

Bullvaleno-kronenether – Kronenether mit variablen Ringgrößen

Keshab Sarma, Walter Witt und Gerhard Schröder*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 2. März 1983

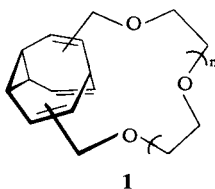
Es werden Synthesen und Eigenschaften der Bullvaleno-kronenether **1a–e** beschrieben. Die Analyse der temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren beweist, daß sich die Ringgröße dieser Verbindungen thermisch leicht innerhalb bestimmter Grenzen verändert. Die relativ kleinen Assoziationskonstanten zeigen nur eine schwache „Gast-Wirt“-Wechselwirkung zwischen **1a–e** und Alkali- und Ammoniumpikraten sowie *tert*-Butylammoniumrhodanid an. Die Stöchiometrie der Komplexe und bevorzugte Positionsisomere der Liganden in den Komplexen werden für Alkali- und Ammoniumpikrate angegeben. Die mögliche Adaption der „atmenden“ Kronenether an Kationen verschiedener Größe wird nicht beobachtet.

Bullvaleno-Crown Ethers with Variable Ring Sizes

Syntheses and properties of the bullvaleno-crown ethers **1a–e** are described. An analysis of the temperature dependent ^1H NMR spectra proves an easily occurring thermally induced change of ring size within certain limits. The relatively small association constants reveal a weak „guest-host“ interaction of **1a–e** with alkali and ammonium rhodanide. The stoichiometry of the complexes and preferred positional isomers of the ligands of the complexes are reported for alkali and ammonium picrates. The possible adaption of the „breathing“ crown ethers to cations of different sizes is not observed.

Die Substanzklasse der Kronenether¹⁾ gewinnt ihre Attraktivität aus einem bemerkenswerten Komplexierungsvermögen für Alkali-, Erdalkali- und Ammonium-Ionen, aus der Behauptung, Modellverbindungen für Enzyme zu sein und aus der Möglichkeit, Moleküle mit ungewöhnlichen Strukturen²⁾ synthetisieren zu können. Unter die letzte Rubrik fallen Kronenether mit variablen Ringgrößen, deren Ringgliedierzahl thermisch innerhalb bestimmter Grenzen verändert werden kann. Über diesen Verbindungstyp ist bis heute zweimal berichtet worden. In dem von *Misumi*³⁾ beschriebenen System wird die Ringverengung photochemisch, der rückläufige Vorgang thermisch ausgelöst. Wir berichteten kürzlich über Bullvaleno[11–13]krone-3 (**1a**) und Bullvaleno[20–22]krone-6 (**1d**)^{2a)}, deren Ringgliedierzahl zwischen den Werten 11/13 bzw. 20/22 variiert. Diese Eigenschaft beruht auf der Cope-Umlagerung des integrierten Bullvalensystems⁴⁾ und der damit vorhandenen Positionsfluktuation. Anschaulich lassen sich solche Systeme auch als „atmende“ Kronenether charakterisieren, die sich grundsätzlich an Kationen verschiedener Größe adaptieren können. Außer **1a** und **d** werden in dieser Arbeit

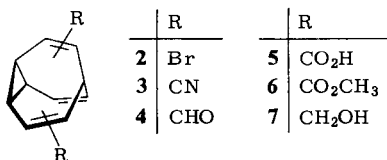
Synthese und Eigenschaften von Bullvaleno[14–16]krone-4 (**1b**), Bullvaleno[17–19]krone-5 (**1c**) sowie Bullvaleno[23–25]krone-7 (**1e**) mitgeteilt.



- 1a:** $n = 1$: Bullvaleno [11–13]krone-3
1b: $n = 2$: Bullvaleno [14–16]krone-4
1c: $n = 3$: Bullvaleno [17–19]krone-5
1d: $n = 4$: Bullvaleno [20–22]krone-6
1e: $n = 5$: Bullvaleno [23–25]krone-7

Synthese der „atmenden“ Kronenether

Bullvalendimethanol (**7**) bildet die Schlüsselverbindung für die Darstellung sämtlicher „atmender“ Kronenether. Wie wir berichteten^{2a)}, ist **7** ausgehend von Dibrombullvalen (**2**) über das Dinitril (**3**) und den Dialdehyd (**4**) zugänglich. Da jedoch die Reduktion von **3** zu **4** und von **4** zu **7**^{2a)} Schwierigkeiten bereitet, haben wir **7** problemlos auf dem Weg **3** → **5** → **6** dargestellt.



2 → **3**: NaCu(CN)₂/DMF/160°C; **3** → **4**: DIBALH; **4** → **7**: LiAlH₄/–40°C;

3 → **5**: NaOH/H₂O₂/DMSO/H₂O; **5** → **6**: CH₂N₂; **6** → **7**: LiAlH₄/Et₂O/THF/–50°C

Die Synthese der Polyether **1a–e** gelingt durch Umsetzung von **7** mit Polyethylen-glycol-ditosylaten unter basischen Bedingungen. Tab. 1 enthält dazu nähere Angaben.

Tab. 1. Darstellung der Bullvaleno-kronenether **1a–e**

Ausgangsverbindung ^{a)}	Base/Medium ^{b)}	Ausb. an 1 in %
7 + Di-EGDT	NaH/DMSO NaH/THF	1a: 9 11–13
7 + Tri-EGDT	NaH/DMSO NaH/THF	1b: 14–16 20
7 + Tetra-EGDT	NaH/DMSO NaH/THF	1c: 18 30
7 + Penta-EGDT	NaH/DMSO NaH/THF	1d: 20 25
7 + Hexa-EGDT	NaH/DMSO KH/RbBF ₄ /THF	1e: 8–10 15

^{a)} EGDT: Ethylenglycol-ditosylat. – ^{b)} Jeweils 80 h, 40°C.

Die Verwendung von Tetrahydrofuran anstelle von Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel führt zu besseren Ausbeuten, was von uns auf eine leichtere Aufarbeitung zurückgeführt wird.

Allen Kronenethern gemeinsam ist die Bullvalen-typische Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren. So beobachtet man bei 140°C und 90 MHz Singulets bei δ ca. 4.2 für die acht Bullvalenprotonen sowie bei ca. 3.8 und 3.6 für die vier Methylen- und die in unterschiedlichen Intensitäten auftretenden Ethylenprotonen. Absenken der Aufnahmetemperatur bringt die übliche Signalverbreiterung mit sich und führt nach Durchlaufen eines Koaleszenzpunktes bei ca. 100°C zur Separierung olefinischer und aliphatischer Bullvalenprotonen. Unterschiede der einzelnen Kronenether werden vor allem in den Tieftemperaturspektren (-40°C) deutlich. Die ^1H -NMR-Daten von **1a–e** sind in Tab. 2 zusammengestellt⁵⁾.

