

Stereologe Kronenether: π -Donorbeteiligung bei der Komplexierung von Kationen?

Reinhard Leppkes und Fritz Vögtle*

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

Eingegangen am 14. April 1982

Im Rahmen des „Stereologie-Konzepts“ wurden die neuartigen Kronenether **8**, **9** und zum Vergleich **11** synthetisiert und deren Komplexkonstanten gegenüber Ag^+ -Ionen ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelt. Die Befunde machen eine π -Donorbeteiligung aromatischer Kerne bei der Komplexierung bestimmter Kationen wahrscheinlich.

Stereologous Crown Ethers:

π -Donor Participation in the Complexation of Cations?

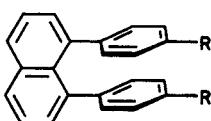
In the framework of the “stereology concept” the new crown ethers **8**, **9**, and for comparison **11** have been synthesized and their stability constants with Ag^+ ions determined by ^1H NMR spectroscopy. The results may be interpreted as evidence for a π -participation of aromatic nuclei of the ligands in the complexation of certain cations.

Die „harten“ Ether-Sauerstoffatome entfalten in makrocyclischen Liganden gegenüber den „weichen“ Ag^+ -Ionen nur schwache Donoraktivität. Die Komplexkonstanten sind, verglichen mit denen gegenüber Alkalimetall-Ionen, klein¹⁾. Ag^+ -Ionen zeigen hingegen die Tendenz, mit den weicheren π -Wolken von Mehrfachbindungssystemen zu koordinieren²⁾. Die Kombination von π -Donor- und Ethersauerstoff-Zentren im Ring verspricht daher bessere Komplexierung von Ag^+ -Ionen durch Kronenether. Das 1,8-Diarylnaphthalin-Gerüst bot sich in diesem Sinne als makrocyclische π -Ligandtopologie an. In den stereologen³⁾ Kronenethern **8** und **9** haben wir diese Überlegungen nun verwirklicht.

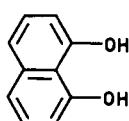
Eine mögliche π -Beteiligung bei der Kronenether-Komplexierung von Alkalimetall- und Ammonium-Ionen wurde für einige wenige Beispiele postuliert⁴⁾.

1. Synthesen

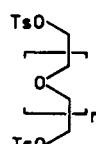
Zur Synthese von **8** und **9** wurde das Diphenol **2** aus 1,8-Diodonaphthalin durch Kupplung mit 4-(Methoxyphenyl)magnesiumiodid unter Nickel(II)-Katalyse⁵⁾ zu **1** und anschließender Etherspaltung mit Bortribromid⁶⁾ erhalten. Die Umsetzung mit den Di-tosylaten **5** und **6** in THF mit *tert*-Butylat als Base lieferte **8** und **9**. **10**⁷⁾ und **11** wurden aus 1,8-Dihydroxynaphthalin (**4**) als Vergleichssubstanzen hergestellt.

1 : R = OCH₃

2 : R = OH

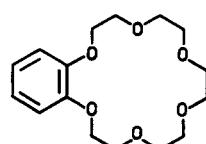
3 : R = CH₃

4

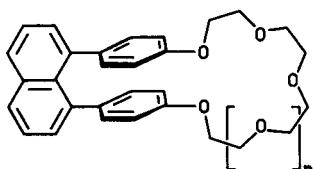


5 : n = 3

6 : n = 4

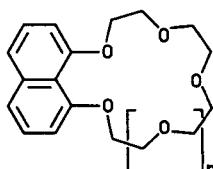


7



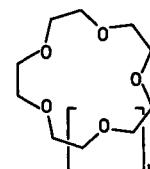
8 : n = 1

9 : n = 2



10 : n = 1

11 : n = 2



12 : n = 1

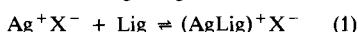
13 : n = 2

2. Komplexierungsverhalten gegenüber Ag⁺-Ionen

Die Assoziationskonstanten von 1, 3 und 7–13 gegen Ag⁺-Ionen in CDCl₃ wurden ¹H-NMR-spektroskopisch in Anlehnung an die von Cram⁸⁾ und Reinhoudt⁹⁾ beschriebene Methodik bestimmt.

