

Ligandstruktur und Komplexierung, XXI¹⁾

Nichtcyclische Kronenether mit zentraler Pyridin-Einheit und starren Donorendgruppen

Werner Raßhofer, Gerd Oepen, Walter M. Müller und Fritz Vögtle*

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

Eingegangen am 14. Juni 1977

Synthese und Eigenschaften neuer nichtcyclischer Neutralliganden vom Kronenethertyp werden beschrieben. Charakteristische Strukturmerkmale sind zentrale Pyridin-Einheiten sowie starre donorfähige Endgruppen. Die Kronenether-Eigenschaften ergeben sich aus der Fähigkeit der Liganden, stöchiometrische, kristalline Komplexe mit Alkali-, Erdalkali- und Schwermetall-Kationen zu bilden; einige davon enthalten Wasser in stöchiometrischen Anteilen. NMR-Spektren zeigen, daß im gelösten Komplex helikale Ligandkonformationen vorliegen. Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren wird durch Dissoziations-Rekombinations-Gleichgewichte bzw. Konformationsänderungen der Komplexe gedeutet.

Ligand Structure and Complexation, XXI¹⁾

Noncyclic Crown Ethers with Central Pyridine Units and Rigid Donor End Groups

Synthesis and properties of new noncyclic neutral ligands of the crown ether type are described. Characteristic structural elements are central pyridine units and rigid end groups which function as additional donor centers. The crown ether properties result from the ability of the ligands to form stoichiometric crystalline complexes with alkaline, alkaline earth, and heavy metal ions. Some of the complexes contain water in stoichiometric proportions. NMR spectra lead to the assumption of helical ligand conformations in the dissolved complexes. The temperature dependence of the NMR spectra are interpreted by dissociation-recombination-equilibria and conformational changes in the complexes, respectively.

1. Einleitung

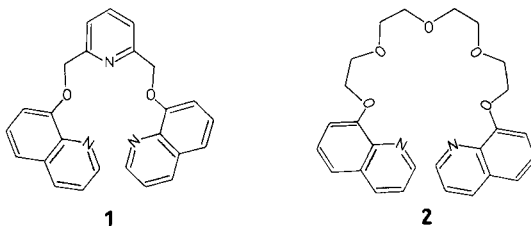
In einer früheren Arbeit²⁾ wurde gezeigt, daß der „nichtcyclische Kronenether“ **1** mit 8-Oxychinolyl-Endgruppen ein Neutralligand ist, der a) kristalline Alkalimetallsalz-Komplexe zu bilden vermag; b) dessen Natrium/Kalium-Selektivität stärker ausgeprägt ist als die des Oligoethylenglycolethers **2**³⁾. Das Ansteigen der Natrium-Selektivität bei Einführung von Pyridinkernen wurde auch bei cyclischen Kronenethern beobachtet⁴⁾.

¹⁾ XX. Mitteil.: F. Vögtle, W. M. Müller, W. Wehner und E. Buhleier, *Angew. Chem.* **89**, 564 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 548 (1977).

²⁾ E. Weber und F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2415.

³⁾ B. Tümmler, G. Maass, E. Weber, W. Wehner und F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4683 (1977).

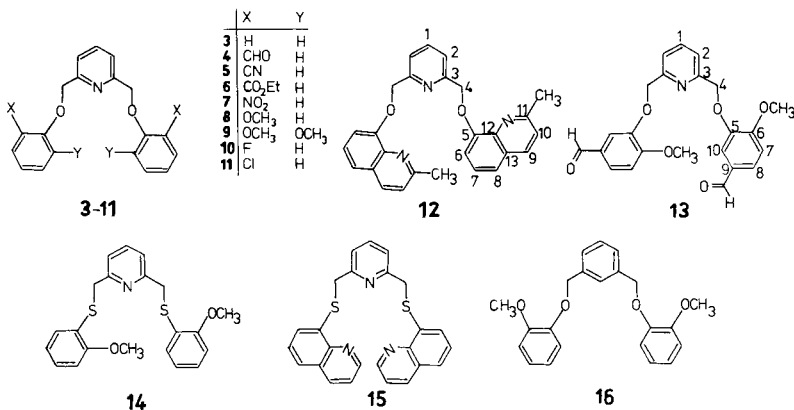
⁴⁾ G. R. Newkome, Vortrag Univ. Bonn, 20. 5. 1977; vgl. auch M. Newcomb, G. W. Gokel und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6810 (1974).



Ziel der vorliegenden Arbeit war es, diesen „Pyridinstickstoff-Effekt“ mit dem kürzlich beschriebenen „Endgruppen-Effekt“⁵⁾ in offenkettigen Verbindungen des Typs **3–15** so zu kombinieren, daß neue *offenkettige* Kronenethersysteme mit variierbarer Komplexkonstante und Komplexierungselektivität gegenüber verschiedenen Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen entstehen. Dabei erschien die weitere Steigerung der Natrium-Selektivität durch geeignete, gleichfalls Stickstoff- oder Schwefelatom-haltige Endgruppen besonders wichtig. Allgemeine Folgerungen über die Wirksamkeit verschiedener Endgruppen sowie über die Modifizierung der Selektivität in der Kombination Pyridin/Endgruppe sollten so herausgefunden werden. Da sich der Pyridin-Stickstoff in cyclischen Neutralliganden auch als Donorzentrum gegenüber Schwermetall-Ionen bewährt hat⁶⁾, sollten die neuen Liganden der Typen **3–15** gegenüber den entsprechend mit Endgruppen ausgerüsteten Oligoethylenglycolethern des Typs **2** den zusätzlichen Vorteil der Komplexierung von Schwermetall-Ionen haben.

2. Synthesen

Die nichtcyclischen Neutralliganden **3–15** wurden durch Umsetzung von 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin mit entsprechenden *ortho*-, 2,6- und anders substituierten Phenolen und Benzolthiolen dargestellt. Daten der synthetisierten Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die bemerkenswert leicht erhältlichen Alkali-, Erdalkali- und Schwermetall-Komplexe einiger dieser Neutralliganden sind gleichfalls in Tab. 1 enthalten.



⁵⁾ H. Sieger und F. Vögtle, *Angew. Chem.* **89**, 410 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 396 (1977).

⁶⁾ ^{6a)} E. Weber und F. Vögtle, *Chem. Ber.* **109**, 1803 (1976). — ^{6b)} Liebigs *Ann. Chem.* **1976**, 891. — ^{6c)} Vgl. auch Lit.²⁾

Außer mit *ortho*-substituierten Endgruppen wurden Liganden mit Donorgruppen in anderen Positionen sowie die unsubstituierte Vergleichssubstanz **3** synthetisiert, um Aufschluß über die Donorwirksamkeit und ihre Strukturabhängigkeit zu erhalten. Einen Beitrag hierzu sollte auch die anstelle des Pyridinrings als „Mittelstück“ einen 1,3-substituierten Benzolring enthaltende Verbindung **16** leisten.

3. Ligandstruktur und Komplexierung

Die Bildung der in Tab. 1 verzeichneten stöchiometrischen kristallinen Komplexe erlaubt folgende vergleichende Schlußfolgerungen: Die Kombination von Endgruppeneffekt und 2,6-substituiertem Pyridinring führt zu neuen wirksamen Neutralliganden, die als „nichtcyclische Kronenether“ charakterisiert werden können. Als gut wirksame Endgruppe erweist sich hier wie bei den Endgruppen-bestückten Glymes die *o*-OCH₃-Gruppe⁷⁾. Es zeigte sich, daß neben **12** lediglich die Verbindungen **8**, **9** und **13**, die zumindest eine *o*-Methoxygruppe enthalten, kristalline Alkalikomplexe ergeben. Bei den mit „harten“ Donorgruppen versehenen Liganden **5**, **7**, **10** und **11** scheint eine geeignete Wechselwirkung mit den relativ „weichen“ Alkalimetall-Ionen nicht einzutreten: ein Effekt, der zusammen mit einer sterischen Blockierung des Pseudohohlraums durch Gruppen wie NO₂, CN, CHO und CO₂C₂H₅ das Isolieren kristalliner Alkalikomplexe offenbar nicht erlaubt.

