

Ligandstruktur und Komplexierung, L¹⁾

Ionenselektive Farbstoffkronenether

Johannes Peter Dix und Fritz Vögtle*

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

Eingegangen am 23. April 1979

Neue Farbstoffe wurden synthetisiert, die ein ionenselektives Kronenethersystem enthalten, bei dessen Komplexierung mit Kationen der Chromophor im Grund- und angeregten Zustand elektronisch unterschiedlich beeinflusst wird. Verschiedene Ionentypen rufen verschiedene Farbänderungen hervor. Außer cyclischen Kronenethern mit Chromophoren vom Typ der Azofarbstoffe (1–3, 8a, b, 22, 24), des Naphtholblaus (10), des Phenolblaus (11), der Stilbenfarbstoffe (14a, b), der (Mero-)Cyanine (16, 17a, b) und des Königschen Salzes (19, 20) werden auch an offenkettige Oligoethylenglycol-ether-Ketten gebundene Chromophore (9, 18) beschrieben. Die teilweise beträchtlichen Änderungen der UV/vis-Absorption einiger Farbstoffe mit Komplexbeteiligung des Auxochroms wie des Antiauxochroms werden erörtert.

Ligand Structure and Complexation, L¹⁾

Ion-selective Crown Ether Dyes

New dyes with an ion-selective crown ether system, the complexation of which with cations influences the ground and excited states of the chromophore to a different extent, have been synthesized. Different types of alkali/alkaline earth metal ions cause different colour changes, significant effects being normally observed with cations fitting selectively into the crown ether units with chromophores of azo dyes (1–3, 8a, b, 22, 24), naphthol blue (10), phenol blue (11), stilbene dyes (14a, b), (mero)cyanines (16, 17a, b), and of König's salt (19, 20). Chromophores bound to open chain oligoethylene glycol ethers are also described. The remarkable changes of light absorption in the course of complexation of some of the dyes are discussed in terms of donor participation of the auxochrome or antiauxochrome.

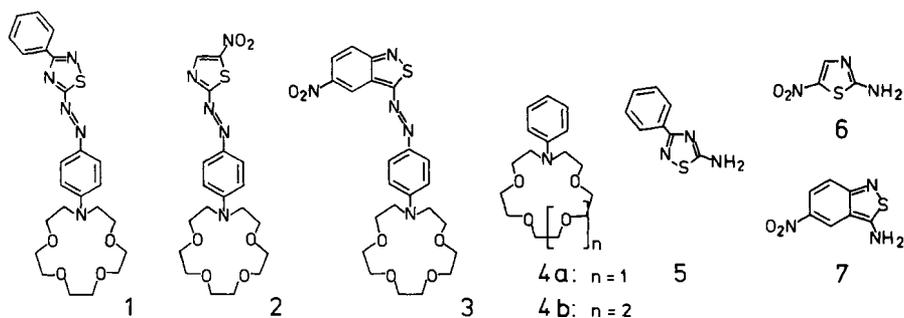
Ausgangspunkt der Arbeit war, Farbstoffmoleküle durch geeignetes Anheften von Kronenethern verschiedener Ionenselektivität²⁾ nicht nur zur Wechselwirkung mit Alkali-/Erdalkalimetall- und anderen Kationen zu bringen, sondern dadurch auch ihre Absorption ionenselektiv zu beeinflussen. Um deutliche Farbänderungen bei Salzzusatz zu erreichen, sollte das Kronenethersystem so am Farbstoff angebracht sein, daß bei der Aufnahme des Kations in den Kronenetherring der Chromophor im Grund- und angeregten Zustand unmittelbar beeinflusst wird. Dies schien am einfachsten dadurch gewährleistet, daß ein Heteroatom des Kronenetherings (z. B. ein Stickstoff-/Sauerstoffatom mit freiem Elektronenpaar) zugleich in die Mesomerie des Chromophors – als Auxochrom oder Antiauxochrom – einbezogen ist.

Solche ionenselektiven Kronenetherfarbstoffe sollten quantitative Untersuchungen des Einflusses verschiedener Kationen auf Absorption und Extinktion zulassen; außerdem könnten sie als Indikatoren für Verteilungsgleichgewichte eingesetzt werden. Durch Zugabe bestimmter Salze zu den Farbstoffkronenethern sollten bestimmte Farbnuancen erreicht werden können, auch hinsichtlich Farbe und Umschlagsbereich modifizierte Indikatorsysteme. Farbige Ionophore dieses Typs sind zum Studium des Ionentransports durch lipophile Schichten, z. B. biologische Membranen, anwendbar³⁾. Art und Konzentration physiologisch wichtiger Ionen, etwa in Geweben, könnten colorimetrisch festgestellt werden. Für medizinisch-diagnostische Zwecke wären Kalium-, Natrium-, Magnesium-, Calcium-Ionen-spezifische Farbstoffindikatoren von hohem Wert.

Kürzlich berichteten wir über erste Kronenether-Farbstoffe vom Azo- und Triphenylmethan-Typ⁴⁾. Wir beschreiben nun Synthese und Eigenschaften neuer Farbstoffe mit anderen Chromophor- und variierten Ionophor-Systemen.

1. Synthesen der Kronenetherfarbstoffe

Die Azofarbstoffe **1–3** wurden durch Umsetzung von *N*-Phenylaza[15]krone-5 (**4a**) mit den Diazoniumsalzen der entsprechenden heterocyclischen Amine **5–7**⁵⁾ synthetisiert,

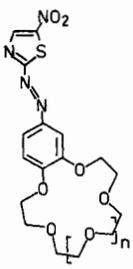
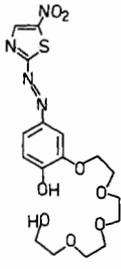


Die Azokupplung des Diazoniumsalzes des 2-Amino-5-nitrothiazols (**6**) mit Benzo[15]krone-5⁶⁾ führt zum Azakronenether **8a** sowie dem offenkettigen Oligoethylen-glycolether **9** als Nebenprodukt. Der entsprechende [18]Krone-6-Farbstoff **8b** kann analog nach Azokupplung des Nitrothiazoldiazonium-Salzes mit Benzo[18]krone-6 chromatographisch von anderen Produkten abgetrennt werden.

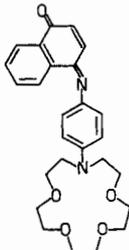
Der Naphtholblau-Farbstoff **10** und der Phenolblau-Farbstoff **11** wurden durch oxidative Kupplung von α -Naphthol bzw. Phenol mit der aus *N*-(4-Nitrosophenyl)aza[15]krone-5 (**12**)⁴⁾ dargestellten *N*-(4-Aminophenyl)aza[15]krone-5 (**13**)⁴⁾ erhalten.

Die Kronenetherfarbstoffe **14a, b** vom Stilben-Typ sind aus *N*-(4-Formylphenyl)aza[15]krone-5 (**15a**) bzw. -[18]krone-6 (**15b**) durch Umsetzung mit 2,4-Dinitrotoluol zugänglich. Der Aldehyd **15a** läßt sich mit Anthron zum Farbstoff **16** umsetzen. Auf ähnliche Weise führen **15a, b** mit γ -Picolinmethiodid zu den Cyaninfarbstoffen **17a, b**.

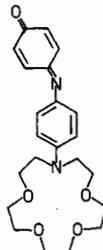
Der offenkettige Phenolblau-Farbstoff **18** wurde durch oxidative Kupplung von 4-Amino-*N,N*-dimethylanilin mit 1,8-Bis(2-hydroxyphenoxy)-3,6-dioxaocan⁷⁾ erhalten.

