

**Chromoionophore, VI<sup>1)</sup>****Neue Chromoionophore mit Azulen-Bausteinen und hoher Ba<sup>2+</sup>-Farbselektivität****Hans-Gerd Löhr und Fritz Vögtle\***Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 22. Februar 1984

Der Neutralligand **2b** zeigt in Lösung (Acetonitril) auf Zugabe von Bariumsalzen einen Farbumschlag von gelborange nach blauviolett, während er mit anderen Alkali- und Erdalkalimetallsalzen nur vergleichsweise geringe Farbänderungen nach orange bis rot bewirkt. Synthesen, spektroskopische Untersuchungen und Kationenselektivitäten der neuen 6-Aminoazulen-Kronenderivate **2a, b** und **3** werden beschrieben. Die Veränderungen der Absorptionsspektren der Liganden bei Salzzusatz werden im Hinblick auf Dipolmoment-Änderungen des Azulensystems beim Übergang vom Grund- zum photoangeregten Zustand erörtert.

**Chromoionophores, VI<sup>1)</sup>****New Chromoionophores with Azulene Units and High Color Selectivity for Ba<sup>2+</sup> Ions**

The neutral ligand **2b** in solution (acetonitrile) shows a color change from yellowish-orange to blueish-violet on addition of barium salts. Relatively little alterations of color from orange up to red are effected by other alkali and alkaline earth metal salts. The syntheses, spectroscopic investigations, and cation selectivities of the new 6-aminoazulene coronands **2a, b** and **3** are described. The band shifts in the absorption spectra are discussed in view of dipole moment changes of the azulene system proceeding from the ground- to the photoexcited state.

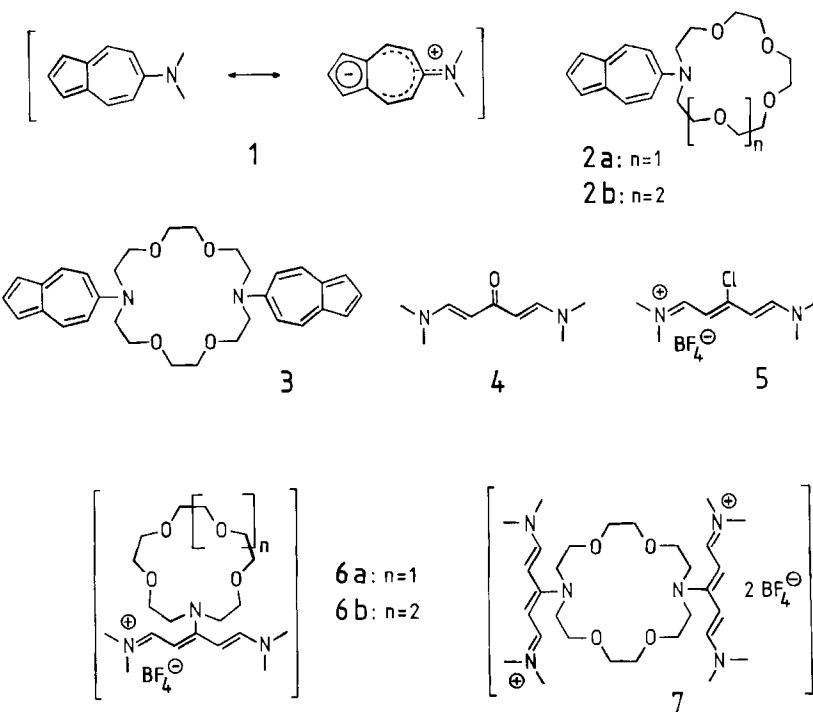
In den ersten Arbeiten über neutrale Farbstoffkronenether<sup>2)</sup> wurden unter anderem solche vorgestellt, in denen Monoazacoronanden<sup>3)</sup> als Ionophore über den Amin-Stickstoff an verschiedene Chromophore geknüpft sind. Der Amin-Stickstoff fungiert zugleich als Elektronendonator für Ligand-komplexierte Kationen wie auch für den jeweiligen Chromophor. Durch die Wechselwirkung mit im Ionophorteil eingelagerten Kationen wird der Chromophor im Grund- und angeregten Zustand unterschiedlich beeinflusst, so daß *hypsochrome* Verschiebungen der Vis-Absorptionsbanden resultieren.

Wir beschreiben nun neue Chromoionophore<sup>2c)</sup> mit 6-Aminoazulen als Chromophorteil und Azacoronanden als Ionophorteil, die *bathochrome* Verschiebungen der Vis-Absorptionsbanden bei Salzzusatz zeigen.

