

Kationen-Selektivität neuer Chromoionophore mit stark lösungsmittelabhängiger Lichtabsorption. Zur optischen Enantiomeren-Differenzierung mit chiralen Chromoionophoren

Günter Hollmann und Fritz Vögtle*

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

Eingegangen am 15. Juni 1983, ergänzt am 4. November 1983

Um die Sensitivität/Selektivität von Chromophor-Systemen gegenüber Kationen und damit ihre Eignung als Bausteine für „Chromoionophore“ zu erproben, wurde das Absorptionsverhalten der Farbstoffe **1–3** in Salzlösungen verschiedener Konzentrationen in Acetonitril untersucht. Die Farbstoffe erwiesen sich in unterschiedlichem Maße als kationenselektiv. Zugabe von Kronenethern ändert den Einfluß besonders von Alkalimetall-Ionen auf das UV/Vis-Spektrum des Azamerocyanins **3** stark. Aufgrund dieser Befunde wurden die neuen Chromoionophore **4a, b** hergestellt, die eine besondere Solvatochromie zeigen und zwischen Erdalkalimetall-Ionen differenzieren: **4b** erfährt beispielsweise mit Ba^{2+} bathochrome, mit Mg^{2+} und Ca^{2+} hypsochrome Absorptionsänderungen, während das Spektrum von **4a** durch Ca^{2+} und Ba^{2+} bathochrom, durch Mg^{2+} jedoch hypsochrom verschoben wird. Mit der Synthese der optisch aktiven Ionophore **7a, b** wurde erstmals ein Weg zu chiralen Chromoionophoren wie **8** mit dem Ziel einer optischen Enantiomerendifferenzierung eingeschlagen. Die Wechselwirkung von **7a, b** mit optisch aktiven Organylammonium-Ionen und mit Alkali/Erdalkalimetall-Ionen wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Circular dichroismus-Messungen untersucht.

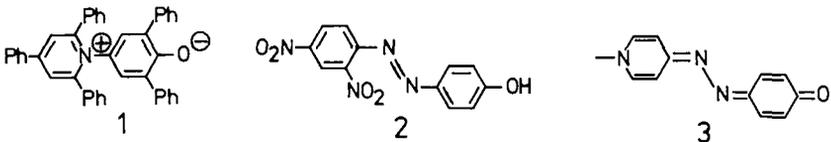
Cation Selectivity of New Chromoionophores Exhibiting Strong Solvent Depending Light Absorption. An Approach to Optical Enantiomer Differentiation Using Chiral Chromoionophores

The UV/Vis absorptions of the dyestuffs **1–3** in salt solutions of differing concentrations in acetonitrile have been investigated in order to test the sensitivity/selectivity of chromophore systems regarding their utility as building blocks for new chromoionophores. The dyestuffs are sensitive to different extent towards cation influences. Addition of crown compounds and cryptands especially changes the influence of alkali metal ions on the UV/Vis spectrum of the azamerocyanine **3**. Using these results, the new chromoionophores **4a, b** have been synthesized. They show special solvatochromic effects and differentiate between the alkaline earth metal ions: e. g. **4b** with the alkaline earth metal cation Ba^{2+} exhibits bathochromic, with Mg^{2+} and Ca^{2+} hypsochromic absorptional changes, the absorption of **4a** is shifted by Ca^{2+} and Ba^{2+} to longer, by Mg^{2+} to shorter wavelengths. An approach to an optical enantiomer differentiation using chiral chromoionophores like **8** is described. The interactions of optically active ionophores **7a, b** with enantiomeric organylammonium ions and with alkaline earth metal ions have been studied by $^1\text{H NMR}$ spectroscopy and circular dichroism.

Als Grundlage einer einfachen optischen Methode zur qualitativen oder quantitativen Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen verdienen Chromoiono-

phore^{1a-c)} Interesse. Ein Anwendungsbeispiel ist das kürzlich beschriebene einfache Verfahren zur Li^+ -Bestimmung in Arzneistoffen²⁾.