8a: $n = 1$ 8b: $n = 2$ 

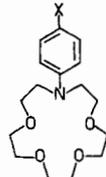
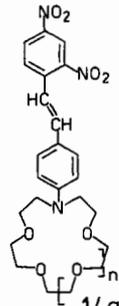
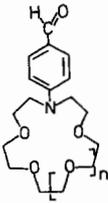
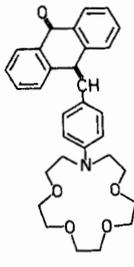
9



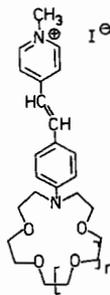
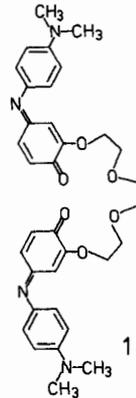
10



11

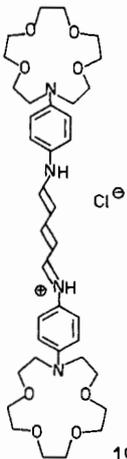
12: $X = \text{NO}$ 13: $X = \text{NH}_2$ 14a: $n = 1$ 14b: $n = 2$ 15a: $n = 1$ 15b: $n = 2$ 

16

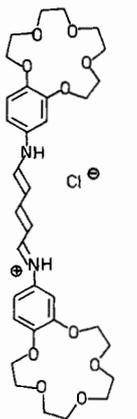
17a: $n = 1$ 17b: $n = 2$ 

18

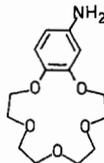
Die Cyaninfarbstoffe 19 und 20 lassen sich durch Umsetzung von *N*-(4-Aminophenyl)-aza[15]krone-5 (13) bzw. 3-Aminobenzo[15]krone-5 (21)⁸⁾ mit 1-(2,4-Dinitrophenyl)-pyridiniumchlorid darstellen. Der symmetrische Azofarbstoff 22 entsteht neben der Azoxyverbindung 23⁴⁾ bei der Reduktion des Nitrosophenyl-substituierten Kronenethers 12 mit Lithiumalanat.



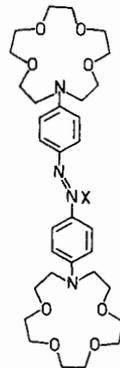
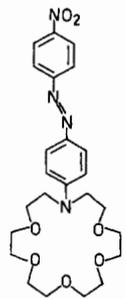
19



20



21

22: $X = \text{Elektronen-paar}$ 23: $X = \text{O}$ 

24

2. Zur Beeinflussung der Lichtabsorption durch Ionen⁹⁾

Zur Deutung der hypsochromen Verschiebung⁴⁾ gehen wir davon aus, daß der Übergang vom Grund- zum angeregten Zustand durch eine Ladungsverschiebung von der Aminogruppe zum Restchromophor charakterisiert ist¹⁰⁾. Die positive Ladung des komplexierten Kations wirkt dieser Ladungsverschiebung entgegen, wodurch sich die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand vergrößern sollte. Der Einfluß der positiven Ladung des Metall-Ions ist wesentlich abhängig von der räumlichen Nähe, in die das Ion aufgrund der Kronenether-Hülle an das π -System gebracht wird, wie auch von der Ladungsdichte des Ions.

Die Azofarbstoffe **1–3** zeigen qualitativ in verschiedenen Lösungsmitteln (z. B. Acetonitril, Methanol) keine stark ausgeprägten ionenspezifischen Farbänderungen. Dagegen ergibt der Azofarbstoff **8a** mit Benzo[15]krone-5-Gerüst in Acetonitril hypsochrome Verschiebungen mit Alkalimetall-, insbesondere mit Lithium- und Natriumsalzen, stärker noch mit $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ und $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ (vgl. Tab. 1). Letzteres gilt analog für den Benzo[18]krone-6-Farbstoff **8b**, dessen λ_{max} -Veränderung für K^+ - und NH_4^+ -Ionen weniger deutlich ausgeprägt sind.

Tab. 1. Verschiebungen der längstwelligsten Absorptionsbanden einiger Kronenetherfarbstoffe in Acetonitril; Konzentration der Liganden: Konzentration der Salze ≤ 0.1

zugefügtes Salz	Differenz $\Delta\lambda$ [nm]							
	8a	8b	14a	14b	14b^{a)}	17a	17b	18
LiI	-20	-2	-25	-5	0	-6.5	-1.5	+9
NaSCN	-22	-10	-26.5	-13	-7	-1.5	-8	+18.5
NaClO ₄	-22	-9	-30.5	-13.5	-5	-2	-8	+20
KSCN	-13	-14	-12	-95	-99.5	-1	-1	+25.5
RbI	-2	-11	-2	-9	-6	0	0	+15
$\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-42	-25	-98.5	-96	-1.5	-91	-22	+97
$\text{Ba}(\text{SCN})_2$	-30	-23	-82	-106	-99 ^{b)}	-75	-109	+71.5
NH_4SCN	-5	-13.5	-5.5	-99	0	0	-4	+28

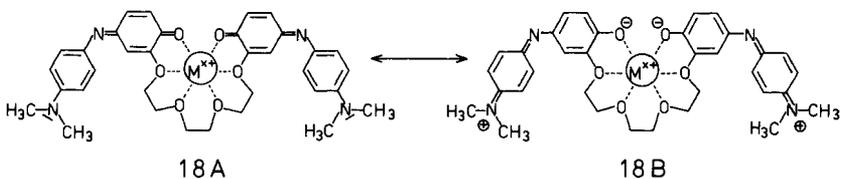
^{a)} In Methanol gemessen. — ^{b)} Die Intensität des neuen Absorptionsmaximums ist stark von der Konzentration an $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ abhängig.

Auch für die offenkettige (saure) Azoverbindung **9** findet man in Methanol markante λ_{max} - und Extinktionsveränderungen, besonders mit Calcium- und Schwermetall-Ionen. Die in Chloroform orangefarbige Substanz ($\lambda_{\text{max}} = 474$ nm) geht beim Behandeln mit Ca^{2+} -haltigem Wasser schon bei geringer Ionenkonzentration mit Farbumschlag nach blau in die wäßrige Phase über, was möglicherweise auf die Ablösung des phenolischen OH-Protons durch das zu komplexierende Ion zurückzuführen ist⁵⁾.

Der Naphtholblau-Kronenetherfarbstoff **10** zeigt starke hypsochrome Verschiebungen der längstwelligsten Absorptionsbande mit Natrium-Ionen (bis zu 20 nm); sie sind stark von der Ionenkonzentration abhängig. In Acetonitril als Lösungsmittel ist ein Überschuß an Natriumsalzen notwendig, um deutliche Farbaufhellung zu erhalten. Die stärksten hypsochromen Verschiebungen, verbunden mit Extinktionserniedrigung, werden mit $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ beobachtet ($\lambda_{\text{max}} = -120$ nm). Analoges gilt für **11**.

Der Stilben-Farbstoff **14b** führt in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln zu starken hypsochromen Verschiebungen, z. B. bei Zusatz von KSCN in Acetonitril ($\Delta\lambda_{\max} = -95$ nm), während die Verschiebung bei Zugabe von Natriumsalzen nur ca. -13 nm beträgt. Die λ_{\max} -Verschiebungen mit Ammonium-, Barium- und Calciumsalzen liegen in der gleichen Größenordnung. Dagegen ist in Methanol eine wesentlich selektivere Absorptionsänderung zu beobachten: Lediglich Kaliumthiocyanat führt zu einer λ_{\max} -Veränderung um ca. -100 nm. Allein Bariumthiocyanat bewirkt – nur bei großem Überschuß – das Auftreten eines zweiten Absorptionsmaximums.