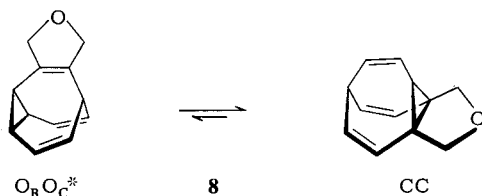
Tab. 2. ^1H -NMR-Daten der Bullvaleno-kronenether **1a–e**

1a	$160^\circ\text{C}^{\text{a})}$: δ = 4.18 (s, Halbwertsbreite Δ = 5 Hz, 8 Bullvalen-H); 3.91 (s, 4 Methylen-H); 3.60 (s, 8 Ethylen-H). $-40^\circ\text{C}^{\text{b,c})}$: 5.93 (m, 4.08 olefin. H); 4.30, 3.68 (AB-System, J = 11.2 Hz, 3.80 Methylen-H, $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$ -Isomeres); 4.32, 3.57 (AB-System teilweise verdeckt, J = 11.3 Hz, 0.2 Methylen-H, CC-Isomeres); 4.06, 3.85, 3.44, 3.24 (je ein m, je 2 Ethylen-H); 2.93 (d, J = 7.9 Hz, 0.95 Brückenkopf-H, $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$ -Isomeres); 2.27 (m, 2.97 H, Cyclopropyl-H, $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$ - sowie CC-Isomeres, Brückenkopf-H, CC-Isomeres) ^{d)} .
1b	$140^\circ\text{C}^{\text{a})}$: δ = 4.24 (s, Δ = 4 Hz, 8 Bullvalen-H); 3.94 (s, 4 Methylen-H); 3.66 (s, 12 Ethylen-H). $-40^\circ\text{C}^{\text{b,c})}$: 5.90 (m, 4.12 olefin. H); 4.22, 3.90 (AB-System, J = 12.5 Hz, ca. 0.2 Methylen-H, vermutlich CC-Isomeres); 4.09, 3.99 (AB-System, J = 11.5 Hz, 3.50 Methylen-H, $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$ -Isomeres); 3.9–3.5 (teilweise verdeckt, ca. 0.3 Methylen-H, vermutlich $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$ -Isomeres); 3.67 (pseudo-s, 12 Ethylen-H); 2.73 (d, J = 7.8 Hz, 0.85 Brückenkopf-H, $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$ -Isomeres); 2.58 (m, ca. 0.08 Cyclopropyl-H); 2.23 (br. s, 2.95 H, Cyclopropyl- und Brückenkopf-H) ^{d)} .
1c	$140^\circ\text{C}^{\text{a})}$: δ = 4.25 (s, Δ = 5 Hz, 8 Bullvalen-H); 3.90 (s, 4 Methylen-H); 3.65 (pseudo-s, 16 Ethylen-H). $-40^\circ\text{C}^{\text{b,c})}$: 5.88 (m, 4.16 olefin. H); 4.35, 3.97 (AB-System, J = 11.5 Hz, 0.4 Methylen-H, $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$ -Isomeres); 4.28, 4.24 (AB-System, J = 11.3 Hz, 0.4 Methylen-H, $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$ -Isomeres); 4.10, 3.83 (AB-System, J = 11.5 Hz, 2.90 Methylen-H, $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$ -Isomeres); 3.8–3.25 (teilweise verdeckt, ca. 0.3 Methylen-H vermutlich CC-Isomeres); 3.65 (pseudo-s, 16 Ethylen-H); 2.86 (d, J = 8.0 Hz, 0.72 Brückenkopf-H, $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$ -Isomeres); 2.75 (t, J = 8.0 Hz, 0.20 Brückenkopf-H, $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$ -Isomeres); 2.58–2.40, 2.23 (m, ca. 0.3 H, br. s, ca. 2.6 H, Brückenkopf- und Cyclopropyl-H) ^{d)} .
1d	$140^\circ\text{C}^{\text{a})}$: δ = 4.23 (s, Δ = 6 Hz, 8 Bullvalen-H); 3.92 (s, 4 Methylen-H); 3.66 (pseudo-s, 20 Ethylen-H). $-40^\circ\text{C}^{\text{b,c})}$: 5.87 (m, 4.18 olefin. H); 4.24 (pseudo-t, J ca. 11.5 Hz, 0.56 Methylen-H, $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$ -Isomeres); 4.12, 3.91 (AB-System, J = 11.8 Hz, 0.56 Methylen-H, $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$ -Isomeres); 4.04, 3.81 (AB-System, J = 11.4 Hz, 2.48 Methylen-H, $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$ -Isomeres); 3.75–3.5 (teilweise verdeckt, ca. 0.4 Methylen-H, vermutlich CC-Isomeres); 3.64 (pseudo-s, 20 Ethylen-H); 2.76 (d, J = 8.1 Hz, 0.62 Brückenkopf-H, $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$ -Isomeres); 2.63 (t, J = 8.0 Hz, 0.28 Brückenkopf-H, $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$ -Isomeres); 2.54–2.30, 2.24 (m, ca. 0.4 H, br. s, ca. 2.5 H, Cyclopropyl- und Brückenkopf-H) ^{d)} .
1e	$140^\circ\text{C}^{\text{a})}$: δ = 4.25 (s, Δ = 4 Hz, 8 Bullvalen-H); 3.91 (s, 4 Methylen-H); 3.66 (pseudo-s, 24 Ethylen-H). $-40^\circ\text{C}^{\text{b,c})}$: 5.81 (m, 4.20 olefin. H); 4.10 (d, Teil eines AB-Systems, der andere Teil ist durch die Absorptionen der Ethylenprotonen verdeckt, J = 11.6 Hz, 0.50 Methylen-H, vermutlich $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$ -Isomeres); 3.87 (AB-System, J = 11.2 Hz, 2.60 Methylen-H, vermutlich $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$ -Isomeres); 3.7–3.4 (teilweise verdeckt, ca. 0.9 Methylen-H, vermutlich $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$ - und CC-Isomeres); 3.60 (pseudo-s, 24 Ethylen-H); 2.60 (d, J = 7.9 Hz, 0.65 Brückenkopf-H, $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$ -Isomeres); 2.53–2.25, 2.17 (m, ca. 0.6 H, br. s, ca. 2.55 H, Brückenkopf- und Cyclopropyl-H) ^{d)} .

^{a)} In $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 90 MHz. — ^{b)} In CDCl_3 , 250 MHz, TMS intern. — ^{c)} Zur Kennzeichnung der Positionsisomeren s. Lit.⁵⁾. — ^{d)} Die Zuordnungen werden durch Doppelresonanzexperimente gestützt⁶⁾.

Die Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren erlauben die folgenden Aussagen, die dann in Tab. 3 kurz zusammengefaßt werden⁵⁾:

Bullvaleno[11–13]krone-3 (1a): Aus dem Integrationsverhältnis von olefinischen zu aliphatischen Bullvalenprotonen (4.08:3.92) läßt sich eine aliphatische Besetzung von ca. 4% ermitteln, die wahrscheinlich durch das **1a**/CC-Isomere hervorgerufen wird. Ein direkter Beweis für das Vorliegen des CC-Isomeren liegt nicht vor. Wir schließen auf seine Existenz in Analogie zum Verhalten des Bullvalenoethers **8**, bei dem das Gleichgewichtsgemisch durch die $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$ - und CC-Isomeren⁵⁾ im Verhältnis 1:3 beherrscht wird⁷⁾. Lage und Multiplizität des Brückenkopfprotons bei **1a** ($\delta = 2.93$, d) sowie der diastereotopen Methylenprotonen, die als ein AB-System ($\delta = 4.30$ und 3.68) absorbieren, lassen sich am besten mit dem **1a**/ $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$ -Isomeren vereinbaren. Das für die Methylenprotonen von **1a**/CC zu erwartende AB-System findet sich teilweise verdeckt bei $\delta = 4.32$ und 3.57 . Diese Aussage ist durch Entkopplungsexperimente belegt⁶⁾.