Als Ausnahme verdient der Komplex **10** · LiClO₄ Erwähnung, dessen Zentral-Ion in der Reihe der Alkali-Ionen die „härteste“ Säure ist: es liegt jedoch keine einfache Stöchiometrie vor, was auf eine sterische Blockierung des Pseudohohlraums hindeutet. Der Ersatz des OCH₂-Sauerstoffs durch Schwefel in **14** und **15** mindert gleichfalls die Donorkapazität des Liganden gegenüber Alkali-Ionen und verhindert die Bildung kristalliner Komplexe.

Die Vergleichssubstanzen **3** und **16** ohne Donorzentren in der Endgruppe bzw. im Mittelstück bilden im Einklang mit diesen Vorstellungen vom Zusammenhang zwischen Ligandstruktur und Komplexierung keine kristallinen Komplexe.

Dies zeigt sich qualitativ auch bei den mit (kristallinem) Kalium-, Natrium- und Bariumpermanganat durchgeführten Vorproben, deren Ergebnisse in Tab. 5 zusammengefaßt sind: Alle Liganden, von denen keine kristallinen Alkali- und Erdalkali-Komplexe gefaßt werden konnten, zeigen auch keinen positiven Permanganat-Transfer in die organische Phase (Dichlormethan). Ähnliche Befunde werden bei den Verbindungen **17**, **18** und **19** erhalten, die ebenfalls keine kristallinen Alkali- (und Erdalkali-)Komplexe ergaben⁵⁾. Eine Ausnahme bildet nur der Ligand **13**, der trotz negativer Vorproben kristalline Kalium-, Calcium- und Schwermetallkomplexe bildet.

Keine Beeinträchtigung der Komplexierung von Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetallsalzen verglichen mit **1** wird bei **12** gefunden, wo die Chinolinmethylgruppen offensichtlich nicht sterisch hindernd wirken: dies entspricht dem Übergang von **2** zu **20**, der für den Komplexierungsvorgang gleichfalls nicht hinderlich ist^{2, 5)}.

In den ¹H-NMR-Spektren der Komplexe beobachtet man allgemein Veränderungen im Aufspaltungsmuster des Aromatenteils, wie in Abb. 1 verdeutlicht. Die Pyridyl-

⁷⁾ W. Raßhofer, G. Oepen und F. Vögtle, Chem. Ber. **111**, 419 (1978).

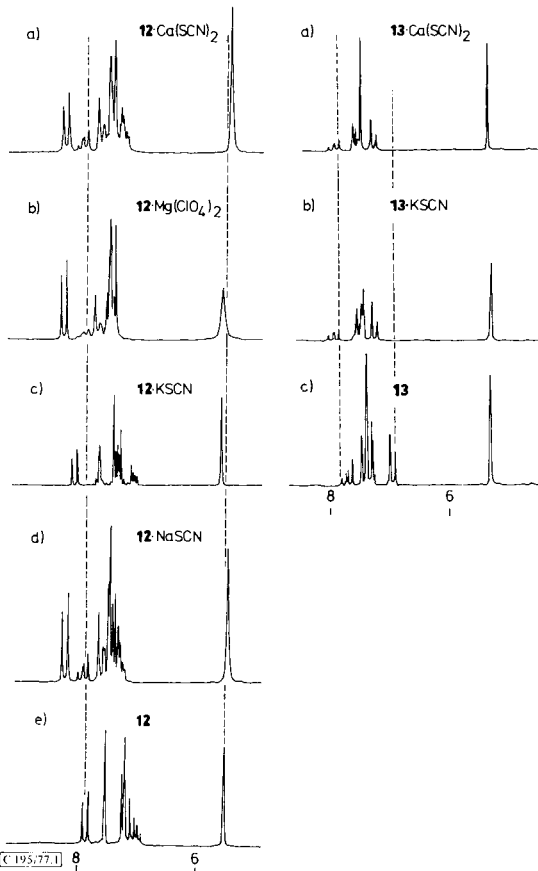
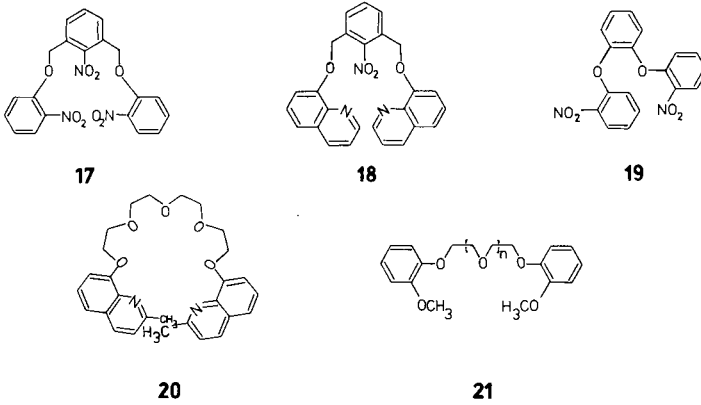
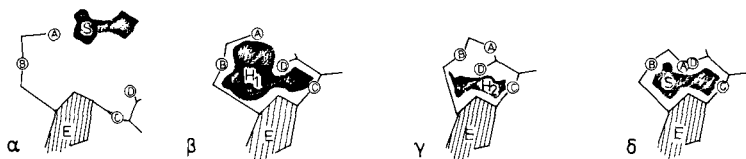


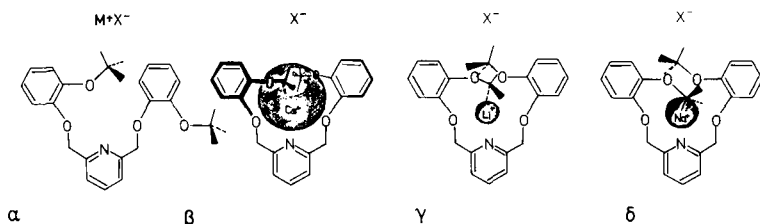
Abb. 1. Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **12** und seinen Alkali- und Erdalkali-Komplexen sowie von **13** und seinen Komplexen mit KSCN und $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ (δ -Werte, 90 MHz, TMS intern, Lösungsmittel siehe Tab. 2)

protonen-Signale bleiben hingegen unverändert bzw. unterliegen nur geringen Verschiebungen nach höherer Feldstärke. Die *o*-OCH₃-Protonen verhalten sich dagegen je nach Ligand in den Komplexen verschieden; dies erlaubt folgende interessante strukturelle Rückschlüsse: Der Ligand **8** mit nur einer Methoxygruppe pro Phenylkern als Donorzentrum zeigt für die Methylprotonen sowohl im Natrium- wie im Kaliumkomplex unveränderte Signallagen, während der entsprechende Calciumkomplex Hochfeldverschiebungen im Aromatenteil, für das CH₂-Singulett und die OCH₃-Absorption aufweist, was für eine schraubenförmige Konformation des Liganden in diesem Komplex spricht⁷⁾. In den Komplexen **9**·NaSCN und **9**·KSCN hingegen sind die Methoxy-Absorptionen gegenüber den Signalen des freien Liganden bei Raumtemperatur verschoben. Dies und die Tatsache, daß keine Aufspaltung des Methoxysignals eintritt (auch im ¹³C-NMR-Spektrum nicht), daß also – wenn nicht Isochronie vorliegt – beide Donorzentren gleichermaßen an der Komplexbildung teilnehmen, deutet auf eine „face-to-face“-Konformation der beiden 2,6-Dimethoxyphenyl-Gruppen im freien Liganden und im Komplex, wobei die beiden Benzolkerne etwas gewinkelt voneinander abstecken sollten. Der dadurch gebildete Pseudohohlraum scheint durch die gegenseitigen sterischen Abstoßungen der einander gegenüberliegenden OCH₃-Gruppen relativ starr zu sein, da das kleine Ion sich bei offenkettigen Kronenethern seinen eigenen Hohlraum „maßschneidern“ könnte, wie wir dies an den Verbindungen des Typs **21** beobachtet haben⁷⁾. Analoges Verhalten wie **9** zeigt der Ligand **13**, der interessanterweise keinen kristallinen NaSCN-Komplex bildet, wohl aber mit KSCN und Ca(SCN)₂.