Mit Agfod (fod: 6,6,7,7,8,8,8-Heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandion) wurde ein in Trichlormethan wenig lösliches Silbersalz verwendet, dessen Anion Wasserstoffatome enthält. Über die Signalintensitäten wird die Ermittlung der relativen Ag⁺-Konzentrationen möglich. Das Ausmaß der Löslichkeitssteigerung in Anwesenheit von Komplexliganden kann als Maß für die Assoziations-/Komplexstabilität gelten¹⁰⁾, deren Berechnung aus der relativen Ag⁺-Konzentration nach Gl. (3) erfolgt.

Assoziationsgleichgewicht:



Assoziationskonstante:

$$K = \frac{[(\text{AgLig})^+]}{[\text{Ag}^+][\text{Lig}]} \quad (2)$$

$$K = \frac{v}{1-v} \cdot \frac{1}{A} \quad (3)$$

K: Assoziationskonstante [mol⁻¹]

v: Konzentration von ligand-gebundenem Ag⁺/Ligandkonzentration

A: Löslichkeit von Agfod in CDCl₃ bei 25 °C: 0.014 mol/l

Die erhaltenen Werte für K sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die für [15]Krone-5 (**12**) und [18]Krone-6 (**13**) gefundenen Werte spiegeln ihre bekannte geringe Komplexstabilität gegen Silber-Ionen wider, deren Grund in der schwachen Donorwirkung der harten Ether-Sauerstoffatome gegenüber den weichen Ag⁺-Ionen zu suchen ist. Der 16-gliedrige *peri*-Naphthalin-Makrocyclus **10** bindet Ag⁺-Ionen geringfügig stärker als **12**. Der 19-gliedrige Hexaether **11** hebt sich hingegen bei gleicher Sauerstoffanzahl und um ein Kohlenstoffatom vergrößertem Ring deutlich von [18]Krone-6 (**13**) ab.

Tab. 1. Assoziationskonstanten von **1**, **3** und **7–13** mit Agfod in CDCl_3 bei 25 °C

Ligand	$K [\text{mol}^{-1}\text{l}]^{\text{a)}$	Ligand	$K [\text{mol}^{-1}\text{l}]^{\text{a)}$
1	10	10	23
3	14	11	70
7	20	12	9
8	29	13	16
9	410		

^{a)} Genauigkeit ca. $\pm 10\%$.

Wie Modellbetrachtungen zeigen, wäre das Molekül als Folge der *peri*-Anheftung bei planarer Konformation des Kronenetherringes in der Ebene des Naphthalinkerns einer verglichen mit **10** gesteigerten sterischen Spannung ausgesetzt. Dieser könnte **11** durch eine Faltung ausweichen, bei der eine Tasche aus der π -Elektronenwolke des Naphthalins einerseits und dem Kronenetherring andererseits entstünde. Eine derartige Konformation würde günstige Voraussetzungen für die Bindung von Ag^+ -Ionen schaffen.

Ein Indiz für diese Hypothese ist die Steigerung der Agfod-Löslichkeit in Gegenwart von **11**. Benzo[18]krone-6 (**7**) könnte theoretisch eine ähnliche Tasche wie **11** bilden, unterliegt aber durch die *ortho*-Anheftung des Kronenetherrings nicht den gleichen sterischen Spannungen bei der Einebnung wie das 1,8-Naphthalin-Analoge **11**, und sein π -System ist ein weniger effektiver Donor. Die Komplexkonstante von **7** liegt folgerichtig im Bereich der einfachen Kronen ohne π -Beteiligung.

Der 1,8-Diarylnaphthalin-Ligand **8** liegt in vergleichbarer Größenordnung wie **10**, während bei dem ringweiteren **9**, das wir als Stereolog von **11** klassifizieren, in der Komplexstabilität ein deutlicher Sprung nach oben zu verzeichnen ist. Als Grund hierfür kann in erster Näherung ebenfalls eine Kombination von π - und herkömmlicher Ion-Dipol-Wechselwirkung angesehen werden. Geeignete Ringgröße und Sauerstoffzahl sowie die Möglichkeit, die π -Wolken der Phenylene zur Koordination bereitzustellen, machen **9** zum weitaus besten Ag^+ -Liganden der untersuchten Reihe.