Bullvaleno[14–16]krone-4 (1b): Im Gegensatz zu **1a** zeigen die Bullvaleno-kronenether **1b–e** eine deutlich höhere Flexibilität der Polyetherbrücke, was sich durch das pseudo-Singulett in den Spektren bei -40°C für die Ethylenprotonen ausdrückt. Man findet ca. 6–8% aliphatische Besetzung (Verhältnis olefinischer zu aliphatischer Bullvalenprotonen 4.12:3.88). Dafür machen wir wiederum das **1b**/CC-Isomere verantwortlich. Durch das Dublett des Brückenkopfprotons bei $\delta = 2.73$ und das AB-System für die Methylenprotonen bei $\delta = 4.09$ und 3.99 gibt sich **1b**/ $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$ als das beherrschende Isomere zu erkennen. Das Vorliegen des **1b**/ $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$ -Isomeren läßt sich in Analogie zu den Befunden bei **1c–e** vermuten, spektroskopisch jedoch nicht beweisen. Zusammenfassend ergibt sich die in Tab. 3 angegebene Isomerenverteilung für **1b**. Entkopplungsexperimente unterstützen die Aussagen⁶⁾.

Bullvaleno[17–19]krone-5 (1c), -[20–22]krone-6 (1d) und -[23–25]krone-7 (1e): Die „atmenden“ Kronen **1c–e** unterscheiden sich in ihrem ^1H -NMR-Verhalten nicht wesentlich und werden deshalb gemeinsam betrachtet. In allen drei Fällen liegt der Anteil an Isomeren mit aliphatischer Besetzung bei ca. 8–10%. Eine Untersuchung der Isomeren mit olefinischer Besetzung gelingt wie üblich durch Interpretation des Signals des Brückenkopfprotons: Ein Dublett bei ca. $\delta = 2.75$ wird der $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$ -Form, ein Triplett bei ca. $\delta = 2.65$ der $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$ -Form zugeordnet. Die Absorptionen der Methylenprotonen im Bereich von $\delta = 3.4$ – 4.4 lassen sich am besten als Überlagerung mehrerer AB-Systeme diastereotoper Methylenprotonen deuten. Diese AB-Systeme liefern damit einen weiteren Hinweis für das Vorliegen der $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$ - und $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$ -Isomeren. Im ersten Fall wird ein, im zweiten Fall werden zwei AB-Systeme erwartet. Die jeweiligen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten variieren geringfügig bei den einzel-

nen Kronenethern. Das Vorliegen eines CC-Isomeren bei **1c–e** wird vermutet. Das zu erwartende AB-System läßt sich jedoch nur schwer erkennen, da es wahrscheinlich durch die Absorption der Protonen der Polyetherbrücke teilweise verdeckt wird. Die getroffenen Zuordnungen wurden stets durch Entkopplungsexperimente abgesichert⁶⁾. Die temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren lassen die folgenden Aussagen über die Kronenether **1a–e** zu:

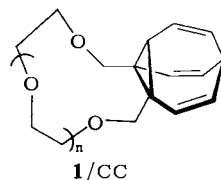
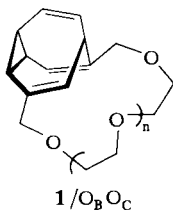
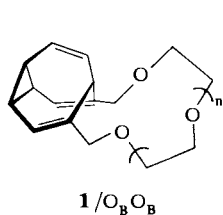
1) Bei Raumtemperatur und darüber werden auf der ¹H-NMR-Zeitskala Austauschprozesse sichtbar. Sie lassen sich anschaulich mit dem Begriff „atmende“ Kronenether erklären.

2) Bei ca. –40 °C läßt sich das Gleichgewicht analysieren. Von den zwölf möglichen Positionsisomeren werden nur wenige nachweisbar (Tab. 3). Der Anteil mit aliphatischer Besetzung liegt zwischen 5 und 10%. Vermutlich liegt das CC-Isomere vor. Die olefinisch plazierten Polyetherbrücken bevorzugen eindeutig die O_B-Position.

3) Der Anteil der O_BO_B-Form nimmt mit zunehmender Ringgröße in der Reihe **1a–d** zugunsten einer O_BO_C-Plazierung ab.

Tab. 3. Isomerenverteilung der „atmenden“ Kronenether **1**

Kronenether 1		Isomere (%) ⁵⁾		
		O _B O _B	O _B O _C	CC
1a	n = 1	95–96	—	4–5
1b	n = 2	85–87	ca. 5	6–8
1c	n = 3	72–74	18–20	8–10
1d	n = 4	60–62	28–30	ca. 10
1e	n = 5	60–65	25–30	ca. 10



Komplexierungseigenschaften der „atmenden“ Kronenether

Die bisher beschriebenen „atmenden“ Kronenether zeichnen sich durch die einzigartige Fähigkeit aus, den Hohlraum des Polyetherringes nur durch Zufuhr thermischer Energie in gewissen Grenzen reversibel zu variieren. Wir erwarteten^{2a)} ein gewisses Anpassungsvermögen dieser Liganden gegenüber Kationen unterschiedlicher Größe oder einen niedrigen Selektivitätsgrad. Diese Annahme ist unzutreffend. Die Bullvalenokronenether haben ein normales, d. h. anderen Kronenethern entsprechendes Komplexierungsvermögen. Zur Bestimmung der Assoziationskonstanten benutzten wir zwei von Cram ausgearbeitete Verfahren, nämlich die UV-Methode mit Ammonium- und Alkali-pikraten⁸⁾ und die ¹H-NMR-Methode mit *tert*-Butylammoniumrhodanid⁹⁾. Bei der

am häufigsten angewandten Flüssig-Flüssig-Extraktion werden eine wäßrige Lösung des zu komplexierenden Salzes und eine kronenetherhaltige organische Phase durch Schütteln äquilibriert. Die Menge des in die organische Phase geschleppten Salzes wird UV- oder ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt und kann als Maß für das Komplexierungsvermögen des jeweiligen Wirtmoleküls angesehen werden.