Der offenkettige Phenolblau-Farbstoff **18**, in dem eine Donorbeteiligung des Anti-auxochroms nach dem Muster **18A**, **B** mit verschiedenem Gewicht in Grund- und angeregtem Zustand möglich ist, ergibt dagegen in Acetonitril starke bathochrome λ_{\max} -Verschiebungen, etwa für K^{\oplus} , $Ba^{2\oplus}$ und $Ca^{2\oplus}$ ($K^{\oplus} + 25.5$, $Ba^{2\oplus} + 71.5$, $Ca^{2\oplus} + 97$ nm, vgl. Tab. 1) sowie für einige Übergangsmetalle; auffällig ist die zugleich zu beobachtende Extinktionserhöhung.



Wie früher⁴⁾ wurden zum Vergleich jeweils auch die keine Kronenethereinheiten enthaltenden „Mutterfarbstoffe“ mit Dimethylaminogruppe anstelle des Azakronenethersystems unter analogen Bedingungen geprüft. Charakteristische Absorptionsänderungen wie bei den Ionophorfarbstoffen werden bei Salzzusatz unter analogen Bedingungen nicht beobachtet.

Vergleich der Ionenselektivität der Lichtabsorption

In Abb. 1 sind die bei Alkali-/Erdalkalisalzzusatz beobachteten λ_{\max} -Veränderungen für die Farbstoffkronenether des Benzo[18]krone-6- (**8b**) bzw. Aza[18]krone-6-Typs (**14b**, **17b**, **24**) aufgetragen (vgl. auch Tab. 1).

Im Einklang mit der Hohlraumgröße dieser Kronenether erhält man bei den untersuchten neutralen Liganden innerhalb der Alkalimetall-Ion-Reihe ausgeprägte Farbeffekte für K^{\oplus} . Besonders stark ist die hypsochrome Verschiebung beim Stilbenfarbstoff **14b** ($\Delta\lambda = -95$ nm, in Acetonitril); sie ist vergleichbar für das mit K^{\oplus} - verwandte NH_4^{\oplus} -Ion.

Eine Ausnahme findet man bei dem Cyanintyp-Liganden **17b**. Hier vermögen offenbar nur die Kationen mit höherer Ladungsdichte ($Ca^{2\oplus}$, $Ba^{2\oplus}$) deutliche Effekte hervorzurufen, während innerhalb der Alkalireihe Na^{\oplus} -Salze die stärksten Effekte bewirken.

In der Reihe der neutralen [15]Krone-5-Farbstoffe (**8a**, **14a**) beobachtet man in Acetonitril Maxima der λ_{\max} -Verschiebungen innerhalb der Alkalimetallsalze für Na^{\oplus} ; die λ_{\max} -Verschiebungen bei LiI-Zusatz sind hier nur wenig niedriger. Die stärksten Absorptionsänderungen bewirken $Ba(SCN)_2$ und $Ca(SCN)_2$.

Analoge Befunde ergeben sich für den Cyaninliganden **17a** bezüglich der eingesetzten Erdalkalimetallsalze, wogegen innerhalb der Alkalireihe nur mit LiI eine deutliche λ_{\max} -Veränderung erreicht wird (vgl. **17b**).

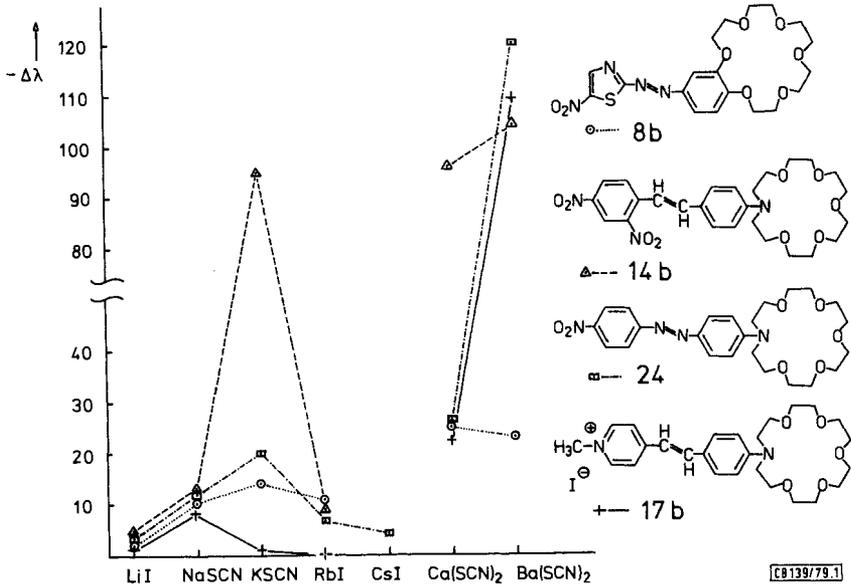


Abb. 1. λ_{max} -Verschiebungen der [18]Krone-6-Typ-Farbstoffe in Abhängigkeit von verschiedenen Salzzusätzen (vgl. auch Tab. 1); in Acetonitril

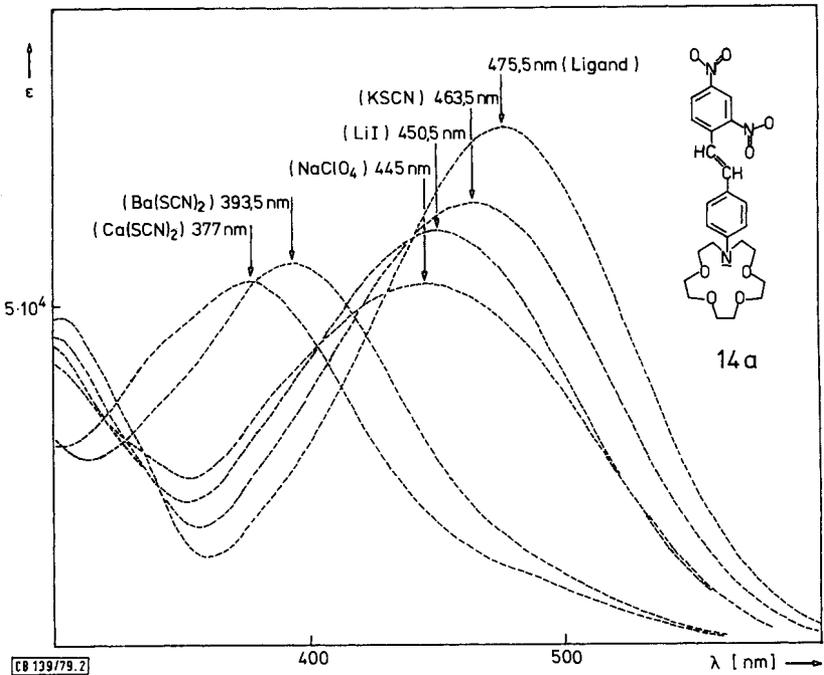


Abb. 2. Absorptionsspektren von **14a** in Acetonitril nach Zugabe von Alkali- und Erdalkalisalzen (Konzentration des Liganden: Konzentration der Salze ≤ 0.1)