2.1.



2.2.



© 195/77.2

Abb. 2. Vergleich der Wechselwirkung (molekulare Erkennung) zwischen Enzym/Substrat (2.1.) und nichtcyclischem Kronenether/Kation (2.2.):

In 2.1.α und 2.2.α sind Enzym (E) und Substrat (S) bzw. Ligand und Ionenpaar noch getrennt. 2.1.β und γ illustrieren die Blockierung des Enzyms mit den funktionellen Gruppen A, B, C, D durch ein zu voluminöses (H₁, vgl. β) oder zu kleines Substrat (H₂, vgl. γ), während es in 2.1.δ die optimale Größe zur Enzymaktivierung besitzt

In 2.2. ist demgegenüber am Beispiel des nichtcyclischen Kronenethers **8** seine „Desaktivierung“ als Komplexligand durch ein zu großes Kation, z. B. Cs[⊕](β) und ein zu kleines Kation, z. B. Li[⊕](γ) dargestellt. In 2.2.δ besitzt Na[⊕] den optimalen Ionenradius: **8** bildet mit NaSCN einen stabilen kristallinen 1:1-Komplex

Der Ligand **12** zeigt dagegen ein den Ionenradien entsprechendes abgestuftes Verhalten, wobei für die Natrium-, Magnesium- und Calcium-Komplexe eng gewendelte Strukturen anzunehmen sind (Hochfeldverschiebung des Methyl-Signals), während das größere K^+ -Ion eine weitgehend planare Ligandkonformation im Komplex bedingt. Hier offenbart sich die bemerkenswerte Analogie zu anderen molekularen Erkennungsprozessen, wie sie sich etwa zwischen Enzym und Substrat abspielen⁸⁾. Abb. 2 soll diesen Vergleich von Enzym und Ligand **8** verdeutlichen.

Die Hochfeldverschiebungen der Methylgruppensignale z. B. in $12 \cdot NaSCN$ und $12 \cdot Mg(ClO_4)_2$ legen eine helikale Struktur des Liganden im jeweiligen Komplex nahe. Nun enthalten die hier beschriebenen Liganden in den OCH_2 -Gruppen eine zum Nachweis einer etwaigen Helikalität geeignete 1H -NMR-Sonde⁹⁾. Bei tiefer Temperatur

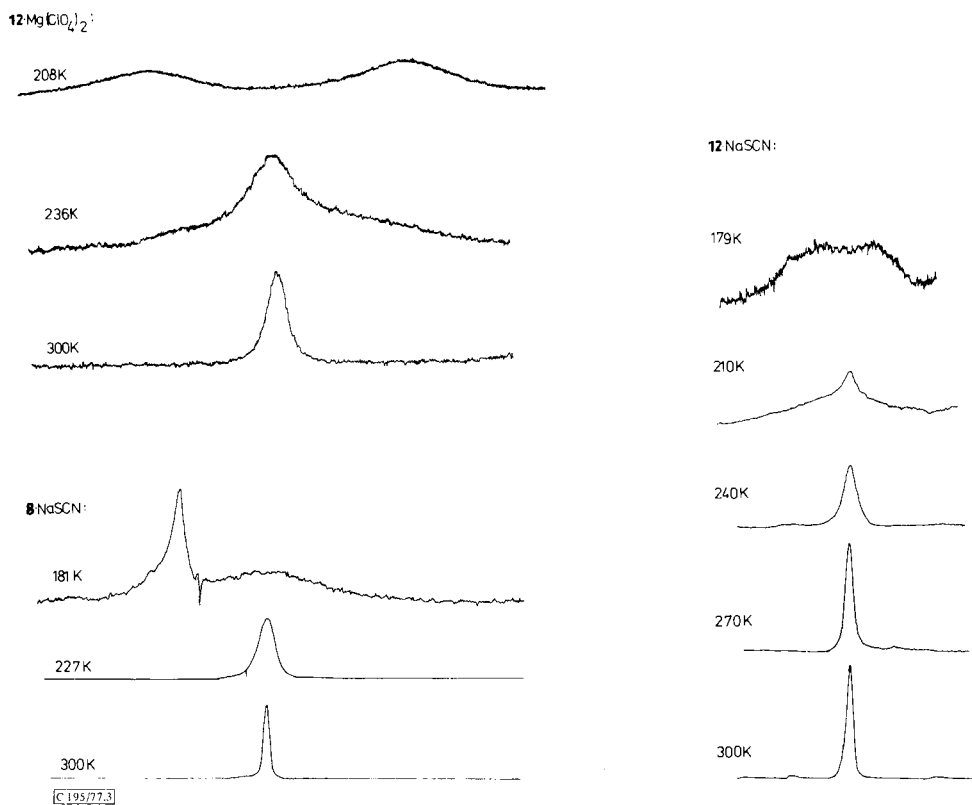


Abb. 3. 1H -NMR-Tiefemperaturspektren von $12 \cdot Mg(ClO_4)_2$ ($[D_6]$ Aceton/ $CDCl_3$), $12 \cdot NaSCN$ ($CFCl_3/[D_6]$ Aceton) und $8 \cdot NaSCN$ ($CFCl_3/CDCl_3$), 80 MHz, TMS intern. Abgebildet ist jeweils das OCH_2 -Signal

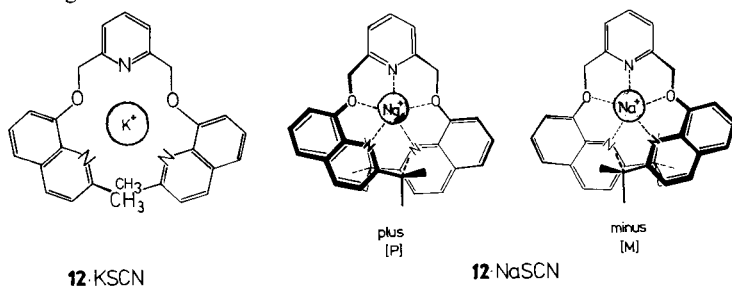
⁸⁾ A. Korolkovas, Grundlagen der molekularen Pharmakologie, Thieme Verlag, Stuttgart 1974.

⁹⁾ Zum Einsatz der Benzyl- CH_2 -Gruppe als 1H -NMR-Sonde siehe z. B. Lit.^{6a)} sowie F. Vögtle, J. Grütze, R. Nätcher, W. Wieder, E. Weber und R. Grün, Chem. Ber. **108**, 1694 (1975); H. Förster und F. Vögtle, Angew. Chem. **89**, 443 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 429 (1977).

könnte sich durch Einfrieren der Helix eine Verbreiterung und nachfolgende Aufspaltung zum AB-Muster ergeben. Die Ergebnisse von $^1\text{H-NMR}$ -Tiefentemperaturspektren illustriert Abb. 3.

Bei Temperatur-Erniedrigung wandert die CH_2 -Absorption von **12**·NaSCN nach hoher Feldstärke von $\delta = 5.26$ (bei 300 K) nach 3.9 (bei 179 K). Gleichzeitig wird starke Verbreiterung des Signals und letztlich Aufspaltung zum Dublett beobachtet ($\Delta\nu \approx 20$ Hz; $T_c \approx 195$ K); $\Delta G_c^\ddagger \approx 9.8$ kcal/mol¹⁰⁾. Die Absorption der Protonen in 5,6-Stellung des Chinolinrings verschiebt sich ebenfalls nach höherer Feldstärke und trennt sich bei 179 K um 0.81 ppm von den übrigen, unverändert absorbierenden Aromatenprotonen. Zusätzlich verschiebt sich das Signal der 2-Methylgruppen unter Verbreiterung ebenfalls nach hoher Feldstärke, und zwar um 0.27 ppm bei 166 K.

Dieses Verhalten ist damit erklärbar, daß Temperatur-Erniedrigung die Stereoisomerisierung der beiden helikalen Konformeren P,M im Komplex verlangsamt und damit deren Lebensdauer erhöht wird. Die 5,6-Protonen und die 2-Methylgruppe unterliegen dann der abschirmenden Wirkung des gegenüberliegenden Chinolinkerns, was die Hochfeldverschiebung bewirkt. Als weitere Folgerung ergibt sich, daß bei tiefen Temperaturen der OCH_2 -Sauerstoff einen verstärkten Beitrag zur Komplexierung des Ions leisten muß, da seine Donorwirkung lediglich in einer helikalen Konformation voll zum Tragen kommt.