Die nach dem UV-Verfahren⁸⁾ bestimmten Assoziationskonstanten sind in Tab. 4 zusammengestellt. Trotz der relativ großen Fehlergrenzen von ca. 10% bei den Bullvaleno-kronenethern **1a–d** ist – bei ähnlicher Größe des Makrocyclus – ein Vergleich der K_a -Werte mit den zu diesem Zweck in Tab. 4 aufgeführten Literaturdaten^{8b)} für 1,3-Benzo[18]krone-5 und 2,3-Naphtho[18]krone-6 erlaubt. Interessant ist die Beobachtung, daß 1,3-Benzo[18]krone-5 vergleichbar bis schlechter, 2,3-Naphtho[18]krone-6 viel besser als **1c** und **d** komplexieren. Wie weiter unten gezeigt wird, bevorzugt der Ligand eindeutig bei der Komplexbildung olefinische Positionsisomere. Offensichtlich behindert der Bullvalenteil im Falle einer O_BO_B -Struktur durch das in den Makrocyclus hineinragende CH-Strukturfragment ähnlich wie bei der 1,3-Benzo[18]krone-5 das Einströmen des Gast-Ions.

Tab. 4. Assoziationskonstanten K_a der „Gast-Wirt“-Assoziation zwischen Bullvaleno-kronenethern **1a–d**, 1,3-Benzo[18]krone-5, 2,3-Naphtho[18]krone-6 und Alkali- sowie Ammonium-pikraten unter Benutzung des UV-Verfahrens⁸⁾

Wirt	Gast (Pikrat)	$K_a \times 10^{-4}$ (l/mol)	Wirt	Gast (Pikrat)	$K_a \times 10^{-4}$ (l/mol)
1a^{a)}	Li^{\oplus}	7.70	1d^{a,c)}	Li^{\oplus}	3.24
	Na^{\oplus}	nicht bestimmbar		Na^{\oplus}	6.73
	K^{\oplus}	nicht bestimmbar		K^{\oplus}	14.7
	NH_4^{\oplus}	nicht bestimmbar		$\text{Rb}^{\oplus \text{ b)}$	16.6
	$t\text{-BuNH}_3^{\oplus}$	0.02		$\text{Cs}^{\oplus \text{ b)}$	11.44
1b^{a)}	Li^{\oplus}	19.3	1,3-Benzo[18]- krone-5 ^{8b)}	NH_4^{\oplus}	8.13
	Na^{\oplus}	7.58		$t\text{-BuNH}_3^{\oplus}$	0.12
	K^{\oplus}	0.33		Li^{\oplus}	0.01
	NH_4^{\oplus}	0.10		Na^{\oplus}	0.01
	$t\text{-BuNH}_3^{\oplus}$	0.02		K^{\oplus}	10.9
1c^{a)}	Li^{\oplus}	5.81	2,3-Naphtho- [18]krone-6 ^{8b)}	$\text{Rb}^{\oplus \text{ b)}$	6.6
	Na^{\oplus}	7.81		$\text{Cs}^{\oplus \text{ b)}$	5.1
	K^{\oplus}	31.54		NH_4^{\oplus}	11.5
	$\text{Rb}^{\oplus \text{ b)}$	14.27		Li^{\oplus}	2.25
	$\text{Cs}^{\oplus \text{ b)}$	10.04		Na^{\oplus}	122
	NH_4^{\oplus}	18.05		K^{\oplus}	8590
	MeNH_3^{\oplus}	2.38		Rb^{\oplus}	1130
	$t\text{-BuNH}_3^{\oplus}$	0.08		Cs^{\oplus}	125
				NH_4^{\oplus}	985
				MeNH_3^{\oplus}	334
				$t\text{-BuNH}_3^{\oplus}$	10.5

a) Die Daten sind mit einem geschätzten Fehler von ca. 10% behaftet. – b) Die Kationenkonzentration in Wasser beträgt üblicherweise 0.015 mol/l, hier jedoch 0.01 mol/l; das Volumenverhältnis organische/wäßrige Phase 1 : 1 wird auf 1.5 : 1 geändert. – c) Auch **1e** wurde untersucht. Die Werte zeigen einige Anomalien und werden daher nicht wiedergegeben.

Die nach dem ^1H -NMR-Verfahren⁹⁾ bestimmten Assoziationskonstanten finden sich in Tab. 5. Das ^1H -NMR-Verfahren⁹⁾ liefert neben den thermodynamischen Daten (K_a -

Werte und den hier nicht angegebenen, aber leicht zu errechnenden ΔG -Werten) auch Informationen über eine mögliche Änderung der Topologie von Gast- und Wirtmolekül. Als Gastmolekül wird *tert*-Butylammoniumrhodanid verwendet. Das für die Bestimmung der K_a -Werte wichtige Verhältnis der Salzkonzentration zur Ligandenkonzentration in der organischen Phase nach dem Ausschütteln folgt aus dem Intensitätsverhältnis geeigneter ^1H -NMR-Absorptionen.

Tab. 5. Assoziationskonstanten K_a der „Gast-Wirt“-Assoziation zwischen Bullvaleno-kronenethern **1a–e**, [15]Krone-5, [18]Krone-6 sowie Dibenzo[18]krone-6 und *tert*-Butylammoniumrhodanid unter Benutzung des ^1H -NMR-Verfahrens⁹⁾

Wirt	K_a (l/mol)	Wirt	K_a (l/mol)
1a	495	[15]Krone-5	4700 ¹⁰⁾
1b	950	[18]Krone-6	3×10^6 ^{9b)}
1c	1980	Dibenzo-	8.5×10^4 ^{9b)}
1d	3000	[18]krone-6	
1e	875		

Die Komplexierungsstärke der „atmenden“ Kronenether gegenüber *tert*-Butylammoniumrhodanid nimmt wie erwartet von Bullvaleno[11–13]krone-3 (**1a**) über **1b** und **1c** bis zu Bullvaleno[20–22]krone-6 (**1d**) zu, um dann für den größeren Kronenether **1e** wieder abzunehmen. Wie bei den schon in der Literatur beschriebenen Beispielen ist auch bei unseren Kronenethern das Prinzip der optimalen Raumerfüllung ausschlaggebend. Ein Vergleich mit den in Tab. 5 zu diesem Zweck mit aufgeführten Daten für [15]Krone-5, [18]Krone-6 und Dibenzo[18]krone-6 zeigt, daß die Bullvaleno-kronenether nur durch ein geringes Komplexierungsvermögen gekennzeichnet sind. Wir machen für die Behinderung des Einbaus des Gast-Ions ungünstige sterische Wechselwirkungen verantwortlich.

Stöchiometrie der Polyetherkomplexe

Zur Ermittlung der Stöchiometrie der hier untersuchten Komplexe wird folgende Methodik angewandt: Eine methanolische Lösung von Polyether und Gastmolekül – hier Alkali- bzw. Ammoniumpikrate – wird eingeeengt¹¹⁾. Den festen, im Hochvakuum getrockneten Rückstand versetzt man mit CDCl_3 , trennt ungelöste Anteile ab und nimmt das ^1H -NMR-Spektrum bei -40°C auf. Die „Stöchiometrie“ des Komplexes ist dann durch die Intensität geeigneter Signale zu ermitteln. Es sei erwähnt, daß kristalline und damit eindeutig charakterisierbare Komplexe – möglicherweise aus Substanzmangel an Kronenether – in keinem Fall gewonnen werden konnten. Tab. 6 enthält die gefundenen Daten sowie die bevorzugten Positionsisomeren.