## 1. Synthesen

Die Neutralliganden **2a, b** und **3** lassen sich in Analogie zur Synthese des 6-(Dimethylamino)azulens (**1**)<sup>4)</sup> herstellen. Ausgehend von *4H*-Pyran-4-on erhält man mit Di-

methylamin durch nucleophile Ringöffnung 1,5-Bis(dimethylamino)-1,4-pentadien-3-on (**4**), welches mit *p*-Toluolsulfonylchlorid zum 3-Chlorpentacyanin-tetrafluoroborat **5** reagiert. 3-Tosylpentacyanin-tetrafluoroborat konnte nicht erhalten werden (vgl. Lit.<sup>4)</sup>). Umsetzung von **5** mit den entsprechenden Azacoronanden<sup>5)</sup> in THF führt über die nicht isolierten Zwischenstufen **6a, b** und **7** durch darauffolgende „*Hafner-Cyclisierung*“ mit Natriumcyclopentadienid<sup>6)</sup> zu den Azulen-Liganden in Ausbeuten von **4** (3) bzw. 54 – 71% (**2a, b**). 6-(Dimethylamino)azulen (**1**) entsteht als Nebenprodukt in unterschiedlichen Ausbeuten (vgl. Lit.<sup>4)</sup>).



## 2. Kation-selektive Beeinflussung der Lichtabsorption

Die Absorptionsmessungen wurden in Acetonitril als Standardlösungsmittel in Gegenwart überschüssiger Mengen von Alkali- und Erdalkalimetallsalzen [Ligandlösungen:  $10^{-3}$  M (**1, 2a, b**) bzw.  $2 \cdot 10^{-4}$  M (**3**), Molverhältnis Ligand:Salz 1:100] durchgeführt.

6-(Dimethylamino)azulen (**1**) zeigt im sichtbaren Bereich eine Absorptionsbande, die mit steigender Polarität des Solvens hypsochrom ( $\lambda_{\max}$  [nm]: Cyclohexan 505, Chloroform 475, Acetonitril 470) verschoben wird. Negative Solvatochromie<sup>7)</sup> beobachtet man in geringerem Ausmaß auch, wenn die Polarität des Lösungsmittels (Acetonitril) durch Salzzugabe erhöht wird (Abb. 1a). Im vorliegenden Fall ist die hypsochrome Verschiebung der Vis-Absorptionsbande meist mit *hyperchromen* Absorptionsänderungen verknüpft. Essigsäure ruft keine nennenswerten Änderungen im Absorptions-

spektrum von **1** hervor, während die Vis-Absorptionsbande mit Oxalsäure nahezu vollständig verschwindet (Abb. 1a) und von einer Farbänderung nach gelb begleitet ist.