Die Chromophore 1–3, deren Absorptionsverhalten stark lösungsmittelabhängig ist, wurden hinsichtlich ihrer Sensitivität gegenüber Ionen geprüft. Die solvatochromen Eigenschaften von 1 und 3 bieten günstige Voraussetzungen, denn wenn spektroskopische Änderungen schon durch Lösungsmiteleinflüsse bewirkt werden, so ist dies durch Wechselwirkung mit Ionen in noch stärkerem Maße zu erwarten. Basierend auf den im folgenden beschriebenen Meßergebnissen wurden die Chromoionophore 4a, b synthetisiert und deren Eigenschaften mit denen des Grundchromophors 3 verglichen.



1. Zur Salzabhängigkeit der Lichtabsorption

a) Das Pyridinium-*N*-phenolat-Betain³⁾ 1 absorbiert in Acetonitril bei 623 und 372 nm, bei Zugabe von Salzen treten erwartungsgemäß ausschließlich hypsochrome Verschiebungen auf (Abb. 1). Trägt man die Anregungsenergie gegen das Ionenpotential der zugefügten Kationen auf, so ergibt sich ein befriedigend linearer Zusammenhang.

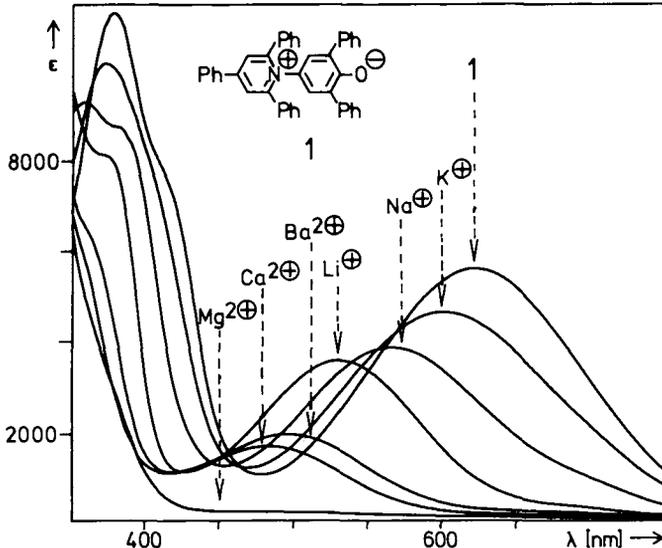


Abb. 1. UV/Vis-Absorption von 1 (in Acetonitril) bei Anwesenheit von überschüssigem LiI , NaI , KI , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ und BaI_2

Da 1 nur wenig wasserlöslich ist, wurde versucht, seine Ionensensitivität für Extraktionsbestimmungen zu nutzen. Dabei sollte beispielsweise KCl mit [18]Krone-6 aus Wasser in Chloroform

oder Toluol geschleppt werden und dort in Wechselwirkung mit dem Chromophor treten, die dann analytisch nutzbar gemacht werden sollte. Doch führte schon der salzfreie Kontrollversuch zu einer fast vollständigen Entfärbung der organischen Phase, in die [18]Krone-6 auch Wasser schleppt, worauf der Chromophor **1** durch H-Brückenbindung empfindlich reagiert. Daher kommt **1** als Synthesebaustein für Chromoionophore nur in Kombination mit hochselektiven Ionophoren in Betracht.

b) 4-Hydroxy-2',4'-dinitroazobenzol⁴⁾ (**2**) weist in Acetonitril zwischen 700 und 300 nm zwei Maxima auf (595 und 384 nm), deren Intensitätsverhältnis durch Säure- bzw. Basenzusatz unter Ausbildung eines isobestischen Punktes beliebig variiert werden kann. Diese Maxima werden der dissoziierten (595 nm) bzw. der undissoziierten (384 nm) Form zugeordnet.

Salzzugabe verändert die Lage der Maxima von **2** nur unwesentlich, vielmehr erfolgt in unterschiedlichem, salzabhängigen Ausmaß eine Einflußnahme auf deren Intensitätsverhältnis. Dabei wird stets das langwellige Maximum geschwächt, das kurzwellige erfährt eine Intensitätssteigerung. Dabei haben die „protonenähnlichen“ Ionen Li^+ und Mg^{2+} einen wesentlich stärkeren Einfluß auf den Dissoziationsgrad als die übrigen Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen.