Der Komplex **12**· $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ weist schon bei Raumtemperatur starke Verbreiterung des OCH_2 - $^1\text{H-NMR}$ -Singulett bei $\delta = 5.64$ auf. Hier war das Einfrieren helikaler Konformere schon bei geringer Temperaturenniedrigung zu erwarten, da der Ligand aufgrund des kleinen Radius und der hohen Oberflächenladung des Mg^{2+} -Ions in eine engere Schrauben-Konformation gezwungen sein sollte als etwa mit Na^+ als Zentral-Ion. Tatsächlich beobachtet man bei -37°C eine extreme Verbreiterung des Signals (Breite ca. 1.2 ppm), das bei -65°C in zwei gut voneinander getrennte, ebenfalls verbreiterte Signale gleicher Intensität übergeht. Da die „Kopplung“ jedoch 58 Hz beträgt, kann es sich kaum um eine geminale Wechselwirkung beider OCH_2 -Protonen handeln. Es muß vielmehr angenommen werden, daß das nach höherer Feldstärke verschobene Signal ($\delta = 4.90$) einer komplexierenden CH_2O -Einheit zuzuordnen ist, während das fast lagekonstante Signal (5.62) einer OCH_2 -Gruppe zuzurechnen ist, deren α -Sauerstoff bei -65°C nicht oder nur sehr geringfügig koordiniert. Dies erscheint plausibel, wenn man berücksichtigt, daß der nah verwandte Ligand **1** gegenüber Na^+ und K^+ jeweils 1:1- und 1:2-, der Ligand **2** gegenüber Mg^{2+} sogar 1:1-, 1:2-, 1:3- und 1:4-Stöchi-

¹⁰⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

metrie annehmen kann, daß die nichtcyclischen Liganden dem zu koordinierenden Metall-Ion also mehrere „Einnistmöglichkeiten“ anbieten³⁾. Bei der gegenüber Na⁺ und K⁺ verminderten „Oxophilie“ des Magnesiums und seiner erhöhten „Azaphilie“ scheint es nicht verwunderlich, daß bei tiefen Temperaturen Austauschvorgänge so verlangsamt ablaufen, daß koordinierende und nicht koordinierende CH₂O-Gruppierungen als getrennte Absorptionen erscheinen. (Dabei bleibt die Frage offen, ob bei Raumtemperatur alle Donorzentren koordinieren oder ob rasche Gleichgewichtseinstellung ein gemittelttes Signal ergibt.) Diese Deutung wird bestärkt durch den Befund, daß der Aromatenteil und die Methylgruppe in ihren Signallagen gegenüber dem Ausgangsspektrum unverschoben bleiben, daß also offenbar weiterhin alle Stickstoffatome koordinieren.

Das ¹H-NMR-Verhalten von **8** · KSCN bei erniedrigter Temperatur ist wieder ein anderes: bis 165 K wird lediglich starke Verbreiterung des OCH₂-Signals registriert, jedoch keine Aufspaltung oder Verschiebung. Begleitet wird dieser Vorgang von einer Verbreiterung des Methoxy-Singulets und seiner Verschiebung um 0.19 ppm nach höherem Feld; gleichzeitig trennt sich das Multiplett des 1,2-substituierten Phenylkerns ($\delta = 6.96$, 300 K) in zwei verbreiterte, kaum strukturierte Singulets (bei 200 K: $\delta = 7.00$ und 6.85). Die den Pyridinprotonen zugeordneten Signale bleiben unverändert. Dies legt den Schluß nahe, daß die beiden Plus- und Minus-helikalen Konformeren bei tiefer Temperatur zwar bevorzugt vorliegen (Verschiebungen der Signale des Phenylkerns und der Methoxygruppe nach höherer Feldstärke, bedingt durch die abschirmende Wirkung des jeweils gegenüberliegenden Phenylkerns), daß aber wegen des geringeren sterischen Anspruchs der 2-Methoxyphenyl-Einheit gegenüber der Chinolingruppierung in **12** der Isomerisierungsvorgang im Kalium-Komplex nicht wesentlich beeinträchtigt ist.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **8** · NaSCN kann bei Temperaturerniedrigung lediglich Verbreiterung des OCH₂-Signals unter Lagekonstanz aller Absorptionen beobachtet werden (s. oben). Bei -92°C jedoch wird eine Aufspaltung des Signals sichtbar ($\Delta\nu \approx 22$ Hz), wobei dem bei tieferer Feldstärke absorbierenden Teil ein weiteres Signal aufgesetzt erscheint (Abb. 3). Die bei höherer Feldstärke auftretende Absorption ist dabei etwas aufgespalten ($\Delta\nu = 5$ Hz). Eine Deutung dieses Phänomens wird erst möglich sein, wenn die Temperaturabhängigkeit der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren weiterer nichtcyclischer Liganden systematisch studiert wird.

Erwähnt sei noch die beträchtliche Tieffeldverschiebung, die ein Teil der Protonensignale im ¹H-NMR-Spektrum von **15** · Ni(ClO₄)₂ erfährt (bis $\delta = 60$ ppm). Über Pseudo-Kontaktverschiebungen mit paramagnetischen Nickel(II)-Ionen ist bereits verschiedentlich berichtet worden¹¹⁾. Das Signal mit der extremsten Verschiebung ordnen wir den N=CH-Protonen zu. Der Ligand **15** scheint, da die Signale der SCH₂-Protonen unverschoben bleiben, gegenüber Ni²⁺ lediglich 3-zählig zu wirken. Dennoch wurde 1:1-Stöchiometrie des Komplexes gefunden; eines der beiden Perchlorat-Anionen könnte als zusätzlicher Donor zum Erreichen einer tetraedrischen Konfiguration am Nickel-Ion wirken. Auch für diesen Komplex ist die helikale Ligandstruktur plausibel.

¹¹⁾ Siehe z. B. ^{11a)} E. A. Lancette, D. R. Eaton, R. E. Benson und W. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3968 (1962). — ^{11b)} R. H. Holm, A. Chakravorty und G. O. S. Dudek, ebenda **85**, 821 (1963).

^{13}C -NMR-Spektren, IR- und UV-Spektren unterstützen die vorgeschlagenen Strukturen. Abb. 4 zeigt am Beispiel des Liganden **12** und seiner Komplexe die durch Komplexierung mit verschiedenen Metall-Ionen sich ergebenden Veränderungen.

