

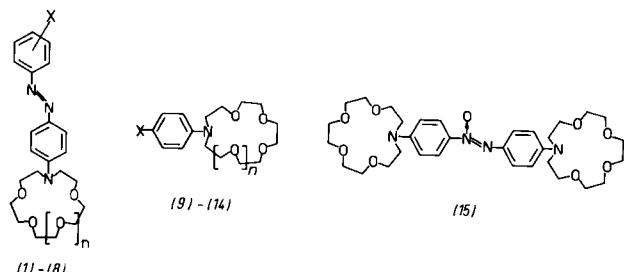
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorfristliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

## Ionenselektive Kronenether-Farbstoffe

Von J. Peter Dix und Fritz Vögtle<sup>[\*]</sup>

Eine molekulare Kombination von Farbstoffen mit Kronenethern ist aus mehreren Gründen wünschenswert: Zunächst interessiert der Einfluß der durch Kronenether-Strukturelemente möglichen selektiven Komplexbildung mit Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Ionen<sup>[1]</sup> auf die Absorption des Chromophors. Darüber hinaus sollten sich Kronenether-Farbstoffe z. B. zum Nachweis des Phasentransfers von Salzen und zum Studium des Ionentransports durch lipophile Medien<sup>[2]</sup> eignen.

Wir haben Kronenether derartig in Farbstoffmoleküle einbezogen, daß bei der Komplexierung mit Kationen der Chromophor unmittelbar beeinflußt wird: Die Dimethylaminogruppe in den Azofarbstoffen Methylorange, Methylrot u. a. wurde formal gegen eine „Kronenetheramin“-Gruppe ausgetauscht.



Zur Synthese der Verbindungen (1)–(8) stellten wir zunächst die *N*-Phenylkronenetheramine (9)–(11) verschiedener Ringweite dar und überführten sie durch Azokupplung in (1)–(8). (9) wurde zum *p*-Nitrosodimethylanilin-analogen Kronenether (12) umgesetzt; durch Reduktion von (12) entstanden (13) sowie (15); Vilsmeier-Reaktion von (9) liefert den Aldehyd (14) (Daten siehe Tabelle 1).

[\*] Prof. Dr. F. Vögtle [†], Dipl.-Chem. J. P. Dix  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

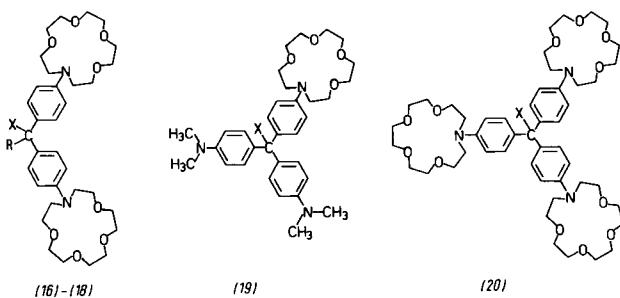
[†] Korrespondenzautor.

Tabelle 1. Daten der synthetisierten Kronenether-Farbstoffe. Von den aufgeführten Verbindungen wurden korrekte Analysen oder hochauflöste Massenspektren und einheitliche Dünnschichtchromatogramme erhalten.

Verb	n	Fp [°C]	$\lambda_{\max}$ [nm]	Komplex mit (Fp [°C])
(1)	<i>p</i> -SO <sub>3</sub> Na	1	138–145	418
(2)	<i>o</i> -COONa	1	139–149	
(3)	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	1	132–134	474 LiClO <sub>4</sub> (254–256) NaSCN (168–171) [b] KSCN (145)
(4)	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	2	111–116	474 [c] 477
(5)	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	3	95–97	477
(6)	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	1	110	435.5
(7)	<i>p</i> -COOEt	1	115	440
(8)	H	1	[b]	413
(9)	H	1	44–45	NaClO <sub>4</sub> (153–156)
(10)	H	2	30–35	KSCN (137–142)
(11)	H	3	fl. [b]	
(12)	<i>p</i> -NO	1	127	420 NaSCN (160)
(13)	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	1	46	
(14)	<i>p</i> -CHO	1	80	
(15)			145–151	421.5
(16a)	H	H	1	80–85
(16b)	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H	H	1	—
(17a)	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	117–121
(17b)	C <sub>6</sub> HCl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	622, 426.5
(18a)	H	[d]	1	125–127
(18b)	Cl	[d]	1	587.0
(19a)	H		1	fl.
(19b)	C <sub>6</sub> HCl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		1	588.0
(20a)	H		1	fl.
(20b)	C <sub>6</sub> HCl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		1	489.5
(21)				470