Fügt man einer Lösung des Farbstoffs **2** (in Acetonitril) so viel Triethylamin zu, daß die kurzwellige Absorptionsbande gerade verschwindet, können salzbewirkte hypsochrome Verschiebungen in der Reihenfolge $\text{Mg}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$ gemessen werden. Mg^{2+} läßt das langwellige Maximum völlig verschwinden, erzeugt aber ein neues bei 384 nm.

Durch „Überkronen“ der Phenolfunktion läßt sich in alkalischem Medium eine Li^+ -Selektivität erreichen⁵⁾; durch Vergrößerung des Hohlräume (analog **4a, b**; s. u.) konnte eine ähnliche Spezifität für Na^+ bzw. K^+ jedoch nicht erreicht werden. Demnach sind anionische Chromoionophore besonders zum Erfassen kleiner Ionen wie Mg^{2+} und Li^+ geeignet, weil dann die Hohlraum-Selektivität gleichsinnig mit einer starken ionischen Wechselwirkung verläuft.

c) Die durch Zusatz einiger Alkalimetall-Ionen verursachten Änderungen des UV/Vis-Spektrums von **3**⁶⁾ zeigt Abb. 2a. Trotz der stark überlappten Banden ist eine

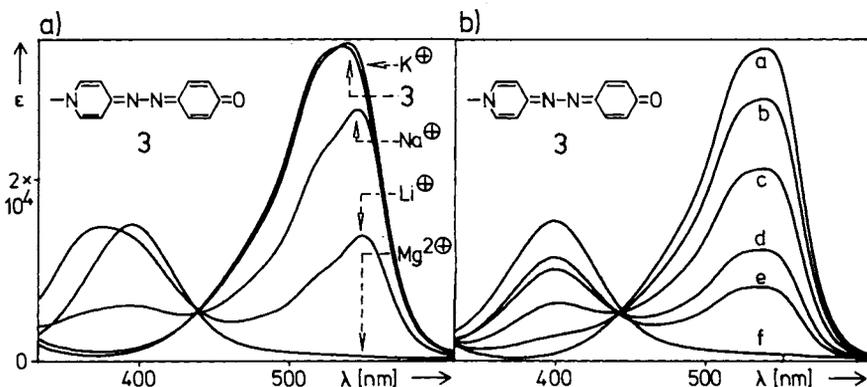


Abb. 2. a) Einfluß von LiI , NaI , KI und $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ auf das UV/Vis-Spektrum von **3** (in Acetonitril); b) Absorptionsspektrum von **3** (in Acetonitril) bei Zusatz steigender Mengen $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ [$c_3 = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $c_{\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l]; die Kurven ergeben sich bei folgenden Werten für $c_{\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2}/c_3$: a = 0, b = 0.4, c = 0.78, d = 1.29, e = 1.51, f = > 50]

dem positiv solvatochromen Verhalten entsprechende Tendenz zu bathochromen Verschiebungen des Absorptionsmaximums zu beobachten. Li^+ -Ionen üben dabei wegen ihrer hohen Ladungsdichte erwartungsgemäß den größten Einfluß aus, gefolgt von Na^+ und K^+ . In der Reihe der Erdalkalimetall-Ionen bewirken Ca^{2+} und Ba^{2+} einen den Alkalimetall-Ionen vergleichbaren Effekt, während Mg^{2+} aufgrund seines hohen Ionenpotentials keine λ_{max} -Verschiebung bewirkt; es erfolgt vielmehr eine Abnahme der Extinktion bei $\lambda = 535 \text{ nm}$, gleichzeitig wird ein neues Maximum bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ erzeugt.

