

Chem. Ber. 114, 3179–3183 (1981)

Komplexe zwischen Neutalmolekülen, IX¹⁾

Komplexbildung von [18]Krone-6 mit Anilinen, Phenolen und anderen NH- und OH-aciden Verbindungen und deren Phasentransfer

Fritz Vögtle* und Walter M. Müller

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

Eingegangen am 10. April 1981

Complexes Between Neutral Molecules, IX¹⁾

Complexes of [18]Crown-6 with Anilines, Phenols and other NH- and OH-Acidic Compounds and their Phase Transfer

Crystalline stoichiometric complexes of [18]crown-6 with aromatic amines and diamines, phenols, amides, semicarbazides, urethanes, sulfonylhydrazines, and oximes are described for the first time. The solubility of these guest compounds in several solvents can be enhanced by the addition of the crown ether.

Substituierte Hydrazine bilden mit Kronenethern stöchiometrische Komplexverbindungen, wenn die Polarität bzw. Acidität dieser Gastmoleküle durch elektronenziehende Gruppen erhöht wird¹⁾. Die Bindung des Hydrazin-Gastes an den Kronen-Wirt erfolgt über mehrfache NH...O-Wasserstoffbrückenbindungen²⁾. Diesen Bindungstyp haben wir nun zur Komplexierung aromatischer Amine und ähnlicher Substrate ausgenutzt, die gleichfalls in der Lage sind, räumlich passende, multiple Wasserstoffbrückenbindungen zu Kronenether-Heteroatomen auszubilden³⁾. Wegen der breiten Anwendung der aromatischen Amine für präparative Zwecke erscheinen deren Komplexierung und damit verbundene praktische Konsequenzen wie Aktivierung/Desaktivierung bei Folgereaktionen sowie veränderte Phasentransfer-Eigenschaften von Interesse.

Die Gastsubstanz (s. Tab. 1) wird in der Regel in Toluol (sonst Essigester, Aceton) gelöst, oder – falls schwerlöslich – suspendiert. [18]Krone-6⁴⁾ wird im Molverhältnis 1:1 in Substanz zugefügt. Nach 15–30 min Sieden und anschließendem Erkalten kristallisiert in allen in Tab. 1 aufgeführten Fällen ein stöchiometrischer Neutralkomplex aus. Die zuvor ungelösten Substanzen lösen sich nach Krone-Zusatz in der Kälte oder Wärme im Sinne einer Lösungsvermittlung⁶⁾ fest → gelöst auf.

Das erhaltene Produkt wurde in allen Fällen aus den in Tab. 1 angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

Rubeanwasserstoff („Dithioamid“) bildet mit [18]Krone-6 zwei verschieden zusammengesetzte und verschiedenfarbige Komplexe: Der rote 1:2- geht bei längerem Erwärmen in Toluol in den gelblichen 1:1-Komplex über.

Röntgenstrukturanalysen folgender Komplexe geben einen Einblick in die Bindungsverhältnisse: 2,4-Dinitrophenylhydrazin-[18]Krone-6-Komplex²⁾, 2,4-Dinitroanilin-[18]Krone-6-Komplex⁷⁾, 4-Nitroanilin-[18]Krone-6-Komplex⁷⁾. In allen Fällen erfolgt die Bindung an beiden Seiten

Chem. Ber. 114 (1981)

Tab. 1. Daten der dargestellten Neutralmolekül-Komplexe

Gast	Stöchiometrie Wirt: Gast	Schmp. [°C] (Solvens)	Ausb. [%]	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
3-Nitroanilin	1:1	55–63 (Toluol)	78.8	$C_{18}H_{30}N_2O_8$ (402.4)	Ber. 53.72 7.51 6.96 Gef. 53.50 7.70 6.78
4-Nitroanilin	1:2	89–97 (Toluol)	83.3	$C_{24}H_{36}N_4O_{10}$ (540.6)	Ber. 53.32 6.71 10.37 Gef. 53.10 6.62 10.45
2,4-Dinitroanilin	1:2	127–135 (Essigester)	85.1	$C_{24}H_{34}N_6O_{14}$ (630.6)	Ber. 45.71 5.44 13.33 Gef. 45.97 5.41 13.57
Pentafluoranilin	3:2	75–81 (Toluol/Petrolether)	30.1	$C_{42}H_{54}F_{15}N_3O_{12}$ (1077.9)	Ber. 46.80 5.05 3.90 Gef. 46.78 5.06 3.95
2,6-Diaminopyridin	1:2	81–88 (Toluol)	78.8	$C_{22}H_{38}N_6O_6$ (482.6)	Ber. 54.75 7.94 17.42 Gef. 55.03 7.91 17.34
4-Nitro-1,2-phenylendiamin	1:2	97–110, 180–193 (Aceton)	57.5	$C_{24}H_{38}N_6O_{10}$ (570.6)	Ber. 50.52 6.71 14.73 Gef. 50.72 6.94 14.71
2-Amino-5-nitrophenol	1:2	105–113 (Essigester)	35.6	$C_{24}H_{36}N_4O_{12}$ (572.6)	Ber. 50.34 6.34 9.79 Gef. 50.39 6.50 9.64
3-Nitrophenol	1:2:2H ₂ O	49–56 (Toluol/Petrolether)	90.9	$C_{24}H_{34}N_2O_{12} \cdot 2H_2O$ (578.6)	Ber. 49.82 6.62 4.84 Gef. 50.37 6.67 4.81
2,4-Dinitrophenol	1:2:2H ₂ O	59–67 (Toluol)	81.7	$C_{24}H_{32}N_4O_{16} \cdot 2H_2O$ (668.5)	Ber. 43.11 5.43 8.38 Gef. 43.42 5.61 8.24
Hydrochinon	2:3:H ₂ O	68–75 (Toluol)	65.4	$C_{42}H_{66}O_{18} \cdot H_2O$ (877.0)	Ber. 57.52 7.82 Gef. 57.67 7.23
Brenzcatechin	2:3:H ₂ O	42–45 (Toluol)	66.4	$C_{42}H_{66}O_{18} \cdot H_2O$ (877.0)	Ber. 57.52 7.82 Gef. 57.34 7.63