Daß die Steigerung der Agfod-Löslichkeit nicht ausschließlich der π -Elektronendichte des 1,8-Diarylnaphthalin-Gerütes zuzuschreiben ist, zeigen die Ergebnisse der Messungen mit **1** und **3**, welche wie **12** und **13** nur wenig Agfod zusätzlich lösen. Eine etwaige Additivität der Bindungsanteile ließ sich ebensowenig nachweisen, wie es nicht möglich war, die Koordinationsstellen exakt zu lokalisieren.

Ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **8–11** mit den Spektren, die unter Zusatz von Alkalithiocyanaten in CDCl_3 aufgenommen wurden, liefert qualitativ Hinweise auf die Kationkomplexbildung. Konformativ und elektronische Änderungen bei der Komplexierung üben deutlichen Einfluß auf die Lage und Form der Signale aus.

Das Vorhaben, die Komplexkonstanten der Kronenetherliganden **8** und **9** gegenüber Alkalimetall-Ionen unter Verwendung ionenselektiver Elektroden zu messen, scheiterte an ihrer Schwerlöslichkeit in Methanol.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn *F. Luppertz* für experimentelle Mithilfe.

Experimenteller Teil

1,8-Bis(4-methoxyphenyl)naphthalin (1): 26.0 mmol frisch hergestelltes 4-(Methoxyphenyl)-magnesiumiodid in 20 ml Diethylether/Benzol (17:3) werden unter N₂ bei -15 bis -20°C langsam (ca. 2 h) zu einer Lösung von 1.14 g (3.0 mmol) 1,8-Diiodnaphthalin und 5.0 mg (0.02 mmol) Nickel(II)-acetylacetonat in 25 ml Diethylether/Benzol (1:1) getropft. Man lässt 2 h bei -15°C nachröhren und anschließend langsam auf Raumtemp. erwärmen. Nach Hydrolyse mit gesättigter NH₄Cl-Lösung und mehrfacher Extraktion mit Ether wird mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingeengt. Der gelbbraune Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether (40-60°C)/Ether (95:5) aufgetrennt. Nach Filtrieren an basischem Al₂O₃ (Woelm, Akt.-St. I) mit Petrolether (40-60°C) werden 0.35 g (34%) **1** als farblose Kristalle erhalten. Daten siehe Tab. 2.

4,4'-(1,8-Naphthylen)diphenol (2): 0.20 g (0.59 mmol) **1** in 20 ml wasserfreiem Benzol werden mit 0.1 ml (1.0 mmol) Bortribromid ca. 30 min bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird unter Eiskühlung hydrolysiert. Die organische Phase wird mit verd. Natronlauge mehrmals extrahiert. Aus der wäßrigen Phase wird **2** mit verd. Salzsäure ausgefällt, abgesaugt und nach Waschen mit Wasser bei 100°C über P₄O₁₀ i. Vak. getrocknet. Ausb. 165 mg (90%), Daten siehe Tab. 2.