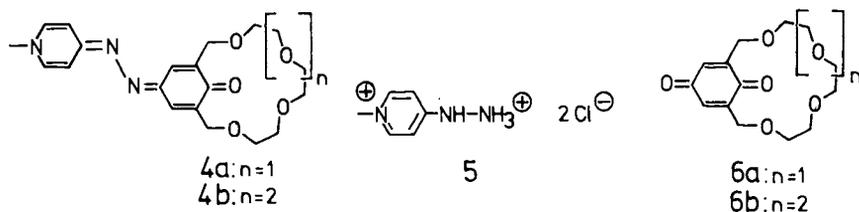
Bei quantitativen Messungen bildet sich ein isobestischer Punkt als Hinweis auf ein Gleichgewicht aus (Abb. 2b). Wir führen dies auf die besondere Eigenschaft des Mg^{2+} -Ions zurück, stöchiometrisch mit dem Sauerstoff des vinylogenen Amids **3** zu koordinieren. Eine Kurvenschar mit sehr ähnlichem Verlauf erhält man auch bei der Zugabe von HClO_4 oder HCO_2H zu einer Lösung von **3** in Acetonitril.

Dieser Interpretationsversuch wird durch ^1H -NMR-spektroskopische Befunde unterstützt. Die durch HClO_4 bzw. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ bewirkten Tieffeldverschiebungen der AB-Systeme im ^1H -NMR-Spektrum von **3** sind nahezu gleich; die Kopplungskonstanten bleiben unverändert⁷⁾.

Eine drastische hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von **3** kann auch durch Alkalimetallsalze erreicht werden, wenn man zusätzlich einen Coronanden wie [18]Krone-6 zufügt, der allein nur eine unwesentliche spektroskopische Änderung bewirkt. Wir führen dies auf eine Ionenassoziat-Trennung zurück. Der fast planare Coronand-Kation-Komplex tritt dann in Wechselwirkung mit dem Chromophor. Ein ähnlicher Effekt war bei der Zugabe eines Cryptandens, der ein Kation räumlich abschirmt, nicht zu beobachten, weshalb ein Anioneneffekt wenig wahrscheinlich ist. Dadurch erscheint dieses Farbstoffsystem gut als Synthesebaustein für Chromoionophore geeignet.

2. Neue sensitive Chromoionophore

Zur Synthese der neuen Chromoionophore **4a, b** wurden die Chinone **6a, b**⁸⁾ mit 1-Methyl-4-pyridon-hydrazon-dihydrochlorid (**5**)⁹⁾ in Ethanol/Wasser umgesetzt.



Zunächst wurden die solvatochromen Eigenschaften der Chromoionophore **4a, b** im Vergleich zum „Mutterfarbstoff“ **3** untersucht. Dabei fällt auf, daß die Anregungsenergie von **4a, b** besonders stark durch dipolar aprotische Lösungsmittel gesenkt, während **3** durch polar protische Lösungsmittel am stärksten beeinflusst wird.

Wir führen dies auf eine besonders enge Wirt/Gast-Beziehung zwischen **4a, b** und den Gast-Lösungsmittelmolekülen (CH_3CN , CH_3NO_2) zurück, die bei [18]Krone-6-Systemen gut belegt ist¹⁰⁾. Die als Polaritätsmaßstab für Lösungsmittel gebräuchlichen

molaren Anregungsenergien solvatochromer Farbstoffe lassen sich mit **4a, b** zumindest für die hier untersuchten Lösungsmittel günstiger in das Bild der übrigen physikalischen Daten einfügen als dies z. B. in der $E_T(30)$ -Skala¹¹⁾ geschieht (Tab. 1).

Tab. 1. Dielektrizitätskonstante ϵ bei 25°C, Dipolmoment μ , Brechungsindex n_D^{20} und molare Anregungsenergie $E_T(30)$ der ausgewählten Lösungsmittel im Vergleich zu den molaren Anregungsenergien von **3**, **4a** und **4b**

Lösungsmittel	ϵ	$\mu \cdot 10^{30}$ [Cm]	n_D^{20}	$E_T(30)$ [kcal/mol]	$E_T(3)$ [kcal/mol]	$E_T(4a)$ [kcal/mol]	$E_T(4b)$ [kcal/mol]
Benzol	2.28	0	1.5011	34.5	55.9	54.7	55.4
CHCl ₃	4.81	3.84	1.4429	39.1	54.6	54.6	53*)
CH ₃ CN	37.5 (20°C)	11.48	1.3441	46.0	53.4	52.4	52.3
CH ₃ NO ₂	35.8 (30°C)	11.88	1.3812	46.3	52.8	51	51.5
CH ₃ OH	32.7	5.67	1.3284	55.5	52.3	53.4	52.8

*) Breites Maximum.