Tab. 1 (Fortsetzung)

Gast	Stöchiometrie Wirt: Gast	Schmp. [°C] (Solvens)	Ausb. [%]	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
2-Nitroresorcin	1:1:2H ₂ O	72–75 (Essigester)	87.3	C ₁₈ H ₂₉ N ₃ O ₁₀ · 2H ₂ O (455.5)	Ber. 47.47 7.30 3.08 Gef. 46.91 7.19 3.10
2-Hydroxypyridin	1:2:1/2H ₂ O	66–83 (Toluol)	38.9	C ₂₂ H ₃₄ N ₂ O ₈ · 1/2H ₂ O (463.5)	Ber. 57.00 7.61 6.04 Gef. 57.27 7.53 6.08
Benzamid	1:2	91–89 (Toluol)	37.4	C ₂₆ H ₃₈ N ₂ O ₈ (506.6)	Ber. 61.64 7.56 5.53 Gef. 61.32 7.55 5.48
4-Nitrobenzamid	1:2	122–127, 155–158 (Essigester)	51.3	C ₂₆ H ₃₆ N ₄ O ₁₂ (596.6)	Ber. 52.34 6.08 9.39 Gef. 52.22 6.06 9.27
Phenylcarbammat	1:2	108–115 (Toluol)	54.6	C ₂₆ H ₃₈ N ₂ O ₁₀ (538.6)	Ber. 57.98 7.11 5.20 Gef. 57.69 7.13 5.35
Rubeanwasserstoff	1:2	154–162, 192–200 (Essigester)	39.0	C ₁₆ H ₃₂ N ₄ O ₆ S ₄ (504.7)	Ber. 38.07 6.39 11.10 Gef. 38.04 6.58 11.08
Rubeanwasserstoff	1:1	124–136, 151–158 (Essigester)	19.5	C ₁₄ H ₂₈ N ₂ O ₆ S ₂ (384.5)	Ber. 43.73 7.34 7.29 Gef. 43.73 7.50 7.32
Phenylsemicarbazid	1:2	114–117, 120–123 (Toluol)	54.0	C ₂₆ H ₄₂ N ₆ O ₈ (566.6)	Ber. 55.11 7.47 14.83 Gef. 55.44 7.30 14.89
Diphenylguanidin	1:2	108–115 (Toluol)	17.3	C ₃₈ H ₅₀ N ₆ O ₆ (686.8)	Ber. 66.45 7.33 12.24 Gef. 66.05 7.57 11.93
Nitroguanidin	1:2	128–132, 205–200 (Ethanol)	33.9	C ₁₄ H ₃₂ N ₆ O ₁₀ (472.5)	Ber. 35.59 6.83 23.72 Gef. 35.27 6.59 23.99

Tab. 1 (Fortsetzung)

Gast	Stöchiometrie Wirt: Gast	Schmp. [°C] (Solvens)	Ausb. [%]	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
Formamidoxim	1:2	86–94 (Essigester)	74.9	$C_{14}H_{32}N_4O_8$ (384.4)	Ber. 43.74 8.39 14.58 Gef. 43.64 8.55 14.20
4-Nitrobenzoxim	1:2:2H ₂ O	45–65, 68–70 (Toluol/Petrolether)	87.7	$C_{26}H_{36}N_4O_{12} \cdot 2H_2O$ (632.6)	Ber. 49.36 6.37 8.86 Gef. 49.09 6.62 8.64
Formanilid	1:2: H ₂ O	62–80 (Toluol/Petrolether)	94.5	$C_{26}H_{38}N_2O_8 \cdot H_2O$ (524.6)	Ber. 59.52 7.69 5.34 Gef. 59.22 7.57 5.00
Pentafluorphenyl- hydrazin	1:2	86–90, 104–108 (Toluol)	65.1	$C_{24}H_{30}F_{10}N_4O_6$ (660.5)	Ber. 43.64 4.58 8.48 Gef. 43.98 4.63 8.42
2-Hydrazino- pyridin	1:2	51–65, 76–85 (Toluol/Petrolether)	41.9	$C_{22}H_{38}N_6O_6$ (482.6)	Ber. 54.75 7.94 17.42 Gef. 54.44 7.98 17.58
Benzolsulfonsäure- hydrazid	1:2	105–110, 117–124 (Toluol)	50.3	$C_{24}H_{40}N_4O_{10}S_2$ (608.7)	Ber. 47.35 6.62 9.21 Gef. 47.79 7.04 9.33
Dansylhydrazin	1:2	137–142 (Toluol)	83.1	$C_{36}H_{54}N_6O_{10}S_2$ (795.0)	Ber. 54.39 6.85 10.57 Gef. 54.59 6.59 10.75