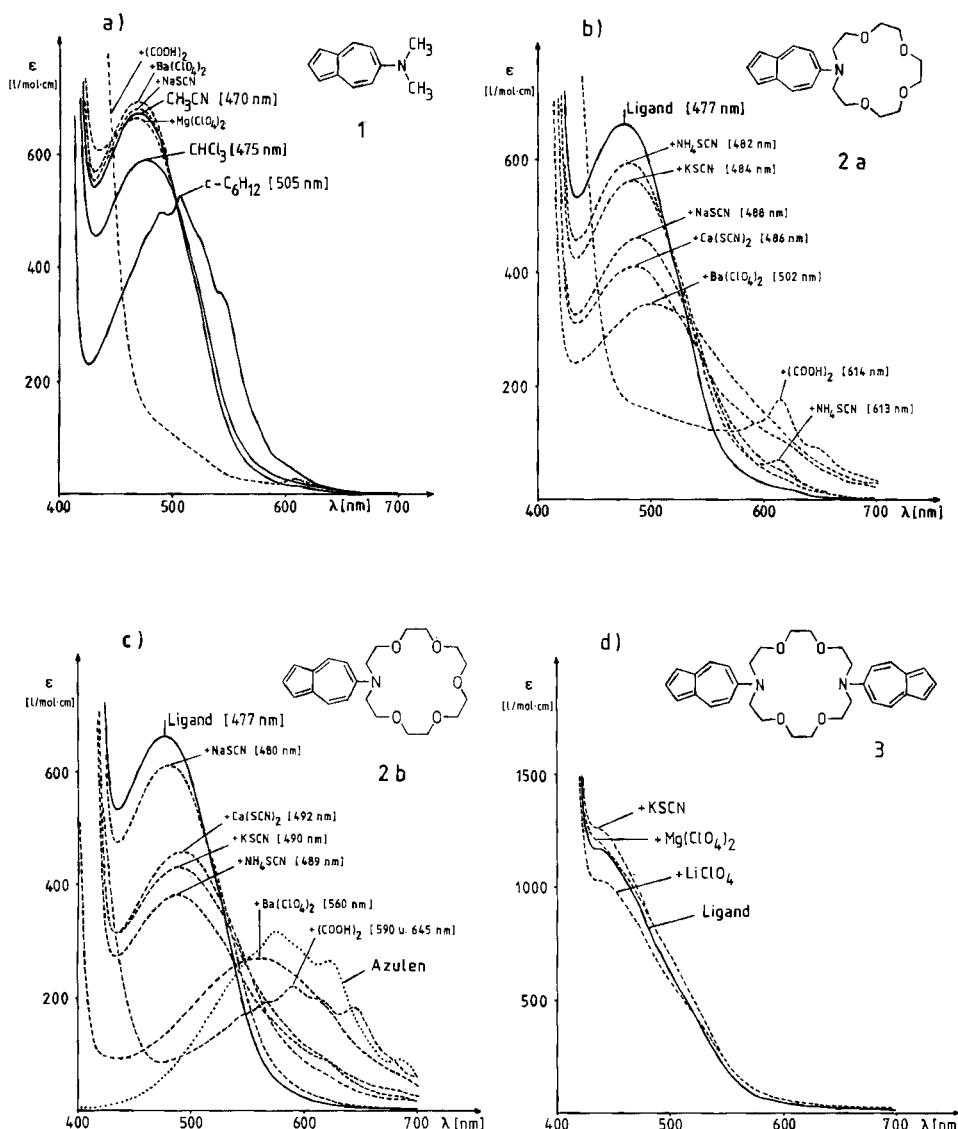


Abb. 1. Ausschnitte aus den Elektronenspektren der Verbindungen a) **1** ( $10^{-3}$  M) in Acetonitril,  $5 \cdot 10^{-4}$  M in CHCl<sub>3</sub>,  $10^{-4}$  M in Cyclohexan); b) **2a** ( $10^{-3}$  M); c) **2b** ( $10^{-3}$  M); d) **3** ( $2 \cdot 10^{-4}$  M) in Acetonitril (salzfrei und in Gegenwart überschüssiger Salze). — Ligandlösung, - - - Ligandlösung + Salz im Molverhältnis Ligand: Salz ca.  $10^{-2}$ , ··· Azulen  $5 \cdot 10^{-4}$  M in Acetonitril (zum Vergleich)

Die Coronanden **2a** und **b** zeigen im Gegensatz zur Vergleichssubstanz **1** bathochromie Verschiebungen der Absorptionsbande bei Salzzusatz (Abb. 1 b, c). Der durch Erhöhung der Solvenspolarität hervorgerufene „unspezifische“ Salzeinfluß auf den Chromophor wird hier durch eine „spezifische“ Kation-Chromophor-Wechselwirkung überlagert. Ein im Ionophorteil der Liganden komplexiertes Kation kann den Chromophor durch die verstärkte elektronische Wechselwirkung mit dem Amin-Stickstoff wirkungsvoller beeinflussen. Die bathochromen Bandenverschiebungen sind stets mit *hypochromen* Absorptionsänderungen verbunden. Bei der Variation des Anions [z. B. NaSCN/NaClO<sub>4</sub>] beobachtet man nur unwesentliche Unterschiede in den Spektren (vgl. Tab. 1). Die Veränderungen in den Spektren und die Farbänderungen von **1**, **2a**, **b** bei Zusatz von Oxalsäure unterscheiden sich signifikant (vgl. Abb. 1; **1**: gelb, **2a**: grünlich gelb, **2b**: grün).

Tab. 1. Verschiebungen der Maxima der langwelligeren Absorptionsbanden ( $\Delta\lambda_{\max} [\text{nm}]$ ) der Verbindungen **1** und **2a**, **b** (Konz.  $10^{-3}$  M in Acetonitril) bei Salzzugabe (Molverhältnis Ligand:Salz ca.  $10^{-2}$ )

$\lambda_{\max} [\text{nm}]$ ( $\log \epsilon$ )	<b>1</b> 470 (2.82)	<b>2a</b> 477 (2.82)	<b>2b</b> 477 (2.82)
Salze $\Delta\lambda_{\max} [\text{nm}]$ ( $\log \epsilon$ )			
LiClO <sub>4</sub>	-1 (2.83)	11 (2.70)	3 (2.78)
NaClO <sub>4</sub>	-1 (2.83)	11 (2.66)	3 (2.77)
NaSCN	-1 (2.83)	11 (2.66)	3 (2.78)
KSCN	-1 (2.84)	7 (2.75)	13 (2.63)
RbI <sup>a)</sup>	-  	2 (2.79)	7 (2.70)
NH <sub>4</sub> SCN	-  	5 <sup>b)</sup> (2.77)	12 (2.57)
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-2 (2.82)	8 (2.65)	9 (2.72)
Ca(SCN) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	-1 (2.84)	9 (2.61)	15 (2.65)
Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-1 (2.84)	25 (2.52)	83 (2.42)
Ba(SCN) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	-  	20 (2.58)	83 (2.44)
(CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O		137 (2.20)	113 (2.33)
			168 (2.25)

<sup>a)</sup> Molverhältnis Ligand:Salz > 0.02. - <sup>b)</sup> Sowie neue Bande bei 613 nm (1.88); siehe Abb. 1 b.