Tab. 2. Bezeichnungen, Ausbeuten und Daten der synthetisierten Verbindungen

Nr.	Bezeichnung	Ausb. [%]	Schmp. [°C] (Solvens)	Summenformel (Molmasse)	Analyse bzw. hochauflöstes MS		
					C	H	N
1	1,8-Bis(4-methoxyphenyl)naphthalin	34	146-147 (Methanol)	C ₂₄ H ₂₀ O ₂ (340.1)	Ber.	84.67	5.93
					Gef.	84.66	5.95
2	4,4'-(1,8-Naphthylen)diphenol	90	253-254 (Ethanol/ Wasser)	C ₂₂ H ₁₆ O ₂ (312.1)	Ber.	84.58	5.17
					Gef.	84.04	5.27
					Ber.	312.1260	
					Gef.	312.1155	
8	24<O ₅ -24-[(4',4'')- 1,8-Diphenyl- naphthalino]coro- nand-5> ¹¹⁾	20	161-163 (Ethanol)	C ₃₀ H ₃₀ O ₅ (470.6)	Ber.	76.57	6.43
					Gef.	76.47	6.45
9	27<O ₆ -25-[(4',4'')- 1,8-Diphenyl- naphthalino]coro- nand-6> ¹¹⁾	15	123-124 (Ethanol)	C ₃₂ H ₃₄ O ₆ (515.6)	Ber.	74.69	6.66
					Gef.	74.62	6.74
11	19<O ₆ -25,(1,8)Naph- thalino-coron- and-6> ¹¹⁾	7	38-39 (n-Heptan)	C ₂₀ H ₂₆ O ₆ (362.4)	Ber.	66.28	7.23
					Gef.	66.15	7.36
					Ber.	362.1729	
					Gef.	362.1755	
8 · KSCN-Komplex		-	228-231	C ₃₁ H ₃₀ KNO ₅ S (568.7)	Ber.	65.68	5.33
					Gef.	65.12	5.29
						2.47	

Allgemeines Verfahren zur Darstellung von **8,9 und **11**:** Die Lösungen von 3.2 mmol Diphenol **2** bzw. **4** und 3.2 mmol Ditosylat **5** bzw. **6** in jeweils 170 ml absol. THF werden innerhalb von ca. 9 h getrennt aus zwei Präzisionstropftrichtern synchron in eine siedende, kräftig gerührte Mischung von 0.76 g (6.8 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 350 ml absol. THF getropft. Nach weiteren 10 h Röhren wird filtriert, i. Vak. eingeengt, das verbleibende braune Öl in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen. Der nach Trocknen

(Na_2SO_4) und Einengen i. Vak. erhaltene Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel mit Essigester als Eluens aufgetrennt. Bezeichnungen und Daten siehe Tab. 2.

Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ zur Bestimmung der Komplexkonstanten wurden an einem Bruker WH-90-Gerät mit CDCl_3 als Lösungsmittel und TMS als internem Standard aufgenommen. Die Ligandproben (vgl. Tab. 1) waren mit Agfod gesättigt.

- 1) *F. Vögtle und E. Weber* in *S. Patai, The Chemistry of Functional Groups, Suppl. E, Kap. 2*, Wiley, New York 1980.
- 2) Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd. **61**, B₅, S. 90 – 119, Springer-Verlag, Heidelberg 1975, und dort zitierte Literatur.
- 3) 3a) *R. Leppkes und F. Vögtle*, Angew. Chem. **93**, 404 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 396 (1981). – 3b) *R. Leppkes, F. Vögtle und F. Luppertz*, Chem. Ber. **115**, 926 (1982).
- 4) 4a) *K. Frensch und F. Vögtle*, Tetrahedron Lett. **1977**, 2573. – 4b) *H. F. Beckford, R. M. King und J. F. Stoddart*, Tetrahedron Lett. **1978**, 171. – 4c) *N. Kawashima, T. Kawashima, T. Otsubo und L. R. Sousa*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1943 (1978).
- 5) *R. Wingen und F. Vögtle*, Tetrahedron Lett. **1978**, 1459; vgl. auch *R. L. Clough, P. Mison und J. D. Roberts*, J. Org. Chem. **41**, 2252 (1976).
- 6) *J. F. W. McOmie, M. L. Watts und D. E. West*, Tetrahedron **24**, 2289 (1968).
- 7) 10 wurde nach *C. J. Pedersen*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 391 (1970), hergestellt.
- 8) *J. M. Timko, R. C. Helgeson, M. Newkomb, G. W. Gokel und D. J. Cram*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7097 (1974).
- 9) *D. N. Reinhoudt, R. T. Gray, F. De Jong und C. J. Smit*, Tetrahedron **33**, 563 (1977).
- 10) Herrn Dr. *W. Offermann* sei für wertvolle Anregungen hierzu sehr gedankt.
- 11) Zur Nomenklatur vgl. *E. Weber und F. Vögtle*, Inorg. Chim. Acta **45**, L65 (1980).

[120/82]