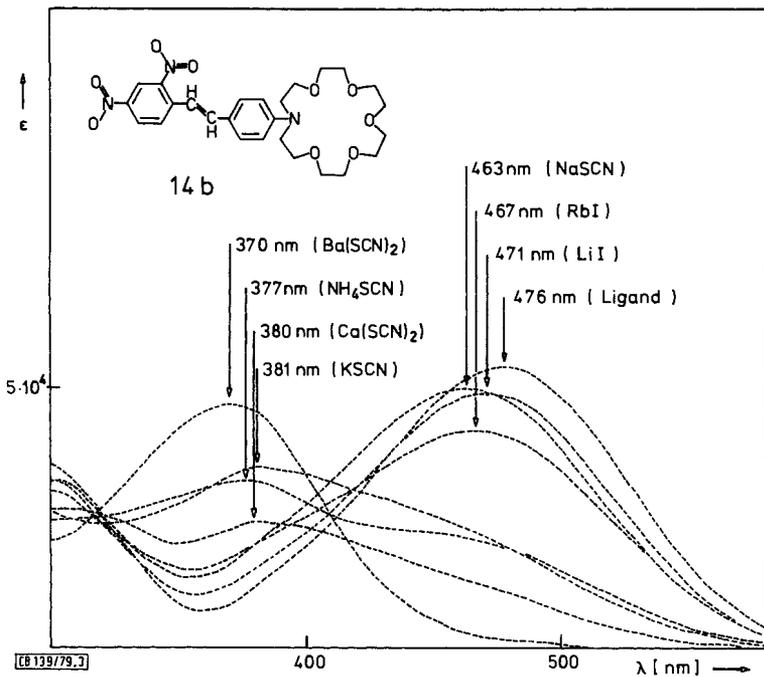


Abb. 3. Absorptionsspektren von **14b** in Acetonitril nach Zugabe von Alkali- und Erdalkalisalzen (Konzentration des Liganden: Konzentration der Salze ≤ 0.1)

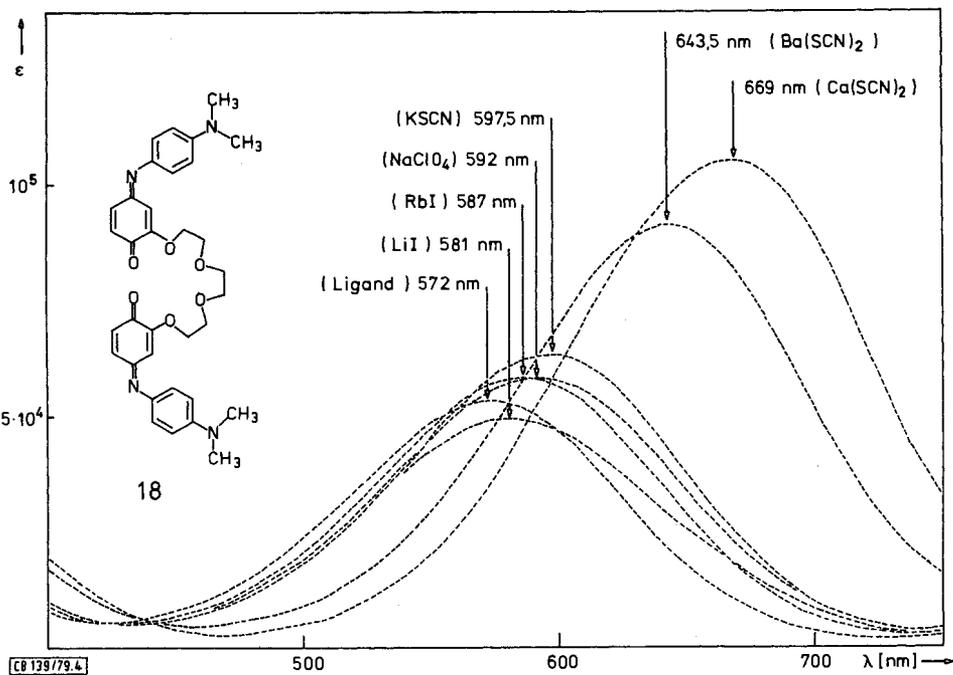


Abb. 4. Absorptionsspektren von **18** nach Zugabe von Alkali- und Erdalkalisalzen (Konzentration des Liganden: Konzentration der Salze ≤ 0.1)

Beeinflussbarkeit der Farbstoffkronenether durch Ionen

Die Abbildungen 2 und 3 zeigen die Absorptionsspektren der Farbstoffe **14a**, **b** nach Zugabe einiger Alkali- und Erdalkalisalze. Daraus läßt sich die Tendenz zur Abnahme von ϵ mit zunehmender hypsochromer Verschiebung ablesen.

Die bei **14b** insgesamt erreichbare hypsochrome Verschiebung [z. B. $\lambda_{\max} = 380$ nm für $\text{Ca}(\text{SCN})_2$, 370 nm für $\text{Ba}(\text{SCN})_2$] liegt in der Nähe des 2,4-Dinitrostilben-Grundgerüsts selbst ($\lambda_{\max} = 368$ nm, in Pyridin¹¹⁾). Wie die Meßergebnisse für den Benzokrone-Farbstoff **8b** zeigen, sind hier die hypsochromen Verschiebungen zwar deutlich ($\Delta\lambda = -25$, -23 nm für $\text{Ca}^{2\oplus}$, $\text{Ba}^{2\oplus}$), jedoch nicht so differenziert wie bei den Phenylazakronenethern.

Interessant im Vergleich mit den oben beschriebenen hypsochromen Verschiebungen sind die auf Salzzusatz erfolgenden Rotverschiebungen und Intensitätszunahmen der längstwelligsten Absorptionsbande des offenkettig mit einer Oligooxaethankette verbundenen Phenolblau-Farbstoffs **18**, die durch eine Begünstigung der Ladungsverschiebung beim Übergang vom Grund- zum angeregten Zustand in Richtung der Carbonylgruppe gedeutet werden kann¹²⁾. Abb. 4 zeigt den Zusammenhang zwischen λ_{\max} und der Extinktion für den Farbstoff **18**.

Wir danken Herrn J. Riesop und Fräulein U. Werner für experimentelle Beiträge.

Experimenteller Teil

Ausbeuten, physikalische Daten und Analysen s. Tab. 2.

Tab. 2. Synthetisierte Kronenether-Farbstoffe und Ausgangsverbindungen

Nr.	Ausb. [%] (Schmp. [°C])	λ_{\max} [nm] ^{a)} (lg ϵ)	Summenformel (Molmasse)	Analyse bzw. hochaufgelöstes MS C H N
1	71 (158–160)	511 (5.05)	$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}$ (483.6)	Ber. 59.61 6.04 14.48 Gef. 59.40 6.11 14.48 Ber. 483.1940 Gef. 483.1946
2	21 (196–202)	570 (5.06)	$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}$ (451.5)	Ber. 50.54 5.58 15.51 Gef. 49.76 5.40 15.27 Ber. 451.1526 Gef. 451.1493
3	15 (196–204)	585 (5.03)	$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}$ (501.6)	Ber. 501.1682 Gef. 501.1682
4a	16 (44–45)	—	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ (295.4)	Ber. 65.08 8.53 4.74 Gef. 65.02 8.56 4.59 Ber. 295.1783 Gef. 295.1801
4b	13 (30–35)	—	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}_5$ (339.4)	Ber. 63.69 8.61 4.13 Gef. 62.48 8.70 3.87 Ber. 339.2046 Gef. 339.2044
8a	12 (169–171)	453 (4.73)	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_7\text{S}$ (424.4)	Ber. 424.1052 Gef. 424.1056
8b	7 (162–164)	451 (4.64)	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}$ (468.5)	Ber. 468.1315 Gef. 468.1322