Obwohl der Ionophorteil des Liganden **3** formal die gleiche Ringgröße wie in **2b** aufweist, sind die Veränderungen im Absorptionsspektrum bei Salzzusatz vergleichsweise

gering (Abb. 1d). Die meisten durch Salz bewirkten Veränderungen, welche die Vis-Absorptionsbande ohne ausreichend ausgebildete Maxima als Schulter der kürzerwelligen Bande erscheinen lassen, sind eher „unspezifischen“ Wechselwirkungen zuzuschreiben<sup>8)</sup>.

Alle gemessenen Verschiebungswerte ( $\lambda_{\max}$ ) und Extinktionskoeffizienten ( $\log \epsilon$ ) der Verbindungen **1**, **2a**, **b** bei Salzzugabe sind in Tab. 1 aufgeführt.

Die hohe Sensitivität und Farbselektivität<sup>9)</sup> des Chromoionophors **2b** gegenüber Bariumsalzen äußert sich visuell durch einen Farbumschlag von gelborange nach blauviolettt, der leicht im Reagenzglasversuch demonstriert werden kann. Mit den anderen Salzen wurden Farbveränderungen bis maximal rot ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) erzielt. Die außergewöhnliche Selektivität dieses Farbeffektes lässt sich durch den Koeffizienten  $S_{Ba^{2+}/Ca^{2+}} = \frac{\Delta\lambda_{\max}(Ba^{2+})}{\Delta\lambda_{\max}(Ca^{2+})} = 5.5$  quantifizieren<sup>9)</sup>. Die stärksten Farbeffekte mit dem Liganden **2a** weisen Barium-, Calcium- und Natriumsalze auf. Sie bewirken eine Farbvertiefung nach rot bzw. rotbraun. Der geringfügige Salzeinfluß auf den Liganden **3** (erkennbar im Absorptions- und  $^1H$ -NMR-Spektrum) ist visuell kaum wahrnehmbar.

Die hohe Farbselektivität des Liganden **2b** gegenüber  $Ba^{2+}$  in der Erdalkali- und  $K^+$  in der Alkali-Reihe dürfte auf die hohe Partialladung am Amin-Stickstoff im Grundzustand zurückzuführen sein: Kleinere Ionen wie  $Na^+$  und  $Ca^{2+}$  können eine Koordination am positiv polarisierten Stickstoffatom bei der Komplexierung weitgehend vermeiden, da sie schon von den fünf Coronand-Sauerstoffatomen ausreichend umhüllt und stabilisiert werden. Das größere  $Ba^{2+}$ -Ion benötigt wie  $K^+$  und  $NH_4^+$  einen Coronanden von der Größe der [18]Krone-6<sup>11)</sup> zur optimalen Komplexierung. Daher ist in den Komplexen **2b** ·  $Ba^{2+}$ , **2b** ·  $K^+$  und **2b** ·  $NH_4^+$  eine vergleichsweise starke Wechselwirkung des Kations mit dem positiv polarisierten Stickstoffatom durch die sterischen Verhältnisse gegeben.

Es sei darauf hingewiesen, daß das Ausmaß der  $\lambda_{\max}$ -Verschiebung keine zwingende Aussage über die relative Größe der Komplexkonstanten beinhaltet. Bei Farbstoff-Kronenethern mit Aza-coronanden als Ionophore – in denen das Stickstoffatom gleichzeitig eine Donorfunktion für den Chromophor besitzt – wird die größere  $\lambda_{\max}$ -Verschiebung in der Regel mit demjenigen Kation erzeugt, welches den Ligandenhohlräum optimal ausfüllt, während das nächstkleinere Kation die höhere Komplexkonstante aufweist. So zeigt z. B. der Dinitrostilben-Ligand **8** in der Alkalimetall-Reihe mit  $K^+$  die größte  $\lambda_{\max}$ -Verschiebung, obwohl  $Na^+$  eine etwa um den Faktor 4 höhere Komplexkonstante (in Acetonitril) aufweist<sup>12)</sup>. Diese Tatsache lässt sich auf die geringere elektrostatische Wechselwirkung des  $Na^+$ -Ions mit dem positivierten Donor-Stickstoff des Chromophors zurückführen. Es verwundert daher nicht, daß der Ligand **3** aufgrund der beiden chromophoren Donor-Stickstoffatome nur ein schwaches Komplexierungsvermögen und überwiegend unspezifische Veränderungen im Absorptionsspektrum bei Salzzugabe aufweist. Möglicherweise ist bei **3** auch ein struktureller Effekt als Folge des starken  $sp^2$ -Charakters der Amin-Stickstoffatome wirksam, der den Ligandenhohlräum einschnürt.