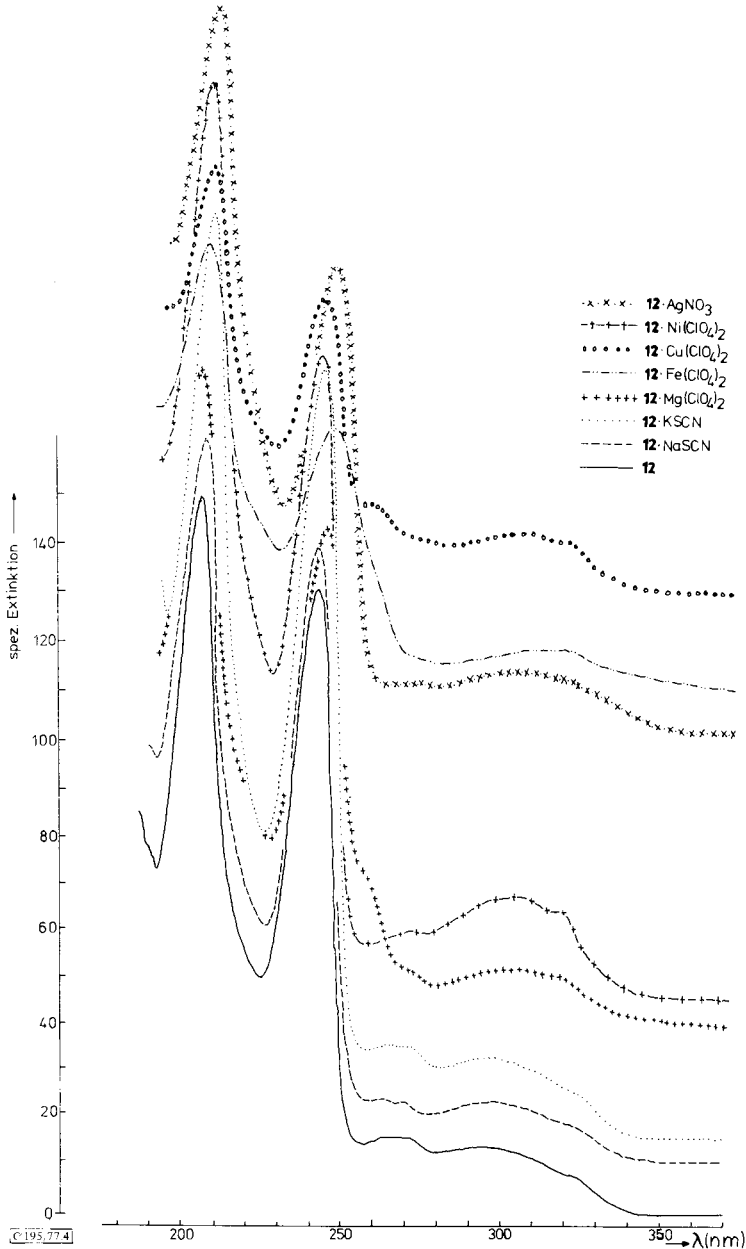


Abb. 4. Vergleich der UV-Spektren von **12** und seiner Komplexe. (Der Extinktionsmaßstab gilt für die unterste Kurve)

Tab. 1. Namen und Daten der synthetisierten Verbindungen und ihrer Metallkomplexe

Nr.	Name Eingesetztes Metallsalz ^{a)}	Ausb. (%) Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse bzw. hochaufgelöstes MS (M ⁺)		
				C	H	N
3	2,6-Bis(phenoxymethyl)- pyridin	62.2 70–72	C ₁₉ H ₁₇ NO ₂ (291.0)	Ber. — Gef. —	—	4.83 4.45
4	2,6-Bis(2-formylphenoxymethyl)- pyridin	19 Öl	C ₂₁ H ₁₇ NO ₄ (347.4)	Ber. — Gef. —	—	4.03 4.46
5	2,6-Bis(2-cyanphenoxymethyl)- pyridin	70.4 155	C ₂₁ H ₁₅ N ₃ O ₂ (341.4)	Ber. — Gef. —	—	12.30 12.19
6	2,6-Bis[2-(ethoxycarbonyl)- phenoxymethyl]pyridin	42.5 Öl	C ₂₃ H ₂₅ NO ₆ (435.2)	Ber. 435.1681 Gef. 435.1680	—	3.22 3.00
7	2,6-Bis(2-nitrophenoxymethyl)- pyridin	52.7 160	C ₁₉ H ₁₅ N ₃ O ₆ (382.2)	Ber. 59.72 Gef. 59.68	4.22 3.93	11.00 11.12
7 · AgNO ₃	AgNO ₃	64 205–208	C ₁₉ H ₁₅ AgN ₃ O ₉ · 1H ₂ O (569.2)	Ber. 40.10 Gef. 40.49	3.01 2.75	9.84 9.44
8	2,6-Bis(2-methoxyphenoxy- methyl)pyridin	43.3 92–94	C ₂₁ H ₂₁ NO ₄ (351.4)	Ber. — Gef. —	—	6.63 6.63
8 · NaSCN	NaSCN	64 147–151	C ₂₂ H ₂₁ KN ₂ O ₄ (448.6)	Ber. 61.10 Gef. 61.13	4.89 4.85	6.47 6.24
8 · KSCN	KSCN	73 145	C ₆₅ H ₆₃ K ₂ N ₅ O ₁₂ S ₂ · 1H ₂ O (1266.6)	Ber. 61.63 Gef. 61.13	5.09 4.97	5.53 5.33
8 · Ca(SCN) ₂	Ca(SCN) ₂ · 4H ₂ O	93 > 350 ^{e)}	C ₂₃ H ₂₁ CaN ₄ O ₈ S ₂ · ½H ₂ O (516.5)	Ber. 53.47 Gef. 53.37	4.25 4.30	8.13 7.98
9	2,6-Bis(2,6-dimethoxyphenoxy- methyl)pyridin	81.7 97	C ₂₃ H ₂₅ NO ₆ (411.5)	Ber. — Gef. —	—	3.40 ^{d)} 3.24
9 · NaSCN	NaSCN	44 135–137	C ₂₄ H ₂₅ N ₂ NaO ₆ (492.6)	Ber. 58.52 Gef. 58.07	5.12 5.16	5.68 5.42
9 · KSCN	KSCN	83 119	e)	Ber. — Gef. —	—	e)
10	2,6-Bis(2-fluorphenoxymethyl)- pyridin	68.0 87–89	C ₁₉ H ₁₅ F ₂ NO ₂ (327.3)	Ber. 69.71 Gef. 69.46	4.61 4.52	4.27 ^{d)} 4.32
10 · LiClO ₄	LiClO ₄ · 3H ₂ O	84 172–176	e)	Ber. — Gef. —	—	e)

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Name Eingesetztes Metallsalz ^{a)}	Ausb. (%) Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse bzw. hochaufgelöstes MS (M ⁺)		
				C	H	N
11	2,6-Bis(2-chlorphenoxyethyl)- pyridin	52.2 95	C ₁₉ H ₁₅ Cl ₂ NO ₂ (360.3)	Ber. — Gef. —	—	3.89 ^{b)} 4.13
12	2,6-Bis[(2-methyl-8-chinoly)- oxymethyl]pyridin	45.1 142	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ O ₂ (419.2)	Ber. 76.62 Gef. 76.54	6.43 6.50	9.92 9.84
12 · NaSCN	NaSCN	81 268 — 269 ¹⁾	C ₂₈ H ₂₃ N ₄ NaO ₂ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O (509.3) 1:1 ^{b)}	Ber. 66.03 Gef. 66.35	4.75 4.58	11.00 10.94
12 · KSCN	KSCN	68 115 — 116	C ₂₈ H ₂₃ KN ₄ O ₂ (516.4) 1:1 ^{b)}	Ber. 65.12 Gef. 64.72	4.49 4.51	10.85 10.37
12 · Mg(ClO ₄) ₂	Mg(ClO ₄) ₂	63 > 260 (Zers.)	C ₂₇ H ₂₃ Cl ₂ MgN ₃ O ₁₀ · 3H ₂ O (696.5) 1:1 ^{b)}	Ber. 46.57 Gef. 46.75	4.19 4.15	6.03 5.63
12 · Ca(SCN) ₂	Ca(SCN) ₂ · 4H ₂ O	89 > 300 ^{c)}	C ₂₉ H ₂₃ CaN ₄ O ₈ S ₂ · 1H ₂ O (593.4) 1:1 ^{b)}	Ber. 58.69 Gef. 58.98	4.24 4.09	— —
12 · Cu(ClO ₄) ₂	Cu(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	48 188 — 190 ¹⁾	C ₃₄ H ₄₆ Cl ₆ Cu ₃ N ₆ O ₂₆ · 4H ₂ O (1697.8) 2:3 ^{b)}	Ber. 38.20 Gef. 38.07	3.21 3.43	— —
12 · Ni(ClO ₄) ₂	Ni(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	93 > 250	C ₈₁ H ₆₉ Cl ₈ N ₉ Ni ₄ O ₃₄ (2294.9) 3:4 ^{b)}	Ber. 42.39 Gef. 42.30	3.03 3.48	5.49 5.37
12 · Co(ClO ₄) ₂	Co(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	89 > 250	C ₂₇ H ₂₃ Cl ₂ CoN ₃ O ₁₀ · $\frac{3}{2}$ H ₂ O (704.1) 1:1 ^{b)}	Ber. 46.06 Gef. 46.09	3.72 3.63	5.96 5.80
12 · Fe(ClO ₄) ₂	Fe(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	89 200 — 203 ¹⁾	C ₂₇ H ₂₃ Cl ₂ FeN ₃ O ₁₀ · 3H ₂ O (728.9) 1:1 ^{b)}	Ber. 44.54 Gef. 44.39	4.01 3.78	— —
12 · AgNO ₃	AgNO ₃	76 239 — 240 (Zers.)	C ₂₇ H ₂₃ Ag ₂ N ₅ O ₈ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O (767) 1:2 ^{b)}	Ber. 42.38 Gef. 42.39	3.15 3.11	9.13 9.05
13	2,6-Bis[(5-formyl-2-methoxy)- phenoxyethyl]pyridin	84 162	C ₂₃ H ₂₁ NO ₆ (407.4)	Ber. — Gef. —	—	3.44 ^{d)} 3.43
13 · KSCN	KSCN	61 251 — 252	C ₂₄ H ₂₁ KN ₂ O ₆ S (504.6) 1:1 ^{b)}	Ber. — Gef. —	—	5.55 5.58
13 · Ca(SCN) ₂	Ca(SCN) ₂ · 4H ₂ O	77 220 — 225 ¹⁾	C ₂₅ H ₂₁ CaN ₃ O ₆ S ₂ (563.4) 1:1 ^{b)}	Ber. — Gef. —	—	7.46 7.15