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Ausb. [%] (Schmp. [°C])	λ_{max} [nm] ^{a)} (lg ϵ)	Summenformel (Molmasse)	Analyse bzw. hochaufgelöstes MS		
				C	H	N
9	7 (112–115)	601 ^{b)} (4.72)	C ₁₇ H ₂₂ N ₄ O ₈ S (442.4)	Ber. 442.1159 Gef. 442.1196		
10	65 (124–125)	577 (4.41)	C ₂₆ H ₃₀ N ₂ O ₅ (450.5)	Ber. 69.31 6.71 6.22 Gef. 68.98 7.16 5.91		
11	91 (50–55)	583 (4.77)	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₅ (400.5)	Ber. 65.98 7.05 7.00 Gef. 65.81 7.08 6.86		
12	83 (127)	416 (4.97)	C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O ₅ (324.4)	Ber. 59.24 7.46 8.64 Gef. 59.29 7.55 8.34 Ber. 324.1685 Gef. 324.1682		
13	86 (52–53)	–	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ O ₄ (310.4)	Ber. 61.91 8.44 9.03 Gef. 62.01 8.51 8.92		
14a	46 (143–146)	475.5 (4.88)	C ₂₄ H ₂₆ N ₃ O ₈ (487.5)	Ber. 59.13 6.00 8.62 Gef. 59.05 6.22 8.32		
14b	39 (90–91)	477 (4.73)	C ₂₆ H ₃₃ N ₃ O ₉ (531.6)	Ber. 58.75 6.26 7.91 Gef. 58.61 6.43 7.64		
15a	75 (87–88)	–	C ₁₇ H ₂₅ NO ₅ (323.4)	Ber. 63.14 7.79 4.33 Gef. 62.86 7.70 4.14		
15b	65 (43–45)	–	C ₁₉ H ₂₆ NO ₆ (367.4)	Ber. 62.11 7.96 3.81 Gef. 61.66 7.97 3.70		
16	40 (Öl)	451 (4.41)	C ₃₁ H ₃₃ NO ₅ (499.6)	Ber. 499.2358 Gef. 499.2335		
17a	78 (168–170)	470 (4.92)	C ₂₄ H ₃₃ IN ₂ O ₄ (540.4)	Ber. 53.34 6.15 5.18 Gef. 52.90 6.30 4.98		
17b	58 (89–90)	471 (4.97)	C ₂₆ H ₃₇ IN ₂ O ₅ (584.5)	Ber. 53.34 6.15 5.18 Gef. 52.90 6.30 4.98		
18	17 (112–115)	572 (4.73)	C ₃₄ H ₃₈ N ₄ O ₆ (598.7)	Ber. 68.21 6.40 9.36 Gef. 68.03 6.44 9.28		
19	89 (106)	554 ^{b)} (5.12)	C ₃₇ H ₅₅ ClN ₄ O ₈ × 2 H ₂ O (755.4)	Ber. 58.85 7.82 7.42 Gef. 58.04 7.51 7.44		
20	50 (112)	505 ^{b)} (5.25)	C ₃₃ H ₄₅ ClN ₂ O ₁₀ × 4 H ₂ O (737.2)	Ber. 53.77 7.20 3.80 Gef. 54.42 7.26 3.71		
22	65 (22 + 23)	–	C ₃₂ H ₄₈ N ₄ O ₈ (616.8)	Ber. 616.3472 Gef. 616.3475		
23			C ₃₂ H ₄₈ N ₄ O ₉ (632.8)	Ber. 632.3421 Gef. 632.3448		
24	56 (106–109)	477 (4.77)	C ₂₄ H ₃₂ N ₄ O ₇ (488.5)	Ber. 59.01 6.60 11.47 Gef. 58.75 6.53 11.52 Ber. 488.2278 Gef. 488.2271		

^{a)} In Acetonitril. – ^{b)} In Methanol.

(3-Phenyl-1,2,4-thiadiazol-5-yl)[4-(4,7,10,13-tetraoxa-1-azacyclopentadecyl)phenyl]diazen (1): *N*-Nitroso-3-phenyl-1,2,4-thiadiazol-5-amin wurde nach Lit.⁵⁾ aus 3-Phenyl-1,2,4-thiadiazol-5-amin dargestellt. Zur Kupplung löst man 2.07 g (7 mmol) *N*-Phenylaza[15]krone-5 und 1.44 g (7 mmol) *N*-Nitroso-3-phenyl-1,2,4-thiadiazol-5-amin in 50 ml Ethanol und füllt innerhalb von

1.5 h unter Rühren mit 6 N H₂SO₄ auf 90 ml auf. Nach weiteren 2 h gießt man nochmals 30–40 ml Säure hinzu und läßt über Nacht stehen. Der rote Farbstoff wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert: 2.40 g (71%), Schmp. 158–160°C.

(5-Nitro-2-thiazolyl)[4-(4,7,10,13-tetraoxa-1-azacyclopentadecyl)phenyl]diazon (**2**)⁵: Man löst 725 mg (5.0 mmol) 5-Nitro-2-thiazolamin in 25 ml 85proz. Phosphorsäure und versetzt bei 0–5°C unter starkem Rühren portionsweise mit 0.60 g (8.7 mmol) Natriumnitrit. Zu der dickflüssigen Suspension des Diazoniumsalzes gibt man 1.50 g (5.0 mmol) *N*-Phenylaza[15]krone-5. Nach 3 min versetzt man mit einigen Eisstückchen und nach weiteren 3 min mit 100 ml Eiswasser. Der alsbald auftretende schwarze Niederschlag wird durch mehrmalige Extraktion mit 200 ml Chloroform abgetrennt, der Extrakt über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man kocht den Rückstand mit 50 ml Ethanol, filtriert heiß und wiederholt den Vorgang zweimal mit je 35 ml Ethanol. Die vereinigten Filtrate liefern nach Einengen auf 40 ml und Abkühlen 0.32 g **2**. Der nach dem Auskochen verbliebene Rückstand wird in 30 ml Aceton gelöst und liefert nach Chromatographie mit Chloroform über Kieselgel und Umkristallisieren aus Essigester weitere 0.15 g **2** (Gesamtausb. 21%).

(5-Nitrobenzisothiazol-3-yl)[4-(4,7,10,13-tetraoxa-1-azacyclopentadecyl)phenyl]diazon (**3**)⁵: Zu 975 mg (5.0 mmol) 5-Nitrobenzisothiazol-3-amin in 20 ml 85proz. Phosphorsäure gibt man bei 0–5°C unter starkem Rühren portionsweise 0.60 g (8.7 mmol) Natriumnitrit und nach 5–10 min 1.5 g (5.0 mmol) *N*-Phenylaza[15]krone-5. Anschließend verdünnt man mit Eiswasser auf ca. 120 ml, rührt 1 h und läßt über Nacht stehen. Man extrahiert mit insgesamt 200 ml Chloroform, trocknet über Na₂SO₄, dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab, kocht mit 50 ml Essigester auf, filtriert heiß und wiederholt letzteres mit 30 ml Essigester. Nach Einengen auf 40 ml und Abkühlen Ausb. 0.37 g (15%), Schmp. 195–204°C.

1-Phenyl-4,7,10,13-tetraoxa-1-azacyclopentadecan (= *N*-Phenylaza[15]krone-5) (**4a**): Die Suspension von 232 g (1.28 mol) *N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)anilin und 114 g (2.85 mol) Natriumhydroxid in 1.5 l Dioxan wird auf 70–80°C erwärmt. Man versetzt mit 242 g (1.29 mol) 1,8-Dichlor-3,6-dioxaoctan und rührt 30 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen filtriert man, wäscht den Rückstand mit 200 ml Dichlormethan, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab und das zurückbleibende zähe Öl über eine kurze Brücke. Die weitere Reinigung des bei 165–190°C/0.01 Torr erhaltenen Destillats (ca. 115 g) erfolgt über den Natriumperchlorat-Komplex: Man löst das Destillat bei 50–60°C mit der für einen 1:1-Komplex berechneten stöchiometrischen Menge Natriumperchlorat in 120 ml Methanol und destilliert das Lösungsmittel bei der gleichen Temperatur i. Vak. ab, bis der Komplex auskristallisiert. Nach Zugabe von 150 ml Essigester zum Rückstand engt man wiederum ein. Schließlich gibt man 300 ml Essigester zu, erwärmt auf 50–60°C und läßt abkühlen. Der abgesaugte Komplex wird mit wenig Essigester gewaschen. Zur Dekomplexierung suspendiert man in 400 ml Wasser/Dichlormethan (1:1) und rührt solange, bis der Feststoff gelöst ist. Man trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäbr. noch zweimal mit je 100 ml Dichlormethan, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, trocknet über Na₂SO₄ und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der ölige Rückstand kristallisiert bei 5°C nach Anreiben oder Animpfen aus. Reste an Lösungsmittel werden i. Vak. entfernt: 62 g (16%), Schmp. 44–45°C. Zur weiteren Reinigung kann aus Essigester/Petrolether 50–70°C umkristallisiert werden.