Die Selektivität lipphiler Membranen (vgl. Lit.<sup>10b)</sup>), gegenüber Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen ändert sich bei Zusatz der Liganden **2a**, **b** als Carriermoleküle nur geringfügig<sup>13)</sup>; monovalente Kationen sind gegenüber divalenten – wie für Coronanden typisch – etwas bevorzugt. Die deutlichsten Verschiebungen der Selektivitätskoeffizienten der lipophilen Membran durch die Liganden werden gegenüber Protonen

(Faktor ca. 10<sup>3</sup>), in der Alkali-Ion-Reihe mit **2a** gegenüber Li<sup>+</sup> und Na<sup>+</sup>, mit **2b** gegenüber Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> (Faktor jeweils ca. 10) beobachtet<sup>13)</sup>.

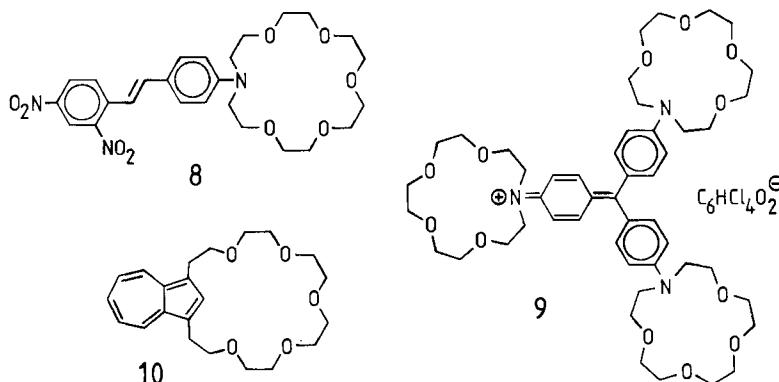
Die Meßergebnisse zeigen, daß sich die Farbselektivität signifikant von anderen Selektivitätsgrößen unterscheidet. Sterische und elektronische Faktoren wie z. B. das Verhältnis von Ligand-Hohlraumgröße zur Kationgröße und die Ladungsdichte des komplexierten Kations dürften dafür im wesentlichen verantwortlich sein.

Vergleicht man das Absorptionsverhalten der Azulen-Kronen **2a** und **b** mit dem des Stilben-Liganden **8**, so fällt auf, daß die  $\lambda_{\max}$ -Verschiebung mit den Liganden **2a**, **b** bathochrom ist, während sie bei **8** und analogen Azacoronand-substituierten Farbstoffkronenethern<sup>a,b)</sup> hypsochrom ist.

Eine qualitative Deutung der unterschiedlichen Verschiebungen erscheint einfach: Ein am freien Elektronenpaar des Amin-Stickstoffatoms koordiniertes Kation vermindert den Einfluß der Aminogruppe (+M-Effekt) derart, daß eine Farbänderung und entsprechende Verschiebung im Absorptionsspektrum „in Richtung des jeweiligen unsubstituierten Chromophors“ erfolgt. So verändern sich Farbe und Absorptionsspektren der 6-Aminoazulen-Liganden **2a** und **b** mit „wachsender Inaktivierung der Aminogruppe“ in Richtung azulenblau (vgl. Abb. 1c). Analog zeigt der Ligand **8** bei Salzzusatz eine hypsochrome Annäherung des Absorptionsverhaltens an das Spektrum des 2,4-Dinitrostilbens<sup>2b</sup>).

Die angeführte Betrachtungsweise beruht auf der Annahme, daß ein im Ionophorteil eingelagertes Kation eine Ladungsdichteverziehung im Chromophor bewirkt und so den Grund- und Anregungszustand beeinflußt, d.h. der gesamte Kationkomplex wird als neuer Chromophor aufgefaßt.

Die Betrachtungsweise versagt bei Cyanin- und Triphenylmethanfarbstoff-Kronenethern. Eine Verminderung des +M-Effektes des Amin-Stickstoffatoms in **9** durch komplexierte Kationen würde sich durch eine Veränderung des Absorptionsspektrums „in Richtung“ des unsubstituierten Triphenylmethan-Farbstoffs auswirken. Sowohl **9** als auch andere Di- und Triphenylmethan-Coronanden zeigen jedoch keine Veränderungen in ihren Absorptionsspektren auf Zusatz von Alkali- und Erdalkalimetallsalzen<sup>2a)</sup>.