Unsere Untersuchungen bestätigen die in der Literatur an anderen Beispielen bereits beschriebene Abhängigkeit zwischen der Hohlraumgeometrie des Liganden und dem Ionenradius des jeweiligen Kations, die das Gast-Wirt-Verhältnis steuert¹²⁾. So zeigen Kalium- und Ammoniumpikrat und die dazu passenden Liganden **1c** und **d** durchweg eine 1:1-Stöchiometrie, während bei Rubidium- und Cäsiumpikraten möglicherweise Sandwich-Komplexe¹³⁾ mit höherer Stöchiometrie gebildet werden.

Tab. 6. Stöchiometrie und bevorzugte Positionsisomere von Komplexen aus den Bullvaleno-kronenethern **1a–e** und Alkali- bzw. Ammoniumpikraten

Wirt	Gast (Pikrat)	Stöchiometrie Wirt: Gast	Bevorzugte Positions- isomere ⁵⁾ aus ¹ H-NMR- Spektrum bei –40 °C
1a	Li ⁺	ca. 1:1 ^{a)}	O _B O _B
	Na ⁺	6:1	– b)
1b	Li ⁺	1:1 ^{a)}	O _B O _B
	Na ⁺	3:1	– b)
1c	Na ⁺	3:1	– b)
	K ⁺	1:1	O _C O _C :CC = 78:22
	NH ₄ ⁺	1:1	O _C O _C
	(CH ₃) ₃ CNH ₃ ⁺	1:1	O _B O _B
	Rb ⁺	2:1	O _B O _B
	Cs ⁺	2:1	O _B O _B
			– b)
1d	Na ⁺	ca. 4:1	– b)
	K ⁺	1:1	O _B O _B
	NH ₄ ⁺	1:1	O _B O _B
	(CH ₃) ₃ CNH ₃ ⁺	1:1	O _B O _B
	Rb ⁺	2:1	O _B O _B
	Cs ⁺	2:1	O _B O _B
			– b)
1e	K ⁺	2:1	O _B O _B
	NH ₄ ⁺	ca. 3:2	– b)
	Rb ⁺	2:1	O _B O _B
	Cs ⁺	ca. 3:1	– b)

^{a)} Angabe bezieht sich auf eingewogene Bestandteile. Das Verhältnis wird auch im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet. In allen anderen Fällen wurde ein 3–5facher Überschuss des Gastmoleküls eingewogen. – ^{b)} Nicht bestimmt, da Verhältnis zu stark vom Wert 1:1 abwich.

Beim Polyether **1e** werden nur Komplexe höherer Stöchiometrie gefunden. Dies sowie das sonderbare Verhalten von Natriumpikrat bei der Komplexbildung – es liegen stets Komplexe höherer Stöchiometrie vor – lassen sich nicht befriedigend erklären.

Auf eine Wiedergabe aller ¹H-NMR-Spektren der in Tab. 6 angegebenen Komplexe wird verzichtet⁶⁾. Als ein Beispiel für die meisten Kronenether-Komplexe werden die ¹H-NMR-Daten bei –40 °C von **1d** nach dem Einnisten von Kaliumpikrat aufgeführt (CDCl₃, TMS intern, 250 MHz): δ = 8.85 (s, 2 Pikrat-H); 5.75 (m, 4 olefin. H); 3.80 (teilweise verdecktes AB-System, *J* ca. 9.5 Hz, 4 Methylen-H gemeinsam mit Ethylen-H); 3.62 (br. m, 20 Ethylen-H gemeinsam mit Methylen-H); 2.65 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 Brückenkopf-H); 2.13 (pseudo-s, 3 Cyclopropyl-H). Die eindeutige Präferenz des O_BO_B-Isomeren, die auch für fast alle anderen Komplexe gilt, folgt aus dem 4:4-Verhältnis von olefinischen zu aliphatischen Bullvalenprotonen und aus dem Dublett bei δ = 2.65 für das Brückenkopfproton H_B. Eines besonderen Kommentars bedarf das ¹H-NMR-Verhalten der Komplexe aus **1c** und Kalium- sowie Ammoniumpikrat (Tab. 7).

Das Integrationsverhältnis von ca. 4.45:3.55 zwischen olefinischen und aliphatischen Bullvalenprotonen des Komplexes **1c**/Kaliumpikrat deutet auf etwa 22% aliphatische, wahrscheinlich CC-Besetzung hin. Diese Annahme wird außerdem durch eine

Dublett-Absorption der Methylenprotonen bei $\delta = 3.13$ entsprechender Intensität nahegelegt. Das Dublett interpretieren wir als den A-Teil des für das CC-Isomere zu erwartende AB-System; der B-Teil wird dann durch die Absorption der Ethylen-Protonen verdeckt. Die für eine $O_B O_B$ -Form zu erwartende Dublett-Absorption für das Brückenkopfproton H_B läßt sich unmittelbar im Absorptionsbereich aliphatischer Protonen nicht erkennen. Entkopplungsexperimente legen nahe, daß das H_B -Proton als zwei Quartetts bei $\delta = 2.44$ ($J = 7.9$ Hz, H_B des $O_C O_C$ -Isomeren) und 2.22 (H_B des CC-Isomeren) auftritt. Strahlt man auf den gesamten olefinischen Bereich ein, so vereinfacht sich jedes dieser Signale zu einem Singulett. Es dürften daher bei diesem Komplex die zwei Isomeren $O_C O_C$ (und nicht $O_B O_B$) und CC im ungefähren Verhältnis von 78:22 vorliegen. Aufgrund des Integrationsverhältnisses und der Ähnlichkeit des Erscheinungsbildes des 1H -NMR-Spektrums von **1c**/Ammoniumpikrat zum eben besprochenen Spektrum nehmen wir in diesem Fall das ausschließliche Vorliegen des $O_C O_C$ -Isomeren an.

Tab. 7. 1H -NMR-Daten der Komplexe aus **1c** und Kalium- sowie Ammoniumpikrat in $CDCl_3$, TMS intern und 250 MHz

1c /Kaliumpikrat, $-40^\circ C$: $\delta = 8.92$ (s, 2 Pikrat-H); 5.80 (m, 4.45 olefin. H); 4.05 – 3.35 (br. m mit d bei 3.13, $J = 10.2$ Hz, 20 Methylen- und Ethylen-H); 2.75 – 2.02 (br. m, 3.55 Brückenkopf- und Cyclopropyl-H)
1c /Ammoniumpikrat, $-40^\circ C$: $\delta = 9.05$ (s, 2 Pikrat-H); 6.99 (br. s, 4 Ammonium-H); 5.92 (m, 4 olefin. H); 4.10 – 3.39 (m, 20 Methylen- und Ethylen-H); 2.70 – 2.15 (br. m, 4 Brückenkopf- und Cyclopropyl-H)

Die Fähigkeit der Bullvaleno-kronenether, ihre Ringgröße innerhalb gegebener Grenze reversibel zu variieren, kommt bei der Komplexbildung nur im untergeordneten Maße zur Geltung. In fast allen untersuchten Beispielen dominiert die $O_B O_B$ -Form. Nur in Ausnahmefällen findet man $O_C O_C$ - und CC-Isomere. Eine Adaption an Kationen verschiedener Größen findet nicht statt. Die Hochtemperaturspektren aller Komplexe entsprechen im Ligandenteil genau denen der freien Liganden. Daraus folgern wir, daß die Geschwindigkeit der Komplexbildung/Dekomplexbildung wesentlich größer ist als die der Cope-Umlagerung.