1-Phenyl-4,7,10,13,16-pentaoxa-1-azacyclooctadecan (= *N*-Phenylaza[18]krone-6) (**4b**): Die Suspension von 90.5 g (0.5 mol) *N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)anilin und 44.0 g (1.1 mol) Natriumhydroxid in 500 ml Dioxan wird auf 70°C erwärmt und mit 93.5 g (0.5 mol) 1,11-Dichlor-3,6,9-trioxaundecan in 150 ml Dioxan versetzt. Man erhitzt 24 h unter kräftigem Rühren zum Sieden, filtriert nach Abkühlen und wäscht den Filterrückstand mit 100 ml Dichlormethan. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl wird i. Vak. destilliert: Man erhält ca. 50–55 g **4b** (170 bis 230°C/0.01 Torr). Die Reinigung erfolgt wie oben beschrieben über den Kaliumrhodanidkomplex:

Das Destillat wird mit der 1,2-fachen stöchiometrischen Menge Kaliumrhodanid in ca. 100 ml Methanol unter Erwärmen gelöst. Nach weitgehendem Entfernen des Methanols im Rotationsverdampfer versetzt man mit 100 ml Essigester, destilliert dieses gleichfalls i. Vak. ab und löst unter Erwärmen nochmals in 150 ml Essigester. Der Komplex kristallisiert nach Animpfen oder Anreiben bei 0°C aus. Man dekomplexiert wie bei **4a** und erhält ca. 21.5 g (13%) **4b** mit Schmp. 30–35°C.

(5-Nitro-2-thiazolyl)(2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro-1,4,7,10,13-benzopentaoxacyclopentadecin-16-yl)diazen (**8a**) und 2-(11-Hydroxy-3,6,9-trioxaundecyloxy)-4-(5-nitro-2-thiazolyldiazenyl)phenol (**9**): Man löst 725 mg (5.0 mmol) 5-Nitrothiazol-2-amin in 30 ml 85proz. Phosphorsäure und diazotiert bei 0–5°C durch portionsweise Zugabe von 0.70 g (10.0 mmol) festem Natriumnitrit. Nach 10 min versetzt man unter starkem Rühren mit 1.34 g (5.0 mmol) Benzo[15]krone-5. Die Suspension erwärmt sich auf ca. 7°C und färbt sich intensiv rot. Nach 30 min verdünnt man mit Wasser auf 100 ml, extrahiert mit Chloroform und trocknet über Natriumsulfat. Das nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene Gemisch läßt sich säulenchromatographisch an Kieselgel auftrennen. Elution mit Chloroform liefert den Farbstoff **8a**; Zufügen von 5% Ethanol zum Eluens ergibt **9**, das starke Farbveränderungen in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt. Beide Feststoffe lassen sich durch Auflösen in wenig warmem Essigester und Zufügen von Petrolether 60–90°C kristallin erhalten (**8a**: 0.25 g, Schmp. 169–171°C; **9**: 0.15 g, Schmp. 112–115°C).

(5-Nitro-2-thiazolyl)(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-decahydro-1,4,7,10,13,16-benzohexaoxacyclooctadecin-19-yl)diazen (**8b**): Man versetzt 725.0 mg (5.0 mmol) 5-Nitrothiazol-2-amin in 25–30 ml 85proz. Phosphorsäure bei 0–5°C mit 0.7 g (10.0 mmol) festem Natriumnitrit unter starkem Rühren. Nach 10 min läßt man langsam die Lösung von 1.56 g (5.0 mmol) Benzo[18]krone-6, in 20–25 ml eisgekühlter Ameisensäure zufließen, wobei die Temp. unter 5°C gehalten wird. Das entstehende dunkelrote Gemisch wird bei 0°C 30 min gerührt, anschließend mit Eiswasser auf 200 ml aufgefüllt und mit 100 ml Dichlormethan unterschichtet. Man trennt die org. Phase ab und extrahiert nochmals mit 50 ml Dichlormethan. Die vereinigten org. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, und der Farbstoff wird nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert. Nach Umkristallisieren aus Essigester Ausb. 0.16 g (7%), Schmp. 162–164°C.

4-[4-(4,7,10,13-Tetraoxa-1-azacyclopentadecyl)phenylimino]-1(4H)-naphthalinon (**10**)¹³⁾: Zu einer Lösung von 9.35 g (55.0 mmol) Silbernitrat in 50 ml Wasser fügt man unter Rühren in einem Guß eine Lösung von 3.70 g (63.0 mmol) Natriumchlorid und 0.07 g Stärke in 50 ml Wasser. Nachdem das Gemisch mit 4.5 g Natriumcarbonat in 25 ml Wasser und 0.87 g (6.0 mmol) 1-Naphthol in 25 ml Ethanol versetzt wurde, läßt man eine Lösung von 2.02 g (6.5 mmol) *N*-(4-Aminophenyl)aza[15]krone-5 (**13**) und 0.64 g (6.5 mmol) 37proz. Salzsäure in 50 ml Wasser unter starkem Rühren innerhalb 5 min hinzuliefern. Nach 5 min versetzt man mit 100 ml Ethanol und nach weiteren 20 min mit 200 ml Essigester. Nach mehrstündigem Stehenlassen saugt man ab, wäscht den Filtrerrückstand so lange mit Essigester nach, bis sich der Farbstoff weitestgehend im Filtrat befindet, trennt die org. Phase ab und extrahiert die wäbr. erschöpfend mit Essigester. Man trocknet die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄, entfernt das Lösungsmittel i. Vak., destilliert nach Zugabe von 120 ml Toluol nochmals i. Vak., löst in 100 ml warmem Essigester und filtriert ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erfolgt die Kristallisation nach Auflösen des Rückstands in warmem THF (10–20 ml) und Zufügen von ca. 80 ml Ether bei 0°C. Ausb. 1.75 g (65%), Schmp. 124–125°C.

4-[4-(4,7,10,13-Tetraoxa-1-azacyclopentadecyl)phenylimino]-2,5-cyclohexadien-1-on (**11**)¹³⁾: Die Darstellung erfolgt anfangs analog zu **10**. Man setzt 0.57 g (6.0 mmol) Phenol ein. 30 min nach Zugabe von 2.02 g (6.5 mmol) *N*-(4-Aminophenyl)aza[15]krone-5 versetzt man mit 100 ml Essigester, läßt noch 20 min rühren, saugt ab und wäscht den Rückstand mit Essigester nach. Man

trennt die org. Phase ab, extrahiert die wäbr. erschöpfend mit Essigester, trocknet die vereinigten org. Phasen über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Die Kristallisation erfolgt nach Auflösen in wenig THF und Zugabe von 100 ml Ether bei 0°C . Ausb. 2.18 g (91%), Schmp. 50 bis 55°C .

