s) [OCH <sub>3</sub> ]                 |
| 39 <sup>b)</sup> | 1745 (sh, m)                   | 1258 (sh, ss)                                 | 1345 (sh, s) [NO <sub>2</sub> ]                  |
| 40 <sup>b)</sup> | 1718 (br, ss)                  | 1080 (sh, ss)<br>1130 (sh, s)<br>1260 (br, s) | —                                                |
| 41               | 1750 (sh, ss)                  | 1135 (sh, s)<br>1230 (sh, ss)                 | —                                                |
| 42               | 1740 (sh, ss)                  | —                                             | —                                                |
| 43               | 1722 (sh, ss)<br>1748 (sh, ss) | 1090 (sh, s)<br>1128 (sh, ss)                 | —                                                |
| 45               | 1768 (br, m)                   | 1121 (sh, ss)<br>1243 (sh, ss)                | —                                                |
| 46               | 1740 (sh, s)                   | 1119 (sh, ss)                                 | —                                                |
| 47               | 1615 (sh, w)                   | 1262 (sh, ss)                                 | 1180 (sh, ss)<br>1565 (mehrere Banden, ss) [C=C] |
| 48               | 1618 (sh, w)                   | 1275 (sh, s)                                  | 1183 (sh, ss)<br>1555 (mehrere Banden, ss) [C=C] |

## Komplexe

| Nr. | Komplex mit                       | Ligand                       |               |        | Salzanteil                                        |                  |
|-----|-----------------------------------|------------------------------|---------------|--------|---------------------------------------------------|------------------|
|     |                                   | C=O                          | C—O—          | andere | SCN <sup>⊖</sup>                                  | H <sub>2</sub> O |
| 1   | LiSCN                             | 1730 (sh, ss)                | 1118 (sh, ss) | —      | 2060 (sh, ss)                                     | 3400 (br, ss)    |
|     | LiClO <sub>4</sub>                | 1725 (sh, ss)                | 1122 (sh, ss) | —      | 1080 (br, ss)<br>[ClO <sub>4</sub> <sup>⊖</sup> ] | 3400 (br, m)     |
|     | NaSCN                             | 1731 (sh, ss)                | 1111 (sh, ss) | —      | 2045 (sh, ss)                                     | —                |
|     | KSCN                              | 1740 (sh, ss)                | 1117 (sh, ss) | —      | 2050 (sh, ss)<br>2062 (sh, ss)                    | 3400 (br, m)     |
|     | RbI                               | 1747 (sh, ss)                | 1111 (sh, ss) | —      | —                                                 | 3430 (br, w)     |
|     | NH <sub>4</sub> SCN               | 1740 (sh, s)<br>1755 (sh, s) | 1115 (sh, ss) | —      | 2038 (sh, ss)                                     | —                |
|     | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 1735 (sh, s)                 | 1118 (sh, ss) | —      | 1370 (br, ss)<br>[NO <sub>3</sub> <sup>⊖</sup> ]  | 3400 (br, ss)    |
|     | Ca(SCN) <sub>2</sub>              | 1720 (sh, ss)                | 1118 (sh, ss) | —      | 2060 (sh, ss)                                     | 3400 (br, s)     |
|     | Ba(SCN) <sub>2</sub>              | 1728 (sh, ss)                | 1110 (sh, ss) | —      | 2025 (sh, ss)                                     | 3400 (br, s)     |
|     | SbCl <sub>3</sub>                 | 1735 (sh, s)                 | 1120 (sh, ss) | —      | —                                                 | 3450 (w, w)      |
|     | ZnCl <sub>2</sub>                 | 1740 (sh, ss)                | 1115 (sh, ss) | —      | —                                                 | 3450 (br, s)     |
|     | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 1750 (sh, ss)                | 1118 (sh, ss) | —      | 1375 (sh, s)<br>[NO <sub>3</sub> <sup>⊖</sup> ]   | 3400 (br, m)     |

Tab. 4 (Fortsetzung)