Tab. 2. Absorptionsmaxima von **3**, **4a** und **4b** in Acetonitril bei Anwesenheit von Alkali- und Erdalkalimetall-Salzen bei Salzüberschuß (alle Angaben in nm)

Nr.	salzfrei	LiI	NaI	KI	Mg(ClO ₄) ₂	Ca(SCN) ₂	BaI ₂
3	534	552	548	543	<450	<450	<450
4a	544	555	554	551	470	546	553
4b	546	510	553	554	518	537	550

Die salzbewirkten Verschiebungswerte liegen bemerkenswerterweise in der gleichen Größenordnung wie die durch Lösungsmittel verursachten.

Weiter fällt auf, daß sowohl bathochrome Verschiebungen entsprechend der positiven Solvatochromie als auch hypsochrome Effekte auftreten: Die Größe der Wechselwirkungen läßt darauf schließen, daß insbesondere mit Alkalimetall-Ionen keine starken Komplexe gebildet werden.

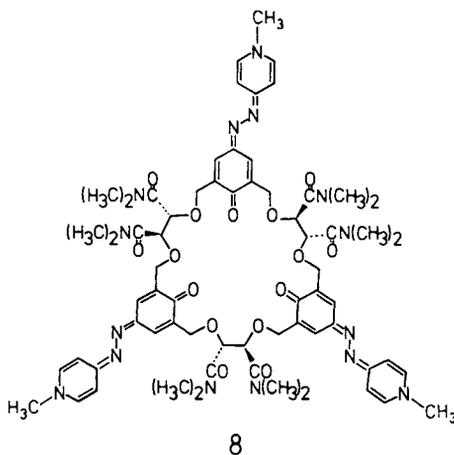
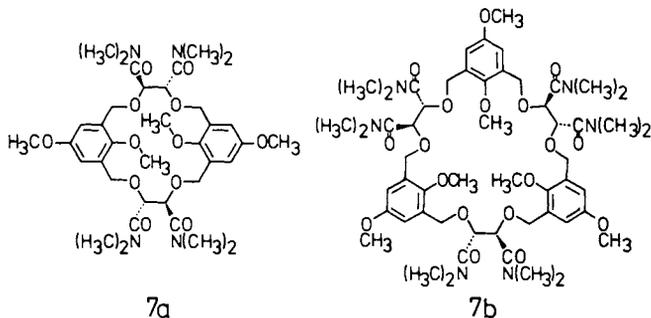
Der Energiegewinn einer Komplexierung in Acetonitril ist im vorliegenden Fall monocyclischer Coronandringe wahrscheinlich nicht groß genug, um alle bestehenden Wechselwirkungen zu überspielen. Dennoch zeigen sich interessante Unterschiede bei den Erdalkalimetall-Ionen. Während im Grundfarbstoff **3** Mg²⁺, Ca²⁺ und Ba²⁺ eine hypsochrome Verschiebung bewirken, wird bei **4b** durch Ba²⁺, bei **4a** durch Ba²⁺ und Ca²⁺ eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums hervorgerufen.

Folgende Interpretation erscheint sinnvoll: Salze, die im Einklang mit der positiven Solvatochromie von **4a, b** bathochrome λ_{max} -Verschiebungen bewirken, koordinieren nicht selektiv mit dem Ionophor, sondern führen zu einer Erhöhung der Lösungsmittelpolarität. Hypsochrome Verschiebungen zeigen eine Änderung der absorbierenden Molekel¹²⁾ infolge einer Komplexierung an, die durch die Größe des angebotenen Ionophorhohlraums gesteuert wird. Eine nennenswerte Komplexierung von Alkalimetall-

Ionen konnte auch in anderen Lösungsmitteln als Acetonitril nicht nachgewiesen werden; um auch diese zu erfassen, müssen Chromophore wie **3** mit stärkeren Ionophoren, z. B. mit Cryptanden, kombiniert werden.