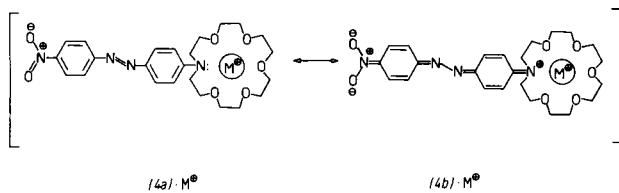
[a] In Acetonitril. [b] Diese eindeutig nachgewiesenen Verbindungen (NMR, MS) konnten nicht völlig rein erhalten werden. [c] In Methanol. [d] R = *p*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Um verschiedene Farbstoffsysteme vergleichen zu können, wurden auch die Dimethylaminogruppen des Diphenylmethan-Farbstoffs Michlers Hydrolblau und der Triphenylmethan-Farbstoffe Malachitgrün und Kristallviolett sukzessive durch „Kronenetheramin“-Gruppen ersetzt. Die Synthese der Verbindungen (16)–(20) gelang durch Friedel-Crafts-Reaktion von (9) mit Carbonylverbindungen (Daten der isolierten Leukoverbindungen – X = H – siehe Tabelle 1).



Bei der selektiven Einlagerung von Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- und Schwermetall-Ionen sowie H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> in derartige Kronenether-Farbstoffe sollte der Chromophor unmittelbar am Stickstoffatom des Kronenetheramins selektiv

beeinflußt werden, da dessen zur Mesomerie beitragendes einziges Elektronenpaar durch die positive Ladung des Gastions je nach dessen Art mehr oder weniger beansprucht wird<sup>[3]</sup>:



Wie die UV-Spektren der *p*-Nitrophenyl-Azofarbstoffe (3)–(5) zeigen, ergeben sich in der Tat je nach Kation starke und differenzierte Unterschiede im Vergleich zum nur wenig ionenaktiven „Mutterfarbstoff“ (21) mit Dimethylaminogruppe (Tabelle 2).

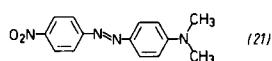


Tabelle 2. Differenz ( $\Delta\lambda$ ) zwischen der intensivsten Absorptionsbande der Kronenether-Farbstoffe (3)–(5) und der Vergleichssubstanz (21) vor und nach Salzzusatz (in Acetonitril); Konzentrationen Ligand:Salz  $\leq 1:10$ . –: hypsochrome Verschiebung, +: bathochrome Verschiebung.

zugefügtes Salz	Differenz ( $\Delta\lambda$ ) [nm]			
	(3)	(4)	(5)	(21)
LiClO <sub>4</sub>	– 10	– 4	– 7	+ 1
LiI	– 9.5	– 3.5	– 7.5	
NaClO <sub>4</sub>	– 8.5	– 10	– 5.5	
NaSCN			– 4.5	
NaI	– 8.5	– 7	– 5	0
KI	0	– 20	– 5.5	+ 1
KSCN	– 1.5		– 5	
RbI	0	– 6.5	– 7	
CsI	0	– 4.5	– 11	
MgI <sub>2</sub>	– 1.5	– 13	– 3	[4]
Ca(SCN) <sub>2</sub>	– 7.5	– 26	– 13	+ 1
BaI <sub>2</sub>	[a]	– 120		
Ba(SCN) <sub>2</sub>	[a]	– 117.5	– 7	+ 1
CuCl <sub>2</sub>	– 19		– 2	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CNH <sub>3</sub> SCN		– 2		
NH <sub>4</sub> SCN		– 8		
ZnCl <sub>2</sub>	+ 0.5			

[a] – 2 bis – 10; stark von der Salzkonzentration abhängig.

Bei Variation der Ringweite tritt die erwartete selektive Komplexierung mit den zugesetzten Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen ein, die zu stark unterschiedlichen Verschiebungen oder Intensitätsänderungen der Absorptionsbanden führt. Das zum Kronenetherhohlraum räumlich passende Alkalimetall-Ion verursacht jeweils die stärkste Hypsochromie: Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> für (3), K<sup>+</sup> für (4), Cs<sup>+</sup> für (5). Wie aus Tabelle 2 weiter hervorgeht, ist die Änderung der Absorptionsbanden für den [18]Krone-Farbstoff (4) und Ba<sup>2+</sup>-Ionen am stärksten ( $\Delta\lambda \approx 120$  nm). Für die kleineren und größeren Kronenetheramine (3) und (5) erhält man beträchtlich geringere Absorptionsänderungen; für den „Mutterfarbstoff“ (21) selbst findet man weder nennenswerte Wellenlängenverschiebungen bei Ionenzusatz (z. B.  $\Delta\lambda = + 1$  nm für Ba<sup>2+</sup><sup>[4]</sup>) noch eine Ionenselektivität der Lichtabsorption.

Aus Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß die Anionen nur einen geringen Einfluß auf die Absorption haben.