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Name Eingesetztes Metallsalz ^{a)}	Ausb. (%) Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse bzw. hochaufgelöstes MS (M ⁺)		
				C	H	N
13 · AgNO ₃	AgNO ₃	46 212 ^{b)}	C ₂₃ H ₂₁ AgN ₂ O ₆ (577.3)	1:1 ^{b)}	Ber. — — — Gef. — — —	
13 · Ni(ClO ₄) ₂	Ni(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	88 >175 (Zers.)	e)		Ber. — — — Gef. — — —	
14	2,6-Bis(2-methoxyphenylthio- methyl)pyridin	78.3 78–79	C ₂₁ H ₂₁ NO ₂ S ₂ (383.5)		Ber. 65.76 5.52 3.65 Gef. 65.60 5.50 3.55	
14 · Co(ClO ₄) ₂	Co(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	87 131–182	C ₄₂ H ₄₂ Cl ₂ CoN ₂ O ₁₂ S ₄ · H ₂ O (1042.8)	2:1 ^{b)}	Ber. 48.37 4.25 2.68 Gef. 47.95 4.27 2.45	
15	2,6-Bis(8-chinolythiomethyl)- pyridin	57 130–131	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ S ₂ (425.6)		Ber. 70.56 4.50 9.87 Gef. 70.16 4.46 9.61	
15 · Ni(ClO ₄) ₂	Ni(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	94 210–213	C ₂₅ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ NiS ₂ O ₈ (683.2)	1:1 ^{b)}	Ber. 43.90 2.80 6.15 Gef. 43.73 2.59 5.94	
16	2,6-Bis(2-methoxyphenoxy- methyl)benzol	29.7 82–84	C ₂₂ H ₂₂ O ₄ (350.2)		Ber. 350.1507 — Gef. 350.1518 —	

^{a)} Zur Komplexdarstellung.

^{b)} Ligand: Salz-Verhältnis.

^{c)} Zersetzung ab ca. 240°C.

^{d)} 9-Pikrat: Ber. N 8.75 Gef. N 8.78

13-Pikrat: Ber. C 54.72 H 3.80 N 8.80

Gef. C 54.32 H 3.93 N 8.67.

^{e)} Die Stöchiometrie ist noch unklar.

^{f)} Ber. F 11.61, Gef. F 11.54.

^{g)} Wegen der häufig beobachteten starken Verpuffung der Perchlorate im
Verbrennungsrohr wurde in diesen Fällen auf Analysen verzichtet.

^{h)} Ber. Cl 19.68, Gef. Cl 19.34

ⁱ⁾ Zersetzungspunkt.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten der synthetisierten Verbindungen und ausgewählter Komplexe

Nr.	$^1\text{H-NMR}$ (δ -Werte, in $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$, 60 bzw. 90 MHz)		Substituent (s)		IR-Daten (KBr) in cm^{-1} a)		CH_2-O	Absorptionen des Salzanteils H_2O
	aromat. H (m)	OCH_2 (s)	SCH_2 (s)	—	—	—		
3	6.71–7.92	5.18	—	—	1240 (br, ss) ^{b)}	1080 (sh, s)		
4	6.75–8.10	5.28	10.63 [2-CHO]	—	1691 (sh, s, CHO)	1235 (br, s)	1120 (br, ss)	
5	6.82–7.95	5.28	—	—	2339 (sh, ss, CN)	1250 (br, ss)	1110 (sh, s)	
6	6.67–8.17	5.25	4.33, 1.56 [OCH_2CH_3] ₂ , m	—	1675 (br, ss, CO_2Et)	1250 (br, ss)	1090 (br, s)	
7	6.88–8.08	5.35	—	—	1335 (sh, ss, NO_2)	1250 (sh, ss)	1084 (sh, s)	
8	6.82–7.90	5.33	3.91 [2- OCH_3]	—	2835 (sh, s, OCH_3)	1250 (sh, ss)	1123 (sh, ss)	
8 · NaSCN	6.86–7.86	5.30	3.91 [2- OCH_3]	—	2845 (w, br, OCH_3)	1250 (sh, ss)	1122 (sh, ss)	2058 (sh, ss, SCN^-)
8 · KSCN	6.86–7.86	5.30	3.93 [2- OCH_3]	—	2845 (w, br, OCH_3)	1250 (sh, ss)	1122 (sh, ss)	2065 (sh, ss, SCN^-)
8 · Ca(SCN) ₂ ^{e)}	6.75–7.87	5.16	3.84 [2- OCH_3]	—	2844 (w, br, OCH_3)	1246 (sh, ss)	1122 (sh, ss)	2055 (br, ss, SCN^-)
9	6.43–7.80	5.17	3.83 [2- OCH_3]	—	2845 (sh, s, OCH_3)	1252 (sh, ss)	1108 (br, ss)	
9 · NaSCN	6.38–7.94	5.17	3.81 [2- OCH_3]	—	2840 (br, m, OCH_3)	1250 (sh, ss)	1100 (sh, ss)	2050 (sh, ss, SCN^-)
9 · KSCN	6.54–7.82	5.17	3.83 [2- OCH_3]	—	2838 (br, w, OCH_3)	1250 (sh, s)	1105 (sh, ss)	2050 (sh, ss, SCN^-)
10 ^{d)}	6.72–7.97	5.27	—	—	1258 (sh, ss)	1109 (sh, ss)		1100 (br, ss, ClO_4^-) mehrere Banden
10 · LiClO_4 ^{e, d)}	6.93–8.05	5.24	—	—	1258 (sh, s)			
11	6.72–8.02	5.28	—	—	1246 (sh, ss)	1130 (sh, m)		
12	6.91–7.97	5.57	2.76 [2- CH_3]	—	1560 (sh, s, C=N)	1255 (sh, ss)	1100 (sh, ss)	
12 · NaSCN ^{e)}	7.23–8.27	5.52 5.26, in Aceton	2.65 [2- CH_3]	—	1560 (sh, m, C=N)	1260 (sh, s)	1100 (sh, ss)	2065 (sh, ss, SCN^-)
12 · KSCN	6.97–8.13	5.60	2.83 [2- CH_3]	—	1558 (sh, m, C=N)	1260 (sh, s)	1105 (sh, ss)	2050 (sh, ss, SCN^-)
12 · $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ^{f)}	7.34–8.38	5.60	2.69 [2- CH_3]	—	1562 (br, m, C=N)	1260 (sh, s)		3400 (br, ss) mehrere Banden
12 · Ca(SCN) ₂ ^{e)}	7.17–8.35	5.45	2.68 [2- CH_3]	—	1564 (sh, m, C=N)			3460 (br, s) mehrere Banden