3. Optisch aktive Ionophore und Chromoionophore¹³⁾

Umsetzung von (2*R*,3*R*)-Weinsäurebis(dimethylamid)¹⁴⁾ mit 1,3-Bis(brommethyl)-2,5-dimethoxybenzol¹⁵⁾ ergab nach zweimaligem Chromatographieren die oligomeren Makrocyclen **7a**, **b** mit **3** bzw. 11% Ausbeute.



Bei Zugabe von Alkalimetallsalzen ist der unterschiedliche Einfluß auf das AB-System der diastereotopen Benzylprotonen von **7b** besonders ausgeprägt. Ohne Salzzusatz (in Acetonitril) nur angedeutet, wird es in der Reihenfolge $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ immer deutlicher. Das Signal der inneren Methoxygruppen wird zu tieferem (Na^+ : 0.15 ppm), das der äußeren zu etwas höherem Feld verschoben. In der Reihe der Erdalkalimetall-Ionen übt Mg^{2+} den stärksten Einfluß aus: Alle Signale werden als Zeichen für gehinderte konformative Beweglichkeit verbreitert.

Für **7a** beobachtet man im CD-Spektrum positive Cotton-Effekte bei 285 ($\Delta\epsilon = +1.68$) und 232 nm ($\Delta\epsilon = +8.51$); für **7b** neben ebenfalls positiven Effekten bei 292

($\Delta\epsilon = +0.98$) und 240 nm ($\Delta\epsilon = 0.73$) einen negativen Effekt bei 275 nm ($\Delta\epsilon = -0.35$). Eine Erklärung hierfür könnte das Vorliegen unterschiedlicher Konformerer mit mehr oder weniger propellerartig verdrillten Strukturen sein¹⁶⁾.

Auch in den Circular dichroismogrammen ruft der Zusatz von Salzen zu einer Lösung in Acetonitril starke Veränderungen hervor. Es ist jeweils nur noch ein Maximum bei 293 nm zu beobachten, das nur im Falle von $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ein negatives Vorzeichen trägt. Dies steht im Einklang mit den $^1\text{H-NMR}$ -Messungen, die ebenfalls für Mg^{2+} eine besonders starke Wechselwirkung erkennen lassen.

Extraktionsversuche im System $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ mit optisch aktiven Ammoniumsalzen waren im Temperaturbereich von -20 bis $+20^\circ\text{C}$ erfolglos. Die CD- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **7b** in Gegenwart von (*R*)- bzw. (*S*)-Ethylphenylammonium-hydrochlorid setzen sich additiv aus denen der Einzelkomponenten zusammen.

Durch die zur Gastopologie offensichtlich noch unzureichend maßgeschneiderte Paßform der Liganden **7a, b** dürfte es auch zu erklären sein, daß der in Analogie zu den vorstehend beschriebenen Chromoionophoren synthetisierte chirale Chromoionophor **8** – dessen Reinigung nicht völlig erreicht wurde – mit üblichen optisch aktiven Ammoniumsalzen keine Enantiomeren-differenzierenden Farbeffekte erkennen läßt, wohl aber mit Erdalkalimetall-Ionen signifikante λ_{max} -Verschiebungen ergibt (Daten s. Exp. Teil).

Die Studie zeigt, daß das Ziel einer optischen Enantiomerendifferenzierung erst erreicht wird, wenn exakt maßgeschneiderte Hohlräume mit starrer Ionophorperipherie und zusätzlichen Koordinationsstellen für chirale Gäste hergestellt werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Snatzke, Univ. Bochum, für wertvolle Hinweise, Fräulein A. Mangels für ihre experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

UV/Vis-Spektren: Cary 219-Spektrophotometer der Fa. Varian; quantitative Messungen: Je 5 ml der Farbstofflösung wurden mit steigenden Mengen der betreffenden Salzlösung versetzt und auf ein Volumen von 10 ml aufgefüllt. Bei den Messungen mit Salzüberschuß wurden die Salze in fester Form direkt in die Küvette mit der Meßlösung gegeben.