1-(4-Nitrosophenyl)-4,7,10,13-tetraoxa-1-azacyclopentadecan (= *N*-(4-Nitrosophenyl)aza[15]krone-5) (**12**): Man löst 29.5 g (100.0 mmol) 1-Phenyl-4,7,10,13-tetraoxa-1-azacyclopentadecan (gegebenenfalls unter leichtem Erwärmen) in 50 ml 37proz. Salzsäure und versetzt mit 80 g Eis. Bei $< 5^\circ\text{C}$ tropft man langsam eine Lösung von 7.00 g (100.0 mmol) Natriumnitrit in 20 ml Wasser unter Rühren hinzu, läßt 20 min nachrühren und füllt mit Eiswasser auf 300 ml auf. Man unterschichtet mit 200 ml Dichlormethan und alkalisiert vorsichtig unter starkem Rühren mit gesätt. Na_2CO_3 -Lösung. Die grüne organische Phase wird abgetrennt und die wäbr. Lösung viermal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Man löst den Rückstand durch Kochen in 100 ml Aceton, gießt zur warmen Lösung schnell 150 ml Petrolether ($50 - 70^\circ\text{C}$) und saugt nach Abkühlen ab.

4-(4,7,10,13-Tetraoxa-1-azacyclopentadecyl)benzolamin (= *N*-(4-Aminophenyl)aza[15]krone-5) (**13**): Zu einer Lösung von 13.0 g Zinn(II)-chlorid in 15 ml 37proz. Salzsäure und 5 ml Wasser gibt man bei 40°C portionsweise unter Rühren 8.1 g (25.0 mmol) *N*-(4-Nitrosophenyl)aza[15]krone-5 (**12**), läßt 20 min rühren und verdünnt mit 100 ml Wasser. Nach weiteren 30 min wird die Lösung mit 40proz. Natronlauge stark alkalisch gestellt. Das sich als braunes Öl abscheidende Amin extrahiert man mehrmals mit insgesamt 250 ml Dichlormethan, trocknet über Na_2SO_4 , entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und löst in 30 ml Acetonitril. Die bei -20°C auskristallisierenden bräunlichen hygroscopischen Kristalle mit Schmp. 46°C werden möglichst schnell abgesaugt und i. Vak. getrocknet: Ausb. 6.71 g (87%). Zur weiteren Reinigung kann aus Ether umkristallisiert werden.

2,4-Dinitro-4'-(4,7,10,13-tetraoxa-1-azacyclopentadecyl)stilben (**14a**): 1.62 g (5.0 mmol) **15a** und 0.82 g (4.5 mmol) 2,4-Dinitrotoluol werden mit 3 Tropfen Piperidin 3 h auf 100°C erwärmt. Man löst die erstarrte Schmelze in möglichst wenig Essigester, filtriert und engt i. Vak. ein. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Essigester/5–10% Ethanol kristallisiert der rote Farbstoff nach Einengen des Eluats bei $50 - 60^\circ\text{C}$ i. Vak. auf 30 ml aus.

2,4-Dinitro-4'-(4,7,10,13,16-pentaoxa-1-azacyclooctadecyl)stilben (**14b**): 1.83 g (5.0 mmol) **15b** und 0.91 g (5.0 mmol) 2,4-Dinitrotoluol werden 4–5 h mit 6 Tropfen Piperidin auf $100 - 110^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach Abkühlen löst man in 30 ml Dichlormethan und chromatographiert über eine Kieselgelsäule ($30 \times 2\text{ cm}$) mit Essigester/Chloroform (1:1). Der Farbstoff läßt sich aus wenig Essigester/Ethanol (1:1) umkristallisieren.

4-(4,7,10,13-Tetraoxa-1-azacyclopentadecyl)benzaldehyd (**15a**): Man löst 14.75 g (50.0 mmol) **4a** durch leichtes Erwärmen in 17.0 g Dimethylformamid. Nach Abkühlen auf -10°C läßt man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß innerhalb von 5 min 7.70 g (50.0 mmol) Phosphorylchlorid zutropfen. Nach weiteren 10 min entfernt man das Kältebad und rührt 1.5 h bei Raumtemp., anschließend 3–4 h bei 100°C . Die abgekühlte Lösung wird auf 200 g Eis gegossen, die Mischung 30 min gerührt und mit 40proz. Natronlauge auf pH 7 gebracht. Der zunächst ölige, dann durchkristallisierende Niederschlag (ca. 16 g) wird nach 1 h abgesaugt und über P_4O_{10} getrocknet. Zur Reinigung löst man in ca. 30 ml warmem Essigester, setzt bis zur Trübung Petrolether (50 bis 70°C) zu und filtriert rasch von der sich zuerst abscheidenden öligen Substanz ab. Die bald eintretende Fällung des Aldehyds wird durch Zugabe von ca. 20 ml Petrolether vervollständigt: 12.0 g (75%) grünliche Kristalle mit Schmp. $87 - 88^\circ\text{C}$.

4-(4,7,10,13,16-Pentaoxa-1-azacyclooctadecyl)benzaldehyd (**15b**): Man tropft zu 10.2 g (30.0 mmol) **4b** in 11.0 g Dimethylformamid unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei -10°C

4.61 g (30.0 mmol) Phosphoroxchlorid. Nach 10 min entfernt man das Kühlbad und rührt 1.5 h bei 20°C und 3–4 h bei 100°C. Zu der abgekühlten Lösung gießt man 100 g Eis, rührt 30 min und neutralisiert mit 30proz. Natronlauge. Nach 1 h extrahiert man mehrmals mit insgesamt 150 ml Dichlormethan, trocknet über Natriumsulfat, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert mit Essigester über eine Kieselgelsäule (50 × 3 cm). Nach einer geringen Fraktion des Ausgangsmaterials folgt in einer breiten gelben Zone der Aldehyd. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., nimmt mit ca. 10 ml warmem Essigester auf und fügt ca. 30 ml Petrolether (50–70°C) hinzu. Nach Anreiben bzw. Animpfen erhält man das zunächst ölige Produkt (7.2 g, 65%) in Form gelblicher Kristalle mit Schmp. 43–45°C.

10-[4-(4,7,10,13-Tetraoxa-1-azacyclopentadecyl)phenylmethyl]-9(10H)-anthracenon (16)¹⁴⁾: Die Lösung von 1.00 g (5.2 mmol) Anthron und 1.62 g (5.0 mmol) **15a** in 20 ml Acetanhydrid wird 10 h unter Rückfluß gerührt. Man engt anschließend i. Vak. auf 4–5 ml ein, gießt 20 ml 25proz. Salzsäure hinzu und erhitzt 1 h zum Sieden. Ein beim Abkühlen auftretender Niederschlag wird durch Zugabe von wenigen ml Eisessig gelöst. Man gießt die Lösung unter Rühren in 500 ml Wasser, wobei mit Ammoniak gleichzeitig leicht alkalisch gestellt wird. Der orangerote Niederschlag wird mit Chloroform extrahiert, der Extrakt über Natriumsulfat getrocknet und mit Essigester über Kieselgel chromatographiert. Der Farbstoff wird als Öl isoliert: 1.00 g (40%).

1-Methyl-4-{2-[4-(4,7,10,13-tetraoxa-1-azacyclopentadecyl)phenyl]ethenyl}pyridiniumiodid (17a) und *1-Methyl-2-[4-(4,7,10,13,16-pentaoxa-1-azacyclooctadecyl)phenyl]ethenyl}pyridiniumiodid (17b)¹⁵⁾*: 0.79 mg (3.3 mmol) 1,4-Dimethylpyridiniumiodid werden mit 3.3 mmol der Kronenetheraldehyde **15a** bzw. **b** und ca. 15 Tropfen Piperidin in 25 ml Methanol 5 h gerührt und unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und löst in wenig warmem Methanol; nach Zugabe von 25 ml Essigester bildet sich zunächst ein öliges Niederschlag, der beim Stehenlassen kristallisiert. Während **17a** analysenrein anfällt, muß **17b** nochmals wie beschrieben aus Methanol/Essigester umkristallisiert werden.