Der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für großzügige Unterstützung gedankt. Darüber hinaus ist K. S. der *BASF Aktiengesellschaft* für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums sehr zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

1H -NMR-Spektren: Bruker WH 90 und WM 250. – IR-Spektren: Beckman IR 8 und Perkin-Elmer-Spektrophotometer 221. – UV-Spektren: Cary 14. – Dünnschichtchromatographische Analysen: Polygram SIL G/UV₂₅₄-Fertigplatten der Firma Machery-Nagel & Co., Düren und Merck-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄. – Schmelzpunkte: nicht korrigiert.

Bullvalendicarbonitril (3): Die Lösung von 20 g Dibrombullvalen (**2**)¹⁴, 8.14 g Natriumcyanid und 14.87 g Kupfer(I)-cyanid (beide Cyanide wurden vorher 24 h bei $110^\circ C/10^{-3}$ Torr getrocknet) in 500 ml *N,N*-Dimethylformamid (DMF) wird 10 h zum Sieden erhitzt (Ölbadtemp. $160^\circ C$).

Nach dem Abkühlen wird das braunschwarze Reaktionsprodukt mit 500 ml gesättigter NaCl-Lösung versetzt und fünfmal mit je 200 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden weitgehend cyanidfrei gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und auf 50 ml eingengt. Dabei fallen ca. 4.5 g rohes, gelbbraunes, kristallines **3** aus. Man filtriert, wäscht mit wenig Ether und zieht das Lösungsmittel von Filtrat und Waschlösung im Rotationsverdampfer ab. Der gelbbraune, ölige Rückstand wird chromatographiert (SiO_2 , CH_2Cl_2). Man erhält 3.6 g leicht gelbbraunes Produkt. Nach Sublimation ($100^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) 8.1 g (65%) farbloses, kristallines **3**, Schmp. $134-135^\circ\text{C}$ (aus Toluol/Hexan). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2 , -30°C , TMS intern): $\delta = 6.88$ (schmales m, 2 olefin. H); 6.07 (m, 2 olefin. H); 2.79 (schmales m, 4 aliph. H). – ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 120°C): $\delta = 4.68$ (br. s, 8 Bullvalen-H). Das Gleichgewichtsgemisch wird zu ca. 72% von $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$ - und zu ca. 28% von $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$ -Isomeren beherrscht⁶⁾. – UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 255$ (Schulter, 5600), 245 nm (6300).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ (180.2) Ber. C 79.98 H 4.47 N 15.55

Gef. C 80.12 H 4.55 N 15.37 Molmasse 180 (MS)

Bullvalendicarboxaldehyd (4): Unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß tropft man zu einer (gesättigten) Lösung von 5.0 g **3** in 280 ml Toluol bei äußerer Wasserkühlung unter kräftigem Rühren innerhalb 1 h eine Lösung von 11.3 ml (8.82 g) Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) in 50 ml Toluol. Anschließend läßt man noch 1 h bei Raumtemp. und 1/2 h bei 40°C rühren. Zur Hydrolyse wird unter äußerer Eis/Wasser-Kühlung vorsichtig wenig Eis zugesetzt, mit verd. Salzsäure bis pH 3–4 angesäuert, 1/2 h bei Raumtemp. gerührt und durch Anlegen eines leichten N_2 -Überdruckes über (mehrfach im Hochvak. evakuiertes und mit N_2 beladenes) Kieselgur abfiltriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. in einer Kühlfalle ausgefroren, der Rückstand in ca. 500 ml Ether aufgenommen, die Lösung mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Rohes **4** fällt nach Einengen dieser Lösung im Rotationsverdampfer als gelber Feststoff an, der nach Trocknen im Hochvak. zur Weiterreduktion eingesetzt werden kann; 5.1 g Rohprodukt (98%). Zur weiteren Charakterisierung werden 110 mg des sehr luftempfindlichen Rohproduktes durch Chromatographie an einer mit N_2 beladenen PSC-Fertigplatte (Ether/Hexan 6:4) gereinigt und bei $90^\circ\text{C}/0.001$ Torr sublimiert; farbloses, kristallines **4**, Schmp. 119°C (aus Toluol oder Ether/Hexan). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2 , -30°C , TMS intern): $\delta = 9.26$ (s, 0.34 Aldehyd-H); 9.06 (s, 1.66 Aldehyd-H); 6.90 (schmales m, 2 olefin. H); 5.85 (m, 2 olefin. H); 4.09 (dd, $J = 8$ und 0.9 Hz, 0.65 Brückenkopf-H); 3.68 (t, $J = 8$ Hz, 0.35 Brückenkopf-H); 3.32 (t, $J = 8$ Hz, 0.35 Cyclopropyl-H); 2.88 (schmales m, 2.65 Cyclopropyl-H). – ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 120°C): $\delta = 9.13$ (s, 2 Aldehyd-H); 4.80 (br. s, 8 Bullvalen-H). Das Gleichgewichtsgemisch wird – wie das informative Tieftemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt – zu ca. 68% von $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$ - und ca. 32% von $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$ -Isomeren beherrscht.

Der sehr oxidationsempfindliche Dialdehyd **4** wurde durch sein Dioxim charakterisiert.

Bullvalendicarboxaldehyd-dioxim: Zu einer Lösung von 100 mg **4** in 10 ml wasserfreiem Ethanol werden 77 mg $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ und 90 mg NaOAc in 2 ml Wasser gegeben. Man läßt ca. 18 h bei Raumtemp. rühren, zieht das Lösungsmittel ab, löst den Feststoff in ca. 10 ml Wasser und extrahiert dreimal mit 15 ml Ether. Man erhält nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels einen gelblichen, schaumartigen Feststoff, der durch Säulenchromatographie (SiO_2 , Ether/Pentan 7:3) und Umkristallisation gereinigt wird; 69 mg (59%) farbloses, kristallines Dioxim, Schmp. 69°C (aus Ether/Pentan). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -40°C , TMS intern): $\delta = 10.49$, 10.38, 10.30, 10.20 (jeweils ein s unterschiedlicher Intensität, insgesamt 2 Hydroxyl-H); 7.65, 7.58, 7.54, 7.49 (jeweils ein s unterschiedlicher Intensität, insgesamt 2 Oxim-H); 6.15 (d, $J = 8$ Hz, 2 olefin. H); 5.87 (m, 2 olefin. H); 4.38 (dd, $J = 8.1$ und 1.2 Hz, 0.4 Brückenkopf-H); 3.55 (t, $J = 8.2$ Hz, 0.6 Brückenkopf-H); 3.18 (t, $J = 7.9$ Hz, 0.6 Cyclopropyl-H); 2.54 (m, 2.4 Cyclopropyl-H). – ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 140°C): $\delta = 7.60$ (s, 2 Oxim-H); 4.90 (br. s, 8 Bullvalen-H). Das

Gleichgewichtsgemisch wird zu 40% von $O_B O_B$ - und zu 60% von $O_B O_C$ -Isomeren beherrscht. – UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 245$ (22000), 219 nm (Schulter, 18400).