Darstellung von 16-[1-Methyl-4(1H)-pyridinylidenhydrazono]-3,6,9,12-tetraoxabicyclo[12.3.1]-octadeca-1(17),14-dien-18-on (4a) und 19-[1-Methyl-4(1H)-pyridinylidenhydrazono]-3,6,9,12,15-pentaoxabicyclo[15.3.1]heneicosa-1(20),17-dien-21-on (4b): Die Lösung von 0.56 g bzw. 0.65 g (2.0 mmol) des Chinons **6a** bzw. **6b**⁸⁾, 0.39 g (2.0 mmol) 1-Methyl-4-pyridon-hydrazon-dihydrochlorid (**5**)⁹⁾ und 0.56 g (4.0 mmol) $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 5 ml Wasser/Ethanol (1 : 1) wird über Nacht gerührt. Zur Entfernung des Alkohols wird eingeeengt, mit Wasser versetzt und erneut eingeeengt. Mit verd. Ammoniaklösung wird alkalisch gemacht, wobei sich die Lösung tiefrot färbt. Im Flüssig-Flüssig-Extraktor wird mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird zweimal an basischem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. II – III) mit Ethanol chromatographiert. Die erhaltenen Produkte sind DC-rein.

4a: Ausb. 12%, metallisch schimmernde Plättchen mit Schmelzbereich $203 - 211^\circ\text{C}$. Laut Elementaranalyse enthält **4a** in wechselnder Menge Wasser (1 – 2 mol-%). R_F 0.28 (Al_2O_3 neutral, 60 F_{254} , Typ E, Merck; Methanol). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{TMS}_{\text{int.}}$): $\delta = 3.24$ (s), 3.3 – 3.6 (m, insgesamt 12H), 3.69 (s, 3H), 4.26 (s, 4H), 7.22 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.62 (s, 2H und d, $J = 8$ Hz, 2H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_5$ Ber. 387.1794 Gef. 387.1794 (MS)

Tab. 3. Daten von **7a**, **b**

	7a	7b
Schmp. [°C]	244–246	zähe Paste
Ausb. [%]	ca. 3	ca. 11
R_F (Kieselgel Merck, 60 F ₂₅₄ , Ethanol)	0.28	0.12
$[\alpha]_D^{20}$	+139.80 ($c = 0.5$, CHCl ₃)	+84.4 ($c = 0.57$, CHCl ₃)
$[\alpha]_{546}^{20}$	+166.9 ($c = 0.5$, CHCl ₃)	+99.9 ($c = 0.57$, CHCl ₃)
MS	M ⁺ = 732 Gef. 732.3602 Ber. 732.3582 für C ₃₆ H ₅₂ N ₄ O ₁₂	
Elementaranalyse		
Ber. mit 1H ₂ O		
C 57.58	Gef. 57.71	57.79
H 7.25	Gef. 7.31	7.39
N 7.46	Gef. 7.25	7.20
¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS _{int.} , δ-Werte, ppm, 90 MHz)	3.0 (s), 3.24 (s), 3.26 (s), 3.76 (s), 4.29 (d, $J =$ 12 Hz), 4.62 (d, $J =$ 12 Hz), 4.82 (s), 6.76 (s)	2.93 (s), 3.16 (s), 3.44 (s), 3.64 (s), 4.57 (d, $J =$ 10 Hz), 4.67 (d, $J =$ 10 Hz), 5.0 (s), 6.82 (s)
¹³ C-NMR (CDCl ₃ /TMS _{int.} , δ-Werte, ppm, 22.63 MHz)	36.017, 37.437, 55.770, 62.628, 66.967, 77.283, 115.455, 131.962, 150.714, 155.296, 169.466	35.744, 37.782, 55.527, 62.324, 66.147, 76.464, 114.059, 131.992, 149.348, 115.993, 169.466
Dampfdruck-osmometrische Molmassen-Bestimmung	698	1199

4b: Ausb. 15%, zähes rotes Öl mit R_F 0.30 (Al₂O₃ neutral, 60 F₂₅₄, Typ E, Merck; Methanol). – ¹H-NMR [CD₃CN/TMS_{int.}, Zusatz von Mg(ClO₄)₂]: δ = 3.6–3.9 (m), 4.23 (s, 3H), 4.62 (s, 4H), 7.96 (s, 2H), 8.0 (d, $J = 7$ Hz, 2H), 8.51 (d, $J = 7$ Hz, 2H).