| Nr. | Komplex mit          | Komplexe                              |                                                 |                                      | Salzanteil                     |                  |
|-----|----------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|------------------|
|     |                      | Ligand                                |                                                 |                                      | SCN <sup>⊖</sup>               | H <sub>2</sub> O |
|     |                      | C=O                                   | C–O–                                            | andere                               |                                |                  |
| 3   | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 1722 (sh, ss)                         | 1110 (sh, ss)                                   | –                                    | 2030 (br, ss)                  | 3400 (br, m)     |
| 4   | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 1735 (sh, ss)                         | 1111 (sh, ss)                                   | –                                    | 2030 (sh, ss)                  | 3480 (br, s)     |
| 5   | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 1730 (sh, ss)                         | 1140 (sh, ss)<br>1240 (sh, ss)                  | –                                    | 2052 (sh, ss)                  | –                |
| 6   | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 1735 (sh, ss)<br>1750 (Schul-<br>ter) | 1135 (sh, ss)<br>1270 (sh, s)                   | –                                    | 2035 (sh, ss)                  | –                |
| 14  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 1735 (sh, ss)<br>1751 (sh, ss)        | –                                               | –                                    | 2028 (sh, ss)                  | –                |
| 18  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 1720 (sh, ss)                         | 1108 (sh, ss)<br>1240 (sh, s)                   | –                                    | 2022 (sh, ss)                  | –                |
| 19  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 1740 (sh, s)                          | 1101 (sh, ss)<br>1240 (sh, ss)<br>1270 (sh, s)  | –                                    | 2060 (sh, ss)                  | –                |
| 20  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 1721 (sh, ss)                         | 1110 (sh, ss)                                   | –                                    | 2035 (br, ss)                  | 3400 (br, s)     |
| 23  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 1720 (sh, s)                          | –                                               | –                                    | 2062 (sh, ss)                  | 3390 (br, s)     |
| 24  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 1720 (sh, ss)                         | –                                               | –                                    | 2020 (sh, ss)                  | 3430 (br, w)     |
| 25  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 1650 (br, m)<br>1732 (sh, ss)         | –                                               | –                                    | 2048 (sh, ss)                  | 3400 (br, s)     |
| 26  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 1717 (sh, ss)                         | –                                               | –                                    | 2040 (sh, ss)                  | 3370 (br, s)     |
| 29  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 1700 (sh, ss)<br>1740 (sh, s)         | 1021 (sh, ss)<br>1090 (sh, ss)<br>1248 (sh, ss) | –                                    | 2030 (sh, ss)<br>2040 (sh, ss) | –                |
| 32  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 1720 (sh, ss)                         | 1235 (sh, ss)                                   | –                                    | 2040 (sh, ss)                  | 3330 (sh, m)     |
| 43  | Ba(SCN) <sub>2</sub> | 1740 (sh, ss)                         | 1100 (sh, s)<br>1230 (sh, m)                    | –                                    | 2055 (sh, ss)                  | –                |
| 46  | Ca(SCN) <sub>2</sub> | 1710 (sh, ss)                         | 1111 (sh, ss)<br>1240 (sh, ss)                  | –                                    | 2048 (sh, ss)                  | 3400 (br, w)     |
| 47  | KSCN                 | 1620 (w)                              | –                                               | –                                    | 2054 (sh, ss)                  | –                |
| 50  | RbI                  | 1615 (sh, w)                          | –                                               | 2780 (br, w)<br>[N–CH <sub>3</sub> ] | –                              | 3400 (br, m)     |
|     | BaI <sub>2</sub>     | 1612 (sh, m)                          | –                                               | 2800 (br, w)<br>[N–CH <sub>3</sub> ] | –                              | –                |
| 52  | RbI                  | 1612 (sh, m)                          | –                                               | –                                    | –                              | –                |
| 53  | RbI                  | 1622 (sh, m)                          | 1095 (sh, s)<br>1122 (sh, s)<br>1260 (sh, s)    | –                                    | –                              | –                |
| 61  | LiCl                 | 1609 (sh, s)                          | 1114 (sh, s)<br>1265 (sh, ss)                   | 3400 (br, s)<br>[OH]                 | –                              | –                |

<sup>a)</sup> ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = scharf, br = breit.

<sup>b)</sup> in CHCl<sub>3</sub>.



## Literatur

- <sup>1)</sup> XXXIX. Mitteil.: H. Sieger und F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2709.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> G. Maass, B. Tümmler, W. Wehner, E. Weber und F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4683 (1977). — <sup>2b)</sup> W. Saenger, H. Brand, F. Vögtle und E. Weber, in B. Pullman und N. Goldblum (Herausg.), *Metal-Ligand Interactions in Organic Chemistry and Biochemistry*, S. 363, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, Holland 1977; dort Literaturhinweise. — <sup>2c)</sup> B. Tümmler, G. Maass, F. Vögtle, H. Sieger, U. Heimann und E. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979), im Druck.
- <sup>3)</sup> Vgl. auch <sup>2a)</sup> sowie <sup>3a)</sup> Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov und A. M. Shkrob, *Membrane-Active Complexones*, B. A. Library, Vol. 12, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, Netherlands 1974. <sup>3b)</sup> W. Burgermeister und R. Winkler-Oswatitsch, *Top. Curr. Chem.* **69**, 91 (1977). — <sup>3c)</sup> N. N. L. Kirsch und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **59**, 357 (1976). — <sup>3d)</sup> E. Buhleier, W. Wehner und F. Vögtle, *Chem. Ber.* **112**, 546 (1979). — <sup>3e)</sup> E. Buhleier, W. Wehner und F. Vögtle, ebenda **112**, 559 (1979).
- <sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> M. R. Truter, *Struct. Bonding (Berlin)* **16**, 71 (1973). — <sup>4b)</sup> Vielgliedrige Diester vgl. F. Vögtle und P. Neumann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 115. — <sup>4c)</sup> Cyclische Kronenetherester: K. Frensch und F. Vögtle, ebenda **1976**, 2573; dort weitere Literaturhinweise, siehe auch Lit. <sup>6)</sup>.
- <sup>5)</sup> F. Vögtle und E. Weber, *Kontakte (Merck)* **1/77**, 11; **2/77**, 16; **3/77**, 16 (1977); **2/78**, 16; **3/78**, 32 (1978); **1/79**, im Druck.
- <sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> R. M. Izatt und J. J. Christensen, *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds*, Academic Press, New York-San Francisco-London 1978. — <sup>6b)</sup> J. S. Bradshaw, L. D. Hansen, S. F. Nielsen, M. D. Thompson, A. R. Reeder, R. M. Izatt und J. J. Christensen, *Chem. Commun.* **1975**, 874. — <sup>6c)</sup> O. Pieper und R. M. Kellog, ebenda **1978**, 383. — <sup>6d)</sup> P. E. Fore, J. S. Bradshaw und S. F. Nielsen, *J. Heterocycl. Chem.* **15**, 269 (1978), und dort zitierte Literatur.
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> E. Weber und F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2415. — <sup>7b)</sup> H. Sieger und F. Vögtle, *Angew. Chem.* **89**, 410 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 396 (1977); vgl. hierzu H. Sieger und F. Vögtle, *Angew. Chem.* **90**, 212 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 198 (1978). — <sup>7c)</sup> siehe Lit. <sup>1)</sup> sowie U. Heimann und F. Vögtle, *Angew. Chem.* **90**, 211 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 197 (1978); H. Sieger, W. M. Müller und F. Vögtle, *J. Chem. Res.* **1978**, (s) 398; (M) 4848. — <sup>7d)</sup> F. Vögtle, W. M. Müller, W. Wehner und E. Buhleier, *Angew. Chem.* **89**, 564 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 548 (1977). — <sup>7e)</sup> F. Vögtle, W. M. Müller, E. Buhleier und W. Wehner, *Chem. Ber.* **112**, 899 (1979).
- <sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> F. Turneau, *Monatsh. Chem.* **29**, 848 (1908). — <sup>8b)</sup> H. Meyer, ebenda **24**, 205 (1904). — <sup>8c)</sup> H. Meyer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **44**, 326 (1925). — <sup>8d)</sup> R. Anschütz und F. Biernaux, *Liebigs Ann. Chem.* **273**, 64 (1893).
- <sup>9)</sup> P. Pfeiffer, *Molekülverbindungen*, F. Enke Verlag, Stuttgart 1922.
- <sup>10)</sup> J. Liebig, *Liebigs Ann. Chem.* **5**, 36 (1833).
- <sup>11)</sup> B. Menshutkin, *Isvestija d. Petersburger polytechn. Inst.* **5**, 355 (1906) [*Chem. Zentralbl.* **1906 II**, 1715].
- <sup>12)</sup> E. E. Blaise, *C. R. Acad. Sci.* **139**, 1211 (1904) [*Chem. Zentralbl.* **1905 I**, 346].
- <sup>13)</sup> T. Nozoe, Sh. Seto, T. Ikemi und T. Arai, *Proc. Jpn. Acad.* **27**, 102 (1951) [*Chem. Abstr.* **46**, 4521 (1952)].
- <sup>14)</sup> E. E. Snell, *Ann. Rev. Biochem.* **45**, 501 (1976).
- <sup>15)</sup> J. Ryba und P. Petranek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **39**, 2033 (1974).
- <sup>16)</sup> <sup>16a)</sup> W. Raßhofer, G. Oepen, W. M. Müller und F. Vögtle, *Chem. Ber.* **111**, 1108 (1978). — <sup>16b)</sup> W. Raßhofer, G. Oepen und F. Vögtle, *Chem. Ber.* **111**, 419 (1978).
- <sup>17)</sup> Vgl. H. P. Kaufmann, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **267**, 192 (1929).
- <sup>18)</sup> <sup>18a)</sup> G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1798 (1947). — <sup>18b)</sup> D. Schwarzenbach, ebenda **33**, 947 (1959). — <sup>18c)</sup> J.-M. Lehn und J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6700 (1975).