des Kronenrings über mehrfache $\text{NH} \cdots \text{O}$ -Brücken, darunter zweigegabelte; die Bindung ist spezifisch für einen bestimmten Gast.

Trägt der Gast wie bei den Phenolen, Oximen nur ein bindungsfähiges Wasserstoffatom, so werden in der Regel im Komplex zusätzlich zwei Wassermoleküle gefunden (vgl. Tab. 1).

Der Phasentransfer (PT) fest \rightarrow gelöst verschiedener ungeladener Gastsbstanzen mit [18]Krone-6 als PT-Agens wurde qualitativ so bestimmt, daß eine Serie geeigneter wenig löslicher Gastsbstanzen (je ein mmol) in 2–4 ml Toluol als Lösungsmittel mit 1 mmol (264 mg) [18]Krone-6 versetzt wurden, wodurch sich schon in der Kälte folgende Verbindungen lösten: Brenzcatechin, 4-Nitrobenzylalkohol, *o*- und *m*-Phenylendiamin, Salicylsäure, 4-Hydroxyazobenzol; in der Wärme die folgenden: 4,4'-Biphenyldiol, Phloroglucin, Pyrogallol, Hydrochinon, *p*-Phenylendiamin, Bernsteinsäureanhydrid, Benzhydroxamsäure, 2,6-Diaminopyridin.

In einer Reihe von Fällen kristallisiert beim Erkalten der Lösung der Kronen-Komplex aus, beispielsweise bei Hydrochinon (vgl. Tab. 1).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1.0 mmol [18]Krone-6 und 1.0 mmol Gastverbindung werden 15–30 min in 2–8 ml Toluol (Essigester, Aceton) unter Rückfluß erhitzt. Aus der klaren Lösung fällt dann entweder nach Abkühlen auf Raumtemp. oder bei +4°C der Neutralkomplex aus. Daten siehe Tab. 1.

Phasentransfer von Neutralsubstanzen mit [18]Krone-6: Je 1.0 mmol der Gastverbindung werden in 2–4 ml Toluol in der Kälte oder Hitze zu lösen versucht, was nicht gelingt. Nach Zugabe von 1.0 mmol (264.0 mg) [18]Krone-6 lösen sich die Gastverbindungen, wie im allgemeinen Teil angegeben, z. T. erst beim Erwärmen auf. Beim Erkalten fallen in einigen Fällen, wie im allgemeinen Teil angegeben, die entstandenen Komplexverbindungen aus. Im Falle von Brenzcatechin, 4-Nitrobenzylalkohol u. a. bleibt der Komplex gelöst.

¹⁾ Als VIII. Mitteil. soll gelten: *F. Vögtle* und *W. M. Müller*, Chem. Ber. **113**, 2081 (1980).

²⁾ Unser Dank gilt Prof. Dr. *W. Saenger* und Dipl.-Chem. *R. Hilgenfeld* (MPI Göttingen) für die Mitteilung dieser Ergebnisse vor der Veröffentlichung.

³⁾ Die ersten Kronenkomplexe (von Dibenzo[18]krone-6) mit einigen anderen Neutralsubstanzen sind von *C. J. Pedersen* erhalten worden: *C. J. Pedersen*, J. Org. Chem. **36**, 1690 (1971).

⁴⁾ Andere Kronenverbindungen wie Dicyclohexano[18]krone-6, Benzo[15]krone-5, Phenylaza[18]krone-6⁵⁾, Phenylaza[15]krone-5⁵⁾, 1,13-Bis(8-chinoly)-1,4,7,10,13-pentaoxatridecan bilden unter analogen Bedingungen bemerkenswerterweise keine kristallisierten stöchiometrischen Komplexe.

⁵⁾ *J. P. Dix* und *F. Vögtle*, Chem. Ber. **113**, 457 (1980); **114**, 638 (1981).

⁶⁾ Mittels Charge-Transfer-Komplexierung ist ein Phasentransfer gleichfalls erzielt worden: vgl. Lit. ¹⁾ sowie ^{6a)} *E. V. Dehmlow*, Chimia **34**, 12 (1980). – ^{6b)} *K. A. Kovar* und *W. Mayer*, Pharm. Unserer Zeit **8**, 46 (1979).

⁷⁾ Wir danken Frau Dr. *G. Weber*, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, für diese Mitteilung.