C₂₂H₂₉N₃O₆ Ber. 431.2056 Gef. 431.2007 (MS)

(3*R*,4*R*,15*R*,16*R*)-(+)-9,12,21,24-Tetramethoxy-*N,N,N',N'',N''',N''''*-octamethyl-2,5,14,17-tetraoxa[6.6](1,3)benzenophan-3,4,15,16-tetracarboxamid (**7a**)¹³ und (3*R*,4*R*,15*R*,16*R*,27*R*,28*R*)-(+)-9,12,21,24,33,36-Hexamethoxy-*N,N,N',N'',N''',N''''*,*N''''',N''''''*,*N''''''',N''''''''*-dodecamethyl-2,5,14,17,26,29-hexaoxa[6.6](1,3)benzenophan-3,4,15,16,27,28-hexacarboxamid (**7b**)¹³: In einer ausgeheizten Apparatur werden 3.06 g (15.0 mmol) (2*R*,3*R*)-(+)-Weinsäurebis(dimethylamid)¹⁴ in 1.3 l absol. DMF vorgelegt. Unter kräftigem Rühren werden durch ein Septum langsam 7.41 g (30.0 mmol) Thalliumethanolat zugefügt. Die Lösung wird 3 h belassen, wobei sie sich trübt. In einem Guß werden 1.68 g (15.0 mmol) 1,3-Bis(brommethyl)-2,5-dimethoxybenzol in 100 ml absol. DMF zugegeben. Nach 4 h kräftigem Rühren bei Raumtemp. erwärmt man langsam auf 70 °C und läßt über Nacht bei dieser Temperatur. Nach Erkalten wird über Celite vom Unlöslichen filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit Wasser/Ethanol (3:1) behandelt. Man nimmt in Chloroform auf, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Rohausb. ca. 70%. Der Rückstand wird zweimal an Kieselgel mit Ethanol chromatographiert. Daten siehe Tab. 3.

Versuche zur Darstellung von (4*R*,5*R*,15*R*,16*R*,26*R*,27*R*)-*N,N,N',N'',N''',N''''*,*N''''',N''''''*,*N''''''',N''''''''*,*N''''''''',N''''''''''*-Dodecamethyl-10,21,32-tris[1-methyl-4(1*H*)-pyridinylidenhydrazone]-34,35,36-trioxa-

3,6,14,17,25,28-hexaoxatetracyclo[28.3.1.1^{8,12}.1^{19,23}]hexatriaconta-1(33),8,11,19,22,30-hexaen-4,5,15,16,26,27-hexacarboxamid (**8**)¹³): Die oxidative Spaltung des Makrocyclus **7b** zum Chinon und dessen Umsetzung werden ausgeführt mit jeweils 10.0 mg (0.01 mmol) **7b**. Die Umsetzungen werden wie bei der Synthese von **4a, b** durchgeführt. Die dickschichtchromatographische Reinigung (Al₂O₃ basisch, Ethanol) liefert ein rotes Produkt mit $\lambda_{\max} = 557$ nm (in Acetonitril). Bei Salzanwesenheit ergeben sich folgende Werte: LiI $\lambda_{\max} = 550$; NaI 557; KI 557, Mg(ClO₄)₂ 425; Ca(SCN)₂ 500, BaI₂ 544 nm.

-
- ¹⁾ ^{1a)} J. P. Dix und F. Vögtle, *Angew. Chem.* **90**, 893 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 857 (1978). – ^{1b)} J. P. Dix und F. Vögtle, *Chem. Ber.* **113**, 457 (1980). – ^{1c)} J. P. Dix und F. Vögtle, *Chem. Ber.* **114**, 638 (1981).
- ²⁾ K. Nakashima, S. Nakatsuji, S. Akiyama, T. Kaneda und S. Misumi, *Chem. Lett.* **1982**, 1781.
- ³⁾ K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **661**, 1 (1963).
- ⁴⁾ W. Borsche, *Liebigs Ann. Chem.* **357**, 171 (1907).
- ⁵⁾ T. Kaneda, K. Sugihara, H. Kamiya und S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **22**, 4407 (1981).
- ⁶⁾ S. Hünig und H. Herrmