

Ligandstruktur und Komplexierung, XLVIII¹⁾**Alkalimetallsalz- und Harnstoff-Komplexe von Oligomethylen-diethern**

Ulrich Heimann und Fritz Vögtle *

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

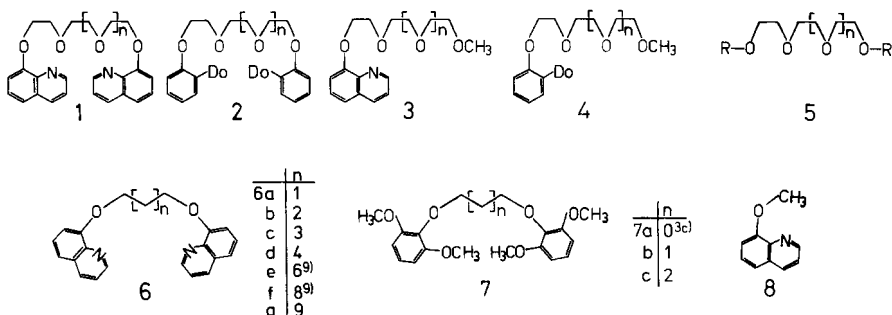
Eingegangen am 26. März 1979

Ligand Structure and Complexation, XLVIII¹⁾**Alkali Metal Salt and Urea Complexes of Oligomethylene Diethers**Crystalline complexes with sodium perchlorate have been obtained of **6 a – d**, **7 a**, and also of 8-methoxyquinoline (**8**) (table 2). 1 : 1 Complexes with urea have been isolated with **6 f**, **g**.

Nicht nur cyclische Oligoethylenglycolether vom Typ [18]Krone-6 sowie Cryptanden komplexieren Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen²⁾, sondern, wie wir wiederholt zeigen konnten, auch offenkettige Analoga³⁾, von denen wir zahlreiche kristalline Komplexe isoliert haben.

Während zunächst starre Donorendgruppen an den beiden Enden des offenkettigen Oligoethylenglycolether-Systems wie in **1** und **2** erforderlichlich schienen (Do = Donorzentrum in der Endgruppe)³⁾, gelang später auch die Darstellung kristalliner Komplexe ausgehend von Liganden der Typen **3**, **4** mit nur einer Donorendgruppe bzw. von entsprechend langkettigen Glyme-Verbindungen **5**^{4,5)}. Die Anzahl der Oligoethylenglycolether-Einheiten kann bei Vorhandensein freier Hydroxyl-Enden herabgesetzt werden; selbst Ethylenglycol liefert noch kristalline Komplexe^{6,7)}.

Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung war die Frage, ob nur durch Alkanketten verbrückte starre Donorendgruppen – wie in **6** und **7** –, welche die Komplexierung von Oligoethylenglycolether-Einheiten nachweisbar verstärken⁸⁾, zur Bildung kristalliner Alkali-/Erdalkalisalz-Komplexe in der Lage sind. In einzelnen Fällen waren solche Versuche bisher nicht gelungen⁹⁾.



Darstellung von 6, 7 und Komplexierung

Zur Darstellung der 1, ω -Bis(8-chinolyloxy)-Verbindungen **6** sowie der 2,6-Dimethoxyphenolether **7** wurde entsprechend der Synthese der analogen Oligoethylenglycolether vom 8-Hydroxychinolin-Kaliumsalz bzw. 2,6-Dimethoxyphenol-Kaliumsalz und 1, ω -Dihalogenalkanen ausgegangen.

Tab. 1. Daten der synthetisierten Donormoleküle

Nr.	Schmp. [°C] (Ausb., %)	Summenformel (Molmasse)	M [⊕] (MS)	Analyse		
				C	H	N
6a	118 (15)	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ₂ (330.4)	330	Ber. 76.34 Gef. 76.55	5.49 5.58	8.48 8.54
6b	123 (36)	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂ (344.4)	344	Ber. 76.72 Gef. 76.57	5.85 5.84	8.13 8.27
6c	71 – 73 (32)	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O ₂ (358.4)	358	Ber. 77.07 Gef. 77.09	6.19 6.24	7.82 7.86
6d	143 – 145 (31)	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₂ (372.5)	372	Ber. 77.39 Gef. 77.39	6.50 6.70	7.52 7.21
6g	58 – 60 (25)	C ₂₉ H ₃₄ N ₂ O ₂ (442.6)	442	Ber. 78.70 Gef. 78.89	7.74 7.74	6.33 6.34
7b	64 – 65 (36)	C ₁₉ H ₂₄ O ₆ (348.4)	348	Ber. 65.50 Gef. 65.47	6.94 6.98	– –
7c	95 – 97 (38)	C ₂₀ H ₂₆ O ₆ (362.4)	362	Ber. 66.28 Gef. 66.14	7.23 7.22	– –

Die kristallinen Komplexe, die die Donormoleküle **6**, **7** mit Natriumperchlorat und Harnstoff lieferten, sind in Tab. 2 aufgenommen. Selbst bei Fehlen einer Oligoethylenglycolether-Kette und Vorhandensein lediglich zweier starrer Donorendgruppen mit zusammen nur 4 Donoratomen ist also die Bildung kristalliner Salzkomplexe im offenkettigen System möglich.

Dies gelingt sogar mit dem zum Vergleich herangezogenen einfachen 8-Methoxychinolin (**8**)¹⁰⁾, von dem solche Komplexe bisher nicht beschrieben waren. Wie erwartet wird hierbei keine 1 : 1-, sondern eine 3 : 2-(Ligand : Salz)Stöchiometrie gefunden. Damit ist weiter gezeigt, daß schon bei Anwesenheit zweier günstiger Donorzentren in einem Molekül, insbesondere Heteroatomen wie Stickstoff oder Sauerstoff, eine Komplexierung mit Alkali- bzw. Erdalkalimetallsalzen in Betracht zu ziehen ist.

Während bei den Liganden des Typs **6** Natriumperchlorat-Komplexe für $n = 1 - 4$ und **9** isoliert werden können, ist dies bei den Liganden des Typs **7** bisher nur für $n = 0$ möglich, und zwar im Verhältnis 2 : 1 (Ligand : Salz); mit LiClO₄ ist früher schon 1 : 1-Stöchiometrie gefunden worden^{3c)}.

Ebenso interessant wie die Komplexierung von Salzen scheint uns die stöchiometrische Komplexbildung der Liganden **6f**, **g** mit Harnstoff zu sein¹¹⁾. Während Chinolin und Harnstoff Addukte im Verhältnis 1 : 1 bilden¹²⁾, werden in unserem Fall wahrscheinlich zwei 8-Oxychinolin-Einheiten zur Komplexierung herangezogen.

Experimenteller Teil

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Liganden 6, 7: 5.80 g (40.0 mmol) 8-Chinolinol bzw. 6.16 g (40.0 mmol) 2,6-Dimethoxyphenol und 2.24 g (40.0 mmol) Kaliumhydroxid werden in 150 ml siedendem *n*-Butanol gelöst und innerhalb 2 h 20.0 mmol der entsprechenden 1, ω -Dibromverbindung in 50 ml *n*-Butanol zugegibt. Danach wird noch 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren wird i. Vak. eingedunstet, mit Chloroform aufgenommen und 1mal mit verd. Natronlauge und 2mal mit Wasser gewaschen. Die Chloroformphase wird über Natriumsulfat ge-

trocknet, i. Vak. eingeengt und an Kieselgel (Macherey, Nagel & Co., Düren, 0,063–0,1 mm, Eluent: Toluol/Ethanol 4 : 1) chromatographiert. Anschließend werden die Liganden aus Essigester bzw. Methanol umkristallisiert. Daten und Analysen siehe Tab. 1. Namen: *1,3-Bis(8-chinolyloxy)propan* (**6a**), *1,4-Bis(8-chinolyloxy)butan* (**6b**), *1,5-Bis(8-chinolyloxy)pentan* (**6c**), *1,6-Bis(8-chinolyloxy)hexan* (**6d**), *1,11-Bis(8-chinolyloxy)undecan* (**6g**), *1,3-Bis(2,6-dimethoxyphenoxy)propan* (**7b**), *1,4-Bis(2,6-dimethoxyphenoxy)butan* (**7c**).

Die Darstellung der in Tab. 2 aufgeführten Komplexe erfolgt wie üblich in Essigester/Methanol¹³⁾.

Tab. 2. Ausbeuten und physikalische Daten der synthetisierten kristallinen Komplexe

Ligand (L) Nr.	eingesetztes Salz (S) bzw. Harnstoff	Komplex		Stöchiometrie L : S	Analyse		
		Schmp. [°C]	% Ausb.		C	H	N
6a	NaClO ₄	229–232	58	1 : 1	Ber. 55.70 Gef. 55.90	4.01 4.06	6.19 6.16
6b	NaClO ₄	232–233	58	1 : 1	Ber. 56.60 Gef. 56.57	4.32 4.20	6.00 5.78
6c	NaClO ₄	184–185	64	1 : 1	Ber. 57.45 Gef. 57.46	4.61 4.70	5.83 5.41
6d	NaClO ₄	214–217	65	1 : 1	Ber. 58.25 Gef. 58.05	4.89 4.91	5.66 5.80
6f	Harnstoff	125 (Zers.)	55	1 : 1	Ber. 71.28 Gef. 71.01	7.43 7.45	11.47 11.26
6g	NaClO ₄	177–180	62	1 : 1	Ber. 61.64 Gef. 61.53	6.07 6.10	4.96 5.07
6g	Harnstoff	120 (Zers.)	33	1 : 1	Ber. 71.68 Gef. 71.38	7.62 7.62	11.15 11.04
7a	NaClO ₄	149–151	23	2 : 1	Ber. 54.65 Gef. 54.55	5.61 5.62	– –
8	NaClO ₄	168–169	31	3 : 2	Ber. 49.88 Gef. 49.79	3.77 3.60	5.82 5.67

Literatur

- 1) XLVII. Mittel.: U. Elben, H.-B. Fuchs, K. Frensch und F. Vögtle, Liebigs Ann. Chem. **1979**, im Druck.
- 2) Übersicht: F. Vögtle und E. Weber, Kontakte (Merck) **1/77**, 11; **2/77**, 16; **3/77**, 36; **2/78**, 16; F. Vögtle, E. Weber und U. Elben, ebenda **3/78**, 32; **1/79**, 3.
- 3) ^{3a)} E. Weber und F. Vögtle, Tetrahedron Lett. **1975**, 2415. – ^{3b)} F. Vögtle und H. Sieger, Angew. Chem. **89**, 410 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 396 (1977). – ^{3c)} W. Raßhofer, G. Oepen und F. Vögtle, Chem. Ber. **111**, 419 (1978).
- 4) U. Heimann und F. Vögtle, Angew. Chem. **90**, 211 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 197 (1978).
- 5) H. Sieger und F. Vögtle, Angew. Chem. **90**, 212 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 198 (1978).
- 6) F. Vögtle, H. Sieger und W. M. Müller, J. Chem. Res. (S) **1978**, 398; (M) **1978**, 4898.
- 7) H. Sieger und F. Vögtle, Tetrahedron Lett. **1978**, 2709.
- 8) ^{8a)} B. Tümmler, G. Maass, E. Weber, W. Wehner und F. Vögtle, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4863 (1977). – ^{8b)} B. Tümmler, G. Maass, F. Vögtle, H. Sieger, U. Heimann und E. Weber, ebenda **101**, (1979), im Druck.
- 9) E. Weber, Dissertation, Univ. Würzburg 1976.
- 10) C. Bedall und O. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**, 2570 (1881).
- 11) Vgl. W. Raßhofer und F. Vögtle, Tetrahedron Lett. **1978**, 309.
- 12) B. Wendt und W. Ried, Angew. Chem. **63**, 218 (1951).
- 13) E. Weber und F. Vögtle, Chem. Ber. **109**, 1803 (1976).