2,2-[3,6-Dioxa-1,8-octandiylbis(oxy)]bis{4-[4-(dimethylamino)phenylimino]-2,5-cyclohexadien-1-on} (18): Man löst 1.50 g (10.0 mmol) *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin unter Rühren und Erwärmen auf 40–50°C in einer Lösung von 1.00 g 37proz. Salzsäure/200 ml Wasser und reduziert durch Zugabe von 2–3 g Zinkstaub, bis die grüngelbe Farbe der Nitroverbindung verschwunden ist. Anschließend wird noch warm filtriert und in eine Lösung von 1.67 g (5.0 mmol) 1,8-Bis-(2-hydroxyphenoxy)-3,6-dioxaoctan⁷⁾, 2.30 g Natriumhydroxid und 2.00 g Kaliumdichromat in 8.0 ml Wasser gegossen. Beim Ansäuern mit 7–8 ml Eisessig unter gutem Rühren scheidet sich der blaue Farbstoff ab. Nach 1 h saugt man ab und wäscht mit Wasser nach. Das Rohprodukt wird in 60 ml Aceton gekocht, nach Abkühlen abgesaugt und mit wenig Aceton gewaschen. Man extrahiert mit Aceton im Heißextraktor und chromatographiert mit Essigester über Kieselgel. Den Farbstoff erhält man durch Anreicherung des Laufmittels mit 5% Ethanol. Man kristallisiert aus Aceton/*n*-Heptan.

1,7-Bis[4-(4,7,10,13-tetraoxa-1-azacyclopentadecyl)phenyl]-1,7-diaza-1,3,5-heptatrienyloniumchlorid (19)¹⁶⁾: Man versetzt 3.31 g (11.0 mmol) **13** in 50 ml Ethanol bei Raumtemp. mit 1.41 g (5.0 mmol) 1-(2,4-Dinitrophenyl)-pyridiniumchlorid, läßt 1 h rühren und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol Ausb. 3.2 g (89%), Schmp. 106°C.

1,7-Bis(2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro-1,4,7,10,13-benzopentaoxacyclopentadecin-16-yl)-1,7-diaza-1,3,5-heptatrienyloniumchlorid (20)¹⁶⁾: Man versetzt eine Lösung von 6.20 g (22.9 mmol) 1,4,7,10,13-Pentaoxa[13](3,4)benzenophanamin (**21**)⁸⁾ in 50 ml Ethanol mit 3.07 g (11.0 mmol) 1-(2,4-Dinitrophenyl)pyridiniumchlorid, erhitzt kurzzeitig auf 40°C und läßt 90 min rühren. Der intensiv rote Farbstoff kann nach Zugabe von 80 ml 0.1 N HCl ausgefällt werden. Man filtriert ab und wäscht

mit verd. Salzsäure und dest. Wasser. Die weitere Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Methanol/Ethanol (1:1): Ausb. 3.7 g (51%), Schmp. 112°C.

Bis[4-(4,7,10,13-tetraoxa-1-azacyclooctadecyl)phenyl]diazen (22) und Bis[4-(4,7,10,13-tetraoxa-1-azacyclooctadecyl)phenyl]diazen-N-oxid (23): Man suspendiert unter Rühren und N₂-Atmosphäre 1.90 g (50.0 mmol) Lithiumalanat in 100 ml trockenem THF und tropft innerhalb von 30 min 3.24 g (10.0 mmol) **12** in 50 ml THF zu. Nachdem noch 1 h gerührt wurde, hydrolysiert man durch tropfenweise Zugabe von Wasser/THF (1:20), bis keine Gasentwicklung mehr erfolgt. Man saugt ab und wäscht mit Dichlormethan nach. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert man aus Essigester um: 2.0 g (65%) 1: 3-Gemisch (NMR) von **22** und **23**.

(4-Nitrophenyl)[4-(4,7,10,13,16-pentaoxa-1-azacyclooctadecyl)phenyl]diazen (24): Man löst 2.76 g (20.0 mmol) 4-Nitroanilin unter Erwärmen in einer Lösung von 4 ml konz. Schwefelsäure und 20 ml Wasser und läßt bei 0–5°C 1.40 g (20.0 mmol) Natriumnitrit in 10 ml Wasser zufließen. Zur Diazoniumsalzlösung wird bei gleicher Temp. langsam die Lösung von 6.80 g (20.0 mmol) **4b** in 7 g 25proz. Salzsäure und 40 ml Eiswasser getropft. Nach 10 min wird unter Kühlung mit Eisstücken mit gesätt. Natriumcarbonatlösung vorsichtig neutralisiert, mit Wasser auf 700 ml aufgefüllt und mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert aus 80–100 ml Ethanol um: 5.50 g (56%), die noch aus Essigester/Petrolether (50–70°C) umkristallisiert werden.

Literatur

- ¹⁾ XLIX. Mitteil.: N. Wester und F. Vögtle, Chem. Ber. **112**, 3723 (1979).
- 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, Kontakte (Merck) 3/78, 32; 1/79 (im Druck); dort weitere Hinweise.
- ³⁾ B. Tümmler, P. Spielmann, G. Maass und F. Vögtle, Biophysiktagung Ulm, 1.–4. Okt. 1978, Sektion E4.
- ⁴⁾ J. P. Dix und F. Vögtle, Angew. Chem. **90**, 893 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 857 (1978).
- ⁵⁾ J. Goerdeler und K. Deselaers, Chem. Ber. **91**, 1025 (1958). Wir danken Herrn Prof Dr. J. Goerdeler für wertvolle Hinweise sowie Herrn Dr. K.-H. Schünderhütte, Bayer AG, Leverkusen, für die Bereitstellung von Substanzproben von **6** und **7** sowie der „unverkroten“ Diethylamino-analogen Vergleichsfarbstoffe von **2** und **3**.
- ⁶⁾ C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. **89**, 7817 (1967).
- ⁷⁾ G. Oepen, J. P. Dix und F. Vögtle, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1592.
- ⁸⁾ R. Ungaro, B. El Hay und J. Smid, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5198 (1976).
- ⁹⁾ Vgl. z. B. G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta **37**, 113 (1954).
- ¹⁰⁾ Vgl. hierzu J. Kroner und H. Bock, Chem. Ber. **101**, 1922 (1968); J. Czekalla und G. Wick, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **65**, 727 (1961).
- ¹¹⁾ Handbook of Chemistry and Physics, C 493, 52. Aufl., The Chemical Rubber Co., 1971–1972.
- ¹²⁾ ^{12a)} J. Griffiths, Colour and Constitution of Organic Molecules, S. 149, Academic Press Inc., London 1976. — ^{12b)} L. G. S. Brooker und R. H. Stragne, J. Am. Chem. Soc. **63**, 3214 (1941).
- ¹³⁾ Die Darstellung von **10** und **11** erfolgte analog zu P. W. Vittum und G. H. Brown, J. Am. Chem. Soc. **68**, 2235 (1946).
- ¹⁴⁾ In Anlehnung an S. Hünig, H. Schweeberg und H. Schwarz, Liebigs Ann. Chem. **587**, 132 (1957).
- ¹⁵⁾ Die Darstellung erfolgte analog G. R. Clemo und G. A. Swan, J. Chem. Soc. **1938**, 1454.
- ¹⁶⁾ Diplomarbeit R. Struck, Univ. Bonn 1978.