Betrachtet man dagegen das Dipolmoment des jeweiligen Chromophors entsprechend den gut untersuchten Modellen der Solvatochromie und Elektrochromie<sup>14)</sup> im jeweiligen elektronischen Zustand als konstant, so wird je nach Größe und Richtung des

Dipolmomentes eine unterschiedlich starke Stabilisierung bzw. Destabilisierung von Grund- und Anregungszustand durch Kationen erfolgen. Wendet man diese Betrachtungsweise der Ion-Dipol-Wechselwirkung auf das o.a. Problem an, so kommt man qualitativ zu gleichen Ergebnissen:

Bei der elektronischen Anregung vergrößert sich das Dipolmoment des 4-(Dimethylamino)-4'-nitrostilbens von 7.1 auf 26 D<sup>14)</sup>, d.h. es erfolgt eine Ladungsdichteverschiebung in Richtung des chromophoren Acceptors, wodurch die positive Partialladung am Donor-Stickstoffatom zunimmt. Unter der Annahme, daß die Dipoleigenschaften des 4-(Dimethylamino)-4'-nitrostilbens näherungsweise auf den Chromophor in **8** übertragbar sind, ist bei der Komplexierung von Kationen durch die elektronische Wechselwirkung mit den Chromophor-Dipolen im Grund- und Anregungszustand eine stärkere Destabilisierung des angeregten Zustandes und damit eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande zu erwarten (vgl. Lit.<sup>2b)</sup>).

Cyanin-, Di- und Triphenylmethan-Farbstoffe weisen je nach Symmetrie keine oder nur sehr geringe Dipolmomentänderungen bei der elektronischen Anregung auf<sup>15)</sup>. Die „Inaktivität“, d.h. die Erhaltung des Absorptionsspektrums bei Zusatz von Salzen steht daher im Einklang mit dem Ion-Dipol-Modell der Kation-Chromophor-Wechselwirkung.

Analog läßt sich die hypsochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande von Azulen-Coronanden wie **10**<sup>1)</sup> bei Salzzusatz deuten. Hier ist der Ionophorteil mit dem im Grundzustand negativ polarisierten Fünfring des Azulens verknüpft. Bei der elektronischen Anregung des Azulens erfolgt eine Umkehrung der Richtung des Dipolmomentes<sup>16)</sup>. Die Ion-Dipol-Wechselwirkungen komplexierter Kationen mit dem π-System des Azulens in **10** sollten daher den elektronischen Grundzustand stabilisieren und den Anregungszustand destabilisieren, was der beobachteten hypsochromen Verschiebung entspricht.

Infolge der negativen Solvatochromie des Chromophors **1** kann man annehmen, daß hier bei der elektronischen Anregung eine Verringerung oder wie beim Azulen selbst eine Umkehrung des Dipolmoments erfolgt (vgl. Lit.<sup>14)</sup>), d.h. eine Ladungsdichteverschiebung vom Fünfring zum N-substituierten Siebenring eintritt. Eine positive Ladung in der Nähe des Amin-Stickstoffatoms wird daher den Anregungszustand stabilisieren bzw. weniger stark destabilisieren als den Grundzustand. Diese Betrachtung korrespondiert mit den beobachteten bathochromen Verschiebungen der Chromoionophore **2a** und **b** mit Kationen.

Weitere Messungen und Berechnungen werden zeigen, ob sich die hyper- und hypochromen Absorptionsänderungen aus der Feldabhängigkeit des Übergangsmomentes ergeben und ob die hypo- und bathochromen Verschiebungen quantitativ zu belegen sind.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. W. Simon und Herrn M. Läubli (ETH Zürich) für die Messung der Kationselektivitäten in lipophilen Membranen, Herrn Prof. Dr. W. Baumann, Mainz, für fruchtbare Diskussionen und Herrn D. Boger für experimentelle Mithilfe.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Mikroskopheiztisch (Reichert, Wien), unkorrigiert. – Säulenchromatographie: Kieselgel Merck, 0.063–0.1 mm. –  $^1\text{H-NMR}$ : EM-390 (Varian) 90 MHz, Standard TMS<sub>int.</sub>, Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub> und CD<sub>3</sub>CN. – UV-Vis-Spektren: Cary 219-Spektrophotometer der Fa. Varian (Spaltbreite 0.5 nm). Zur Messung der Salzabhängigkeiten wurden jeweils 0.50 mmol Salz bei Raumtemp. in 5 ml 10<sup>-3</sup> M (**1**, **2a**, **b**) bzw. 2 · 10<sup>-4</sup> M (**3**) Ligandlösung (Acetonitril) gelöst. Bei unvollständiger Auflösung der Salze [RbI, Ba(SCN)<sub>2</sub>] wurde abfiltriert und die klare Lösung in 2-ml-Quarzküvetten übergeführt.