Das Auftreten der Bande bei 357 nm bei Zugabe von Ba<sup>2+</sup>-Salzen zu (4) könnte darauf zurückzuführen sein, daß dieses Kation wegen des zum Kronenetherhohlraum passenden Volumens und der hohen Ladungsdichte das „freie“ Elektro-

nenpaar am Aminstickstoff so stark beansprucht [vgl. (4a) · M<sup>+</sup> ↔ (4b) · M<sup>+</sup>], daß als Chromophor fast nur das nitrosesubstituierte Azobenzol wirkt ( $\lambda_{\max} = 332$  nm<sup>[3]</sup>).

Die Fähigkeit der Kronenether-Farbstoffe zur Bildung stabiler Komplexe wurde zusätzlich dadurch dokumentiert, daß eine Anzahl kristalliner Alkalimetallsalz-Komplexe isoliert wurde (Tabelle 1).

Da in vielen anderen Farbstoffsystmen Kronenether- (oder Cryptand-<sup>[5]</sup>) Strukturelemente eingebaut werden können, lassen sich eine Vielzahl neuartiger quantitativer Daten über die selektive Beeinflussung von Chromophor-haltigen Wirtsmolekülen durch Gastteilchen in verschiedenen Medien gewinnen.

Eingegangen am 13. März 1978 [Z 963]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

#### CAS-Registry-Nummern:

(1): 66769-43-5 / (2): 66769-42-4 / (3): 66750-14-9 / (3) · NaSCN: 66758-65-4 / Tabelle 2, Komplexe mit (3) (von oben nach unten): 66758-50-7 / 66758-48-3 / 66758-47-2 / 66758-45-0 / 66758-44-9 / 66758-64-3 / 66758-62-1 / 66758-61-0 / 66770-06-7 / 66758-60-9 / 66758-58-5 / 66758-57-4 / 66758-55-2 / 66758-54-1 / (4): 66750-29-6 / Tabelle 2, Komplexe mit (4) (von oben nach unten): 66750-21-8 / 66750-19-4 / 66750-18-3 / 66750-16-1 / 66750-15-0 / 66750-32-1 / 66750-31-0 / 66750-30-9 / 66769-28-6 / 66750-28-5 / 66769-26-4 / 66922-21-2 / 66922-20-1 / (5): 66750-27-4 / Tabelle 2, Komplexe mit (5) (von oben nach unten): 66750-26-3 / 66750-24-1 / 66750-23-0 / 66769-39-9 / 66769-41-3 / 66750-06-9 / 66769-38-8 / 66750-04-7 / 66750-03-6 / 66750-02-5 / 66769-36-6 / 66769-34-4 / 66750-01-4 / (6): 66750-13-8 / (7): 66750-12-7 / (8): 66750-11-6 / (9): 66750-10-5 / (9) · NaClO<sub>4</sub>: 66750-00-3 / (10): 66750-09-2 / (10) · KSCN: 66769-32-2 / (11): 66750-08-1 / (12): 66750-07-0 / (12) · NaSCN: 66769-30-0 / (13): 66750-05-8 / (14): 66749-96-0 / (15): 66769-99-1 / (16a): 66749-95-9 / (16b): 66749-94-8 / (17a): 66749-93-7 / (17b): 66769-40-2 / (18a): 66749-92-6 / (18b): 66749-91-5 / (19a): 66749-90-4 / (19b): 66749-98-2 / (20a): 66749-97-1 / (20b): 66769-24-2 / (21): 2491-74-9.

[1] Übersicht: F. Vögtle, E. Weber, Kontakte (Merck) 1977, (1), 11; 1977 (2), 16; 1977, (3), 34.

[2] Übersichten: W. Burgermeister, R. Winkler-Oswatitsch, Top. Curr. Chem. 69, 91 (1977); Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanow, A. M. Shkrob: Membrane-active Complexones. Elsevier, Amsterdam 1974; C. J. Duncan: Calcium in Biological Systems. Cambridge University Press 1976.

[3] J. Griffiths: Colour and Constitution of Organic Molecules. Academic Press, London 1976.

[4] Eine Ausnahme bildet MgI<sub>2</sub>, das eine hypsochrome Verschiebung induziert.

[5] Cryptandsysteme lassen außer der Verschiebung der Komplexgleichgewichte in Richtung des Komplexes eine noch stärkere Kationenselektivität erwarten.

## Überbrückte Aza[10]annulene – 10π-Analoga des Pyridins<sup>[\*\*]</sup>

Von Maria Schäfer-Ridder, Arwed Wagner, Michael Schwamborn, Helmut Schreiner, Eveline Devrouet und Emanuel Vogel<sup>[\*]</sup>

Die potentiell aromatischen Monoaza[4n+2]annulene – die Homologen des Pyridins – sind bis heute nahezu unbekannt<sup>[1–3]</sup>. Angesichts der geringen Chancen, einfache

[\*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. M. Schäfer-Ridder, Dipl.-Chem. A. Wagner, Dipl.-Chem. M. Schwamborn, Dipl.-Chem. H. Schreiner, Dipl.-Chem. E. Devrouet  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.