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	$^1\text{H-NMR}$ (δ -Werte, in $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{m}}$, 60 bzw. 90 MHz)		IR-Daten (KBr) in cm^{-1} a)		Absorptionen des Salzanteils H_2O
	aromat. H (m)	OCH_2 SCH_2 (s)	OCH_2 Substituent (s)	CH_2-O	
12 · $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$			1566 (sh, w, C=N)	1270 (sh, w)	3520 (br, s) 1100 (br, ss, ClO_4^-) mehrere Banden
12 · $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$			1565 (sh, m, C=N)	1258 (sh, m)	3410 (br, ss) 1090 (br, ss, ClO_4^-) mehrere Banden
12 · $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$			1557 (sh, m, C=N)	1260 (sh, m)	3400 (br, s) 1090 (br, ss, ClO_4^-) mehrere Banden
12 · $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$			1565 (sh, m, C=N)	1260 (sh, m)	3440 (br, ss) 1100 (br, ss, ClO_4^-) mehrere Banden
12 · AgNO_3			1560 (sh, m, C=N)	1260 (sh, m)	3450 (br, s) 1375 (br, ss, NO_3^-)
13	6.91–7.90	5.38	3.98 [2-OCH ₃] 9.88 [5-CHO]	2730 (br, w, CHO) 1672 (br, ss, CHO)	1120 (sh, ss)
13 · $\text{KSCN}^{\text{e)}$	6.55–6.94 7.16–7.33	5.38	3.54 [2-OCH ₃] 9.94 [5-CHO]	2765 (br, w, CHO) 1670 (sh, ss, CHO)	1132 (sh, ss)
13 · $\text{Ca}(\text{SCN})_2$	7.22–8.07	5.35	3.95 [2-OCH ₃] 9.95 [5-CHO]	2760 (br, w, CHO) 1662 (sh, ss, CHO)	1138 (sh, ss)
14	6.55–7.48	4.13	3.75 [2-OCH ₃]	2845 (w, m, OCH ₃) 2845 (w, m, OCH ₃)	2060 (sh, ss, SCN^-) 2060 (sh, ss, SCN^-)
14 · $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$			2900 (sh, m, SCH ₂)	1260 (sh, ss) 1248 (sh, s)	1090 (br, ss, ClO_4^-) mehrere Banden
15	7.08–9.25	4.45	–	1266 (sh, s)	
15 · $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2^{\text{e),g)}$	5.78–6.00	4.08	–	1240 (br, w)	1080 (br, ss, ClO_4^-) mehrere Banden
16	6.78–7.65	5.10	3.38 [2-OCH ₃]		

a) Angegeben sind charakteristische Bandenlagen.

b) sh = scharf, br = breit, ss = sehr stark, s = stark, m = mäßig, w = schwach.

c) NMR in $[\text{D}_2]\text{Methanol}$.d) $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum (δ , CFCl_3 int., Breitband-FT-entkoppelt, 84,66 MHz); **10**: $-134,6$ ppm, **10** · LiClO_4 : $-134,9$ ppm. Die Aufspaltungsmuster der beiden gekoppelten Spektren unterscheiden sich im Gegensatz zu den Verschiebungen wesentlich voneinander.e) NMR in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$.f) NMR in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$.g) Starke Signalverbreiterung durch paramagnetisches Ni^{2+} -Ion.

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten (δ , in $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{min}}$) ausgewählter Verbindungen und Komplexe (breitbandenkoppeltes FT-Spektrum, 22.64 bzw. 15.08 MHz)

Verb.-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Endgruppen- ^{13}C -Substituent
1	137.7	120.5	154.3	71.6	156.8	110.1	126.6	120.2	135.8	121.7	149.4	140.5	129.6	—
3	137.6	120.1	157.1	70.5	158.6	115.0	129.6	121.3	129.6	115.0	—	—	—	—
5	138.7	120.7	155.7	71.2	160.2	102.8	134.0	121.5	134.5	113.2	—	—	—	—
7	138.9	121.1	155.7	71.5	151.9	140.3	126.1	121.4	134.8	115.3	—	—	—	—
8	137.5	120.1	157.1	71.6	148.1	149.8	112.2	121.7	120.9	114.3	—	—	—	55.9
8 ·NaSCN ^{b)}	138.5	121.0	156.8	71.3	149.7	147.9	114.5	122.7	121.8	112.8	—	—	—	56.8
8 ·KSCN ^{c)}	—	121.2	155.1	68.5	150.7	—	115.7	122.7	121.5	112.3	—	—	—	56.0
8 ·Ca(SCN) ₂ ^{e)}	139.1	122.2	157.7	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}	113.9	123.4	122.2	115.9	—	—	—	56.6
9	137.7	120.4	157.8	75.8	136.9	153.8	105.6	123.8	105.6	153.8	—	—	—	56.0
9 ·NaSCN	137.1	120.5	157.5	75.5	137.3	153.6	105.5	123.9	105.5	153.6	—	—	—	56.2
9 ·KSCN	138.4	122.5	157.7	75.8	137.0	154.2	106.2	125.4	106.2	154.2	—	—	—	56.4
10	137.8	120.4	156.6	71.8	145.6 ^{f)}	158.9 ^{f)}	116.4 ^{f)}	121.8 ^{f)}	124.4 ^{f)}	115.5 ^{f)}	—	—	—	—
10 ·LiClO ₄ ^{e)}	138.5	121.7	156.8	72.1	— ^{e)}	— ^{e)}	116.8	124.4	124.8	116.2	—	—	—	—
11	137.9	120.2	154.1	71.2	156.5	123.3	130.5	122.0	127.9	113.9	—	—	—	—
12	137.6	120.2	158.1	71.7	157.0	110.5	125.6	120.2	136.1	122.6	153.7	140.0	127.8	25.7
12 ·NaSCN ^{b)}	138.9	121.3	159.3	71.4	156.9	111.3	126.7	121.5	137.9	123.6	153.5	140.0	128.7	24.8
12 ·KSCN	137.9	121.3	159.3	71.4	156.9	111.3	126.7	121.5	137.9	123.6	153.5	138.9	128.7	24.8
13	138.1	120.6	156.2	71.5	150.3	153.4	109.8	126.5	130.9	112.7	—	—	—	190.8
13 ·KSCN ^{b)}	139.0	121.7	156.6	71.7	150.0	154.1	110.6	127.3	131.3	113.4	—	—	—	56.1
14	136.9	121.0	157.4	38.5	124.2	157.3	110.5	127.4	121.0	130.1	—	—	—	192.3
15	137.9	121.7	157.0	37.7	137.5	125.2	121.3	124.3	136.4	121.6	149.2	145.7	128.3	56.4
16	128.8	126.8	137.8	71.1	148.4	150.0	112.2	121.7	121.0	114.7	—	—	—	56.0

a) Zur Bezeichnung der C-Atome siehe **12** und **13**.b) In $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$.c) In $^{12}\text{C}\text{CDCl}_3$.d) Diese ^{13}C -Signale verschwinden im Rauschen.e) In CD_3OD .f) $J_{\text{C}(5)^{13}\text{F}} = 22.9$ Hz; $J_{\text{C}(6)^{13}\text{F}} = 69.6$ Hz; $J_{\text{C}(7)^{13}\text{F}} = 23.2$ Hz; $J_{\text{C}(8)^{13}\text{F}} = 6.4$ Hz; $J_{\text{C}(9)^{13}\text{F}} = 4.6$ Hz; $J_{\text{C}(10)^{13}\text{F}} = 18$ Hz.