**1,5-Bis(dimethylamino)-1,4-pentadien-3-on (4):** Eine Lösung von 0.96 g (10.0 mmol) 4-H-Pyran-4-on (käuflich, Fa. Aldrich, wird vor der Verwendung durch Lösen in Chloroform, Filtrieren und Einengen i. Vak. gereinigt) in 30 ml Methanol wird bei 0°C mit 5 ml kond. Dimethylamin versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Man engt i. Vak. bis zur Trockne ein. Ausb. 1.66 g (98%), Schmp. 106–108°C (Lit.<sup>4)</sup> 108–110°C).

**4-Chlor-1,1,7,7-tetramethyl-1,7-diaza-1,3,5-heptatrienylum-tetrafluoroborat (5):** Eine Lösung von 1.68 g (10.0 mmol) **4** und 3.30 g (25.0 mmol) Natriumtetrafluoroborat in 100 ml absol. Dichlormethan wird bei 0°C unter Rühren portionsweise mit 1.90 g (10.0 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid versetzt und 2 h gerührt. Man engt i. Vak. auf ca. 20 ml ein und läßt über Nacht bei 0°C auskristallisieren. Die Kristalle werden abgesaugt und aus Dichlormethan umkristallisiert. Ausb. 2.25 g (90%) gelbe Nadeln mit Zers.-P. 210°C (Lit.<sup>4)</sup> Schmp. 210–212°C).

Tab. 2. Daten der Verbindungen **1**–**3**

Nr.	Ausb. [%] (mg)	Schmp. [°C]	$\lambda_{\max}$ [nm] <sup>a)</sup> (log ε)	Summenformel (Molmasse)	Analyse bzw. hoch- aufgelöstes MS C H N	$R_F$ <sup>b)</sup>
<b>1</b>	5–40 <sup>c)</sup> (8–68)	175 <sup>d)</sup> (Lit. <sup>4)</sup> 175–177)	470 (2.82)	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N (171.2)	Ber. 171.1048 Gef. 171.1042	0.57
<b>2a</b>	71 (245)	pastös	477 (2.82)	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub> (345.4)	Ber. 69.54 7.88 4.05 Gef. 69.21 7.92 4.01 Ber. 345.1940 Gef. 345.1930	0.43
<b>2b</b>	54 (210)	pastös	477 (2.82)	C <sub>22</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O (407.5)	Ber. 64.84 8.16 3.44 Gef. 64.61 7.73 3.26 Ber. 389.2202 Gef. 389.2222	0.29
<b>3</b>	4 (10)	187–190	437 <sup>e)</sup> (3.06)	C <sub>32</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (514.7)	Ber. 514.2863 Gef. 514.2831	0.53

<sup>a)</sup> In Acetonitril. – <sup>b)</sup> Alufolien Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neutral 60 F<sub>254</sub>, Eluent: Essigester (**2a**, **b**, **3**) bzw. Petrolether 40–60°C/Essigester (10:1) (**1**). – <sup>c)</sup> Als Nebenprodukt bei der Synthese von **2a**, **b** und **3** (vgl. Lit.<sup>4)</sup>). – <sup>d)</sup> Aus Cyclohexan. – <sup>e)</sup> Als Schulter einer kürzerwelligen Absorptionsbande (vgl. Abb. 1d).

***N,N-Dimethyl-6-azulenamin (1), 13-(6-Azulenyl)-1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadecan (2a), 16-(6-Azulenyl)-1,4,7,10,13-pentaoxa-16-azacyclooctadecan (2b) und 7,16-Di(6-azulenyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan (3):***

Eine Suspension von 0.25 g (1.00 mmol) **5** und 0.52 g (2.40 mmol) Monoaza[15]krone-5, 0.63 g (2.40 mmol) Monoaza[18]krone-6 bzw. 0.131 g (0.50 mmol) Kryptofix-[2.2] (Fa. Merck) in 100 ml THF wird 16 h unter Rückfluß erhitzt (nach