$C_{12}H_{12}N_2O_2$ (216.2) Ber. C 66.65 H 5.59 N 12.95

Gef. C 67.05 H 5.95 N 12.99 Molmasse 216 (MS)

Die für die Reduktion von **3** nach **4** angegebene Ausbeute von ca. 98% für das Rohprodukt ließ sich nicht reproduzieren^{2a)}.

Bullvalendicarbonsäure (5) und Bullvalendicarbonsäure-dimethylester (6): Zu 1.11 g **3** in 15 ml DMSO gibt man bei äußerer Eiskühlung eine Lösung von 5.1 g NaOH in 8 ml Wasser und 3 ml 30proz. H_2O_2 -Lösung. Man rührt 18 h bei 70°C, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab, löst den tiefbraunen Rückstand in ca. 30 ml Wasser und säuert mit 6 N HCl auf pH 1–1.5 an. Der über Nacht im Kühlschrank ausgefallene bräunliche Niederschlag wird abfiltriert und in 25 ml Methanol gelöst. Dann wird mit etherischer Diazomethan-Lösung behandelt. Nach ca. 30 min wird überschüssiges Diazomethan mit verd. Essigsäure zerstört. Obige wäßr. Mutterlauge wird in der Kälte mit etherischer Diazomethan-Lösung extrahiert (2×20 ml) und dann die Etherphase mit Essigsäure behandelt. Die vereinigten organischen Phasen werden wie üblich aufgearbeitet. Man löst das Öl in Methanol und läßt kristallisieren. Die Mutterlauge wird eingengt und der Rückstand chromatographiert (SiO_2 , Ether/Pentan 2:8); 1.05 g (67%) farbloser, kristalliner Dimethylester **6**¹⁵⁾, Schmp. 134°C. Die Lösung von 1.05 g **6** in 60 ml Methanol, 12 ml 2 N NaOH und 6 ml Wasser wird 5 h auf 70°C erwärmt. Methanol wird abgezogen, die alkalische Lösung filtriert und bei 0°C mit 2 N HCl angesäuert. Über Nacht kristallisieren im Kühlschrank 925 mg (99%) **5**¹⁶⁾, Schmp. 200–222°C (Zers., aus Ethanol/Wasser).

Bullvalendimethanol (7)

a) Zu einer Suspension von 350 mg $LiAlH_4$ in 5 ml Ether/THF (1:1) gibt man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei –50°C mit einer Spritze langsam eine Lösung von 500 mg **6** in 10 ml Ether/THF (1:1). Das Gemisch wird unter kräftigem Rühren während ca. 4 h auf –10°C erwärmt, dann mit 1 ml gesättigter Na_2CO_3 -Lösung hydrolysiert und auf Raumtemp. erwärmt. Man filtriert über Celite, wäscht den Rückstand dreimal mit je 10 ml Ether/THF (1:1), vereinigt die organischen Phasen und arbeitet wie üblich auf. Das blaßgelbe Öl wird durch Säulenchromatographie (SiO_2 Ether) und Destillation gereinigt; 250 mg (65%) farbloses, viskoses **7**, Sdp. 100°C/0.01 Torr. – 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$, –40°C, TMS intern): $\delta = 5.92$ (schmales m, 4.2 olefin. H), 4.82 (br. s, 2 OH); 4.12, 3.82 (AB-System, $J = 12.9$ Hz, 2.8 Methylen-H von $O_B O_B$); 4.03, 3.97, 3.86 (pseudo-s, 0.96 Methylen-H von anderen OO-Isomeren); 3.31, 3.10 (AB-System, $J = 11.2$ Hz, 0.24 Methylen-H von CC); 2.60 (d, $J = 8.4$ Hz, ca. 0.7 Brückenkopf-H von $O_B O_B$); 2.50 (t, $J = 8.1$ Hz, ca. 0.2 Brückenkopf-H von anderen OO-Isomeren); 2.43 (überlagertes t, J ca. 7.5 Hz, ca. 0.2 Cyclopropyl-H); 2.14 (schmales m, 2.7 Cyclopropyl-H, wenig Brückenkopf-H). – (90 MHz, $[D_6]DMSO$, 120°C): $\delta = 4.25$ (s, 8 Bullvalen-H); 4.10 (br. s, 2 OH); 3.78 (s, 4 Methylen-H). Das Gleichgewichtsgemisch wird zu 65–70% von $O_B O_B$ -, zu 15–20% von anderen OO- und zu ca. 10% von CC-Isomeren beherrscht.

$C_{12}H_{14}O_2$ (190.2) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 75.61 H 7.49 Molmasse 190 (MS)

b) **7** wurde anfänglich durch Reduktion des Dialdehyds **4** dargestellt. Die Durchführung entspricht in etwa den Angaben unter a). Da ein gutes Resultat nicht reproduziert werden konnte, wird auf eine nähere Beschreibung verzichtet.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Bullvaleno-kronenether 1a–e: Zur Lösung von 380 mg **7** in 20 ml frisch dest. DMSO (über CaH_2) oder THF (über $LiAlH_4$) werden unter Stickstoff – wenn nicht anders angegeben – 150 mg NaH und 2.3 mmol des Di- oder Oligoethylenglycol-ditosylats gegeben. Die Mischung wird 80 h bei 40°C gerührt und anschließend mit ca. 2 ml Methanol

versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvak. wird der tiefbraune Rückstand mit ca. 15 ml Wasser aufgeschlämmt, die Suspension dreimal mit 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen, das gelbbraune Öl chromatographiert (Flash-Chromatographie und/oder PSC) und der Kronenether anschließend i. Vak. destilliert (sublimiert).

Bullvaleno[11 – 13]krone-3 (1a): Umsetzung in THF und DMSO; 950 mg Di-EGDT; Chromatographie: SiO_2 , Ether; nach Sublimation 66 mg (13%, 9% in DMSO), farbloses, kristallines **1a**, Schmp. 84 °C (aus Toluol).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (260.3) Ber. C 73.82 H 7.74 Gef. C 73.63 H 7.99 Molmasse 260 (MS)

Bullvaleno[14 – 16]krone-4 (1b): Umsetzung in THF und DMSO; 1.055 g Tri-EGDT; Chromatographie: SiO_2 , Ether/Aceton (9: 1); nach Destillation 122 mg (20%; 15% in DMSO) farbloses Öl, Sdp. ca. 80 °C (Badtemp.)/0.005 Torr.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (304.4) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 70.82 H 7.84 Molmasse 304 (MS)

Bullvaleno[17 – 19]krone-5 (1c): Umsetzung in THF und DMSO; 1.155 g Tetra-EGDT; Chromatographie: SiO_2 , Ether/Aceton (8: 2); nach Destillation 210 mg (30%; 18% in DMSO) farbloses Öl, Sdp. ca. 100 °C (Badtemp.)/0.005 Torr.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5$ (348.4) Ber. C 68.94 H 8.10 Gef. C 68.76 H 8.28 Molmasse 348 (MS)

Bullvaleno[20 – 22]krone-6 (1d): Umsetzung in THF und DMSO; 1.30 g Penta-EGDT; Chromatographie: SiO_2 , Ether/Aceton (7: 3), nach Destillation 196 mg (25%; 20% in DMSO; mit KH in THF Ausbeute Steigerung auf 30%), farbloses Öl, Sdp. ca. 110 °C (Badtemp.)/0.001 Torr.