Tab. 4. UV-Daten ausgewählter Verbindungen und Komplexe (in Acetonitril)

Nr.	λ_{\max} [nm] (spez. Extinktionskoeffizient)	λ_{\max} [nm] (spez. Extinktionskoeffizient)	Konz. Schicht- mg/g d Lösung · 10 ⁻¹ · d
3	208 (5335)	254 (2034)	260.5 (2034)
5	204 (16801)	227 (3434) sh	231 (3636)
7	210.5 (7720)	230.5 (2485) sh	259 (2294) sh
7 · AgNO ₃	209 (5725)		261 (1404)
8	198.5 (21513)	224.5 (3478) sh	264.5 (1955) sh
8 · NaSCN	199.5 (20974)	223 (3827) sh	260 (1695) sh
8 · KSCN	198 (16232)	224 (2760)	264 (1729) sh
8 · Ca(SCN) ₂	196.5 (16673)	226 (4347) sh	264.5 (1153) sh
9	202 (21890)	226.5 (3934) sh	257 (1448) sh
9 · NaSCN	201.5 (16778)	230.5 (2431)	264 (1194)
9 · KSCN	202 (15895)	230 (2524)	258 (1107)
10	208 (5441) sh	217 (4733) sh	263 (1775)
10 · LiClO ₄	210 (1437) sh	214.5 (1312) sh	263.5 (468)
11	197.5 (18443)	225.5 (2729) sh	263 (1471)
12	201.5 (9662)	239.5 (6651)	271 (634) sh
12 · NaSCN	202.5 (12333)	241 (10459)	262 (1036)
12 · KSCN	204 (14930)	240.5 (12401)	264 (1416)
12 · Mg(ClO ₄) ₂	201.5 (8333)	242 (6363)	256 (1940) sh
12 · Cu(ClO ₄) ₂	203 (7466)	238 (5169)	255.5 (1440) sh
12 · Ni(ClO ₄) ₂	202 (9923)	238 (6964)	264 (630) sh
12 · Fe(ClO ₄) ₂	200.5 (9494)	241 (5575)	
12 · AgNO ₃	203 (10262)	243 (6577)	266 (644)
13	194.5 (7209)	218 (7038)	273 (6315)
13 · KSCN	203 (6132)	228 (5211)	274 (4408)
13 · Ca(SCN) ₂	198 (9322)	227.5 (4904)	273 (3883)
13 · AgNO ₃	204 (6430)	226 (5130)	274 (4243)
13 · Ni(ClO ₄) ₂	203 (3657)	227 (3273)	273 (2808)
14	202 (10021)	248 (3353)	284.5 (2489)
14 · Co(ClO ₄) ₂	201 (6381)	248 (1872)	284 (1424)
15	194.5 (15338)	240 (6700)	260.5 (1346) sh
15 · Ni(ClO ₄) ₂	197 (9120)	226 (5846) sh	297 (1589) sh
			303.5 (1629)
			277 (1142)
			238 (3063)
			262 (2338)
			271 (2120)
			267.5 (1850)
			271 (1398)
			270.5 (1209)
			264 (1646)
			268 (1683)
			269 (453)
			265.5 (1492)
			271 (634) sh
			267 (1012)
			271.5 (1386)
			271 (726) sh
			271.5 (856) sh
			270 (692)
			272 (651)
			307 (4350)
			307 (3106)
			307.5 (2678)
			307 (2926)
			307 (2035)
			303.5 (846)
			299 (949)
			305 (949)
			318 (725) sh
			7.88
			3.80
			2.91
			2.48
			2.94
			3.66
			2.36
			2.57
			2.12
			262 (892)
			270 (1138) sh
			269 (1091) sh
			283 (1194) sh
			279.5 (960) sh
			283 (711) sh
			283 (397) sh
			271 (1418) sh
			271.5 (986)
			271 (945)
			275 (883) sh
			274 (289) sh
			270 (1492)
			304 (915)
			296 (1012)
			295 (1235)
			304 (762)
			317 (672) sh
			317 (864) sh
			316 (923) sh
			317.5 (949)
			305 (949)
			318 (725) sh
			281.5 (669)
			318.5 (806) sh
			321 (630)
			323 (719)
			304 (762)
			294 (1008)
			304 (1076)
			305 (949)
			318 (725) sh
			303.5 (846)
			272 (651)
			307 (4350)
			307 (3106)
			307.5 (2678)
			307 (2926)
			307 (2035)
			303.5 (1629)
			331 (1805)
			316 (1419)

*) Weitere λ_{\max} von 5: 291 (1666), 297 (1649).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dipl.-Chemiker W. Offermann sind wir für die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Tiefemperatur- und Interpretation der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren dankbar.

Experimenteller Teil

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der nichtcyclischen Liganden

a) *Mit O-Ether-Endgruppen (3–13, 16)*: Zur siedenden Lösung eines Gemisches von 20 mmol des betreffenden Phenols und 1.12 g (20 mmol) KOH in 150 ml n-Butanol (einmal destilliert) wird innerhalb von 2 h unter heftigem Rühren eine Lösung von 1.75 g (10 mmol) 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin [bzw. 2.64 g 1,3-Bis(chlormethyl)benzol zur Darstellung von **16**] in 50 ml Butanol getropft. Nach 2 d Rückflußkochen wird das Lösungsmittel abdestilliert und der meist ölig-braune Rückstand mit Chloroform aufgenommen. Aus den filtrierten Lösungen fallen beim Einengen die Produkte meistens kristallin an; sonst wird das Chloroform wieder abdestilliert und der ölige Rest mit Aceton aufgenommen, worauf Kristallisation erfolgt. In einigen Fällen muß zur Reinigung an einem basischen Adsorbens chromatographiert werden (**4** und **6**). **4** und **6** konnten nicht zur Kristallisation gebracht werden, wobei **4** aus der Reaktionslösung zu 80% als Di-n-butylacetal anfällt. Analytische Proben wurden durch Umkristallisation aus Aceton, Essigester erhalten (Tab. 1).

b) *Mit sulfidisch angehefteten Endgruppen (14 und 15)*: Zur siedenden Lösung von 0.56 g (10 mmol) KOH und 1.4 g (10 mmol) 2-Methoxybenzothiol in 15 ml Ethanol wird eine Lösung von 0.88 g (5 mmol) 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin in 10 ml Ethanol getropft. Nach 3 h Rückflußkochen fallen Produkt und Kaliumchlorid beim Abkühlen aus. Danach wird mit 20 ml Chloroform versetzt, das Kaliumchlorid abfiltriert, mit 2 mal 10 ml Chloroform gewaschen und Mutterlauge und Waschlösung vereinigt. Der nach Eindampfen i.Vak. erhaltene Rückstand wird 2 mal aus 15 ml Ethanol umkristallisiert: **14** (Tab. 1).

Darstellung von 15: 0.56 g (10 mmol) KOH in 20 ml Ethanol und 0.99 g (5 mmol) 8-Mercaptochinolin-Hydrochlorid (Umfällung) werden unter Rückflußkochen tropfenweise mit 0.44 g (2.5 mmol) 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin in 10 ml Ethanol versetzt. Nach weiteren 5 h Rückflußkochen wird auf Raumtemp. abgekühlt. Einengen i.Vak., Zugabe von 30 ml Chloroform, Filtrieren, Waschen mit 3 mal 10 ml Chloroform und Eindampfen der vereinigten Chloroformauszüge führt zu einem gefärbten Rückstand, der in 10 ml Aceton gelöst und an 120 g Kieselgel (Eluent Toluol/Aceton 50:5) säulenchromatographisch gereinigt wird. Umkristallisation aus 10 ml Aceton/Petrolether (40–60°C) liefert gelbliche Kristalle (Tab. 1).

Tab. 5. Phasentransfer ausgewählter Liganden gegenüber kristallinem KMnO_4 , $\text{NaMnO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$. Organische Phase CH_2Cl_2

Phase	Ligand									
	3	4	5	7	8	9	10, 11	12	13–16	
$\text{KMnO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	–	–	–	–	– ^{a)}	++	–	–	–	
$\text{NaMnO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	–	– ^{b)}	–	–	++	+++	–	++ ^{b)}	–	
$\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	–	–	+ ^{c)}	–	+ ^{c)}	+ ^{c)}	–	–	–	

^{a)} – = keine Reaktion; + = schwach positive Reaktion; ++ = positive Reaktion; +++ = stark positive Reaktion.

^{b)} Rasche Oxidation.

^{c)} Phasentransfer erst beim Erwärmen.

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Komplexe: Zu einer heißen Lösung (60°C) von 1 mmol des betreffenden Pyridinokronenethers in 2 ml Essigester wird eine Lösung von 1 mmol des Metallsalzes in 0.5 ml Methanol (50°C) gegeben. Die klare oder schwach getrübe Lösung wird 10 min unter Rückfluß gehalten und dann langsam eingedampft. Dabei fallen (u. U. erst nach Anreiben) die entsprechenden Komplexe kristallin aus der heißen Lösung an. Sie werden abgesaugt, mit wenig Essigester gewaschen und bei 50°C/12 Torr getrocknet. Schmp., stöchiometrische und analytische Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

[195/77]