ca. 6 h erhält man eine klare Lösung). Anschließend wird mit 3 ml einer 3 M (ca. 10 mmol) Natriumcyclopentadienid-Lösung in THF versetzt und weitere 6 h zum Sieden erhitzt. Man engt i. Vak. ein, extrahiert den schwarzen Rückstand erschöpfend mit Essigester und chromatographiert über Kieselgel mit Essigester/Petrolether 40–60°C (1:10): 1. orangefarbene Fraktion = 1, nach Elution mit Essigester: zweite orangefarbene Fraktion  $\triangleq$  Liganden **2a, b** bzw. 3. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): **2a**:  $\delta = 3.57 - 3.79$  (m, 20H), 6.50 (d,  $J = 11$  Hz, 2H), 7.10 (d,  $J = 3.5$  Hz, 2H), 7.37 (t,  $J = 3.5$  Hz, 1H), 8.06 (d,  $J = 11$  Hz, 2H); **2b**:  $\delta = 3.60 - 3.79$  (m, 24H), 6.50 (d,  $J = 11$  Hz, 2H), 7.06 (d,  $J = 3.5$  Hz, 2H), 7.31 (t,  $J = 3.5$  Hz, 1H), 8.00 (d,  $J = 11$  Hz, 2H); **3**:  $\delta = 3.64 - 3.82$  (m, 24H), 6.49 (d,  $J = 11$  Hz, 2H), 7.09 (d,  $J = 3.5$  Hz, 2H), 7.38 (t,  $J = 3.5$  Hz, 1H), 8.05 (d,  $J = 11$  Hz, 2H).

- 1) V. Mitteil.: *H.-G. Löhr, F. Vögtle, W. Schuh und H. Puff*, Chem. Ber. **117**, 2839 (1984).
- 2) 2a) *J. P. Dix und F. Vögtle*, Angew. Chem. **90**, 893 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 857 (1978). – 2b) *J. P. Dix und F. Vögtle*, Chem. Ber. **113**, 457 (1980). – 2c) *J. P. Dix und F. Vögtle*, Chem. Ber. **114**, 638 (1981).
- 3) Zur Nomenklatur von Coronanden siehe: *E. Weber und F. Vögtle*, Inorg. Chim. Acta **45**, L 65 (1980).
- 4) *W. Bauer und U. Müller-Westerhoff*, Tetrahedron Lett. **1972**, 1021.
- 5) *W. Offermann und E. Weber*, Chem. Ber. **117**, 234 (1984).
- 6) *K. Hafner und H. Kaiser*, Liebigs Ann. Chem. **618**, 148 (1958).
- 7) *S. Hüning, G. Bernhard, W. Liptay und W. Brenninger*, Liebigs Ann. Chem. **690**, 9 (1965).
- 8) Vgl. negative Solvatochromie von **3**:  $\lambda_{\max}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) 339 nm, ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 337 nm.
- 9) In Anlehnung an die gebräuchlichen Definitionen für Selektivitätsfaktoren bei neutralen Iono- phoren<sup>10)</sup> schlagen wir vor, den Begriff Farbselektivität als  $S_{ij} = \Delta\lambda_{\max,i}/\Delta\lambda_{\max,j}$  zu verwenden, mit  $\Delta\lambda_{\max,i}(j) =$  Verschiebung des Absorptionsmaximums durch die Spezies *i(j)*. Aufgrund des positiv polarisierten Amin-Stickstoffs und damit verknüpften sterischen Effekten unterscheidet sich die Farbselektivität gegenüber Kationen von den thermodynamischen Selektivitätsfaktoren (Näheres siehe Text).
- 10) 10a) Zur Komplexstabilität und -selektivität bei Kronenethern siehe *F. Vögtle und E. Weber* in The Chemistry of Functional Groups, Suppl. E, Part 1, S. 92, *S. Patai* (Hrsg.), Wiley and Sons, Chichester 1980. – 10b) Zur Membranselektivität siehe *W. E. Morf, D. Ammann, R. Bissig, E. Pretsch und W. Simon* in Progress in Macrocyclic Chemistry, Vol. 1, S. 16, *R. M. Izatt und J. J. Christensen* (Hrsg.), Wiley and Sons, New York 1979.
- 11) *H. K. Frensdorff*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 600 (1971).
- 12) *B. Tümmler und G. Maaß*, in Vorbereitung; wir danken Herrn Dr. *B. Tümmler* und Herrn Prof. Dr. *G. Maaß* sehr für die Mitteilung der Ergebnisse vor der Veröffentlichung.
- 13) Membranzusammensetzung: 65–66% (*o*-Nitrophenyl)octylether, 32–33% PVC, Liganden ca. 1%, Kalium-tetrakis(4-chlorphenyl)borat 66–80 mol-%, bezogen auf Liganden. Für die Mitteilung der Meßergebnisse sind wir Herrn Prof. Dr. *W. Simon*, ETH Zürich, sehr dankbar.
- 14) *W. Liptay*, Angew. Chem. **81**, 195 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 177 (1969).
- 15) Vgl. *C. Reichardt*, Solvent Effects in Organic Chemistry, S. 189–223, Verlag Chemie, Weinheim-New York 1979.
- 16) *W. Baumann*, Chem. Phys. **20**, 17 (1977).

[64/84]