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_6$ (392.5) Ber. C 67.32 H 8.22 Gef. C 67.22 H 8.14 Molmasse 392 (MS)

Bullvaleno[23 – 25]krone-7 (1e)

a) Umsetzung in DMSO mit 1.46 g Hexa-EGDT; Chromatographie: SiO_2 , Ether/Aceton (6: 4); 78 mg (9%) farbloses Öl, Sdp. ca. 120 °C (Badtemp.)/0.001 Torr.

b) Ansatz wie oben in THF, jedoch KH als Base; dazu werden 1.8 g einer 22.7proz. KH-Suspension in Öl unter Stickstoff mit *n*-Hexan ölfrei gewaschen. Nach der Aufarbeitung erhält man 130 mg (15%) **1e**.

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_7$ (436.5) Ber. C 66.03 H 8.31 Gef. C 65.48 H 8.36 Molmasse 436 (MS)

Komplexierungsversuche: Die Darstellung von Alkali- und Ammoniumpikrat erfolgte nach Lit.⁸⁾, die von *tert*-Butylammoniumrhodanid nach Lit.⁹⁾.

Komplexierung mit Alkali- und Ammoniumpikraten; UV-spektroskopische Bestimmung der Assoziationskonstanten: Gleiche Volumina (0.5 ml) einer 0.0150 M Bullvaleno-kronenether-Lösung in CHCl_3 und einer 0.0150 M wäßr. Lösung von Lithium-, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Methylammonium- oder *tert*-Butylammoniumpikrat werden vereinigt und bei Raumtemp. ca. 5 min geschüttelt. Im Fall von Rubidium- und Cäsiumpikraten schüttelt man 0.75 ml einer 0.010 M wäßr. Lösung des Pikrates und 0.5 ml einer 0.0150 M Kronenetherlösung in CHCl_3 . Die Phasentrennung wird durch Zentrifugieren erreicht. Die organische Phase wird vorsichtig abpipettiert. 0.1 ml dieser Lösung werden je nach Farbintensität auf das Fünf- bis Zehnfache mit Acetonitril (Uvasol) verdünnt. Die Konzentrationen der einzelnen verd. Lösungen werden durch UV-spektroskopische Messungen (λ_{max} um 380 nm) ermittelt. Die Ergebnisse sind Tab. 4 zu entnehmen.

Komplexierung mit *tert*-Butylammoniumrhodanid; ¹H-NMR-spektroskopische Bestimmung der Assoziationskonstanten: Gleiche Volumina (1 ml) einer 0.1 M Bullvaleno-kronenether-Lösung in CDCl_3 und einer 1 M *tert*-Butylammoniumrhodanid-Lösung in D_2O werden vereinigt und

bei Raumtemp. ca. 5 min geschüttelt. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase vorsichtig abpipettiert und das Verhältnis Salzkonzentration zur Ligandenkonzentration bestimmt. Die K_a -Werte finden sich in Tab. 5.

Bestimmung der Stöchiometrie der Komplexe: Zur Lösung von 0.1 – 0.08 mmol eines Kronenethers in ca. 5 ml Methanol gibt man 0.3 – 0.5 mmol – bei Lithiumpikrat nur 0.1 – 0.08 mmol – festes Pikrat und läßt bei Raumtemp., bisweilen auch bei 40°C, ca. 5 h rühren. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand im Hochvak. getrocknet. Man gibt ca. 0.5 ml CDCl_3 zu, filtriert über Glaswolle und mißt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Die Resultate finden sich in Tab. 6.

- ¹⁾ Als Auswahl möge gelten: ^{1a)} C. J. Pedersen und H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **84**, 16 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 16 (1972). – ^{1b)} D. J. Cram und J. M. Cram, *Science* **183**, 803 (1974). – ^{1c)} J. J. Christensen, D. J. Eatough und R. M. Izatt, *Chem. Rev.* **74**, 351 (1974). – ^{1d)} G. R. Newkome, J. D. Sauer, J. M. Roper und D. C. Hager, *Chem. Rev.* **77**, 513 (1977). – ^{1e)} D. J. Cram und J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.* **11**, 8 (1978). – ^{1f)} J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **8**, 85 (1979). – ^{1g)} N. S. Poonia, *Progr. Macrocycl. Chem.* **1**, 115 (1979). – ^{1h)} D. J. Cram und K. N. Trueblood, *Top. Curr. Chem.* **98**, 43 (1981).
- ²⁾ S. z. B. „atmende Kronenether“: ^{2a)} G. Schröder und W. Witt, *Angew. Chem.* **91**, 331 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 311 (1979); Kronenether mit Möbius-Schleife: ^{2b)} D. M. Walba, R. M. Richards und R. C. Haltiwanger, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3219 (1982).
- ³⁾ I. Yamashita, M. Fujii, T. Kaneda und S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 541.
- ⁴⁾ W. von E. Doering und W. R. Roth, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963).
- ⁵⁾ Die Stellung von Substituenten am Bullvalensystem wird wie folgt beschrieben: O_B olefinisch nahe dem Brückenkopf; O_C olefinisch nahe dem Cyclopropan; C am Cyclopropan; B am Brückenkopf. Sitzen beide Substituenten am gleichen Arm des Bullvalensystems, so wird dies durch das Symbol * ausgedrückt.
- ⁶⁾ Details s. K. Sarma, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1982.
- ⁷⁾ J. Altman, E. Babad, D. Ginsburg und M. B. Rubin, *Israel J. Chem.* **7**, 435 (1969).
- ⁸⁾ ^{8a)} S. S. Moore, T. L. Tarnowski, M. Newcomb und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6398 (1977). – ^{8b)} K. E. Koenig, G. M. Lein, P. Stuckler, T. Kaneda und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3553 (1979).
- ⁹⁾ ^{9a)} E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2564 (1977). – ^{9b)} J. M. Timko, S. S. Moore, D. M. Walba, P. C. Hiberty und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4207 (1977).
- ¹⁰⁾ R. Aldag, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1979.
- ¹¹⁾ B. Tümmeler, G. Maass, E. Weber, W. Wehner und F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4683 (1977).
- ¹²⁾ S. z. B. Lit. ^{1g,h)}.
- ¹³⁾ C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 391 (1970); D. Bright und M. R. Truter, *Nature (London)* **225**, 176 (1970), *J. Chem. Soc. B* **1970**, 1544.
- ¹⁴⁾ J. F. M. Oth, R. Merényi, G. Engel und G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3377.
- ¹⁵⁾ E. Vogel, W. Grimme, W. Meckel, H.-J. Riebel und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **78**, 599 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 599 (1966).
- ¹⁶⁾ H.-J. Riebel, Dissertation, Univ. Köln 1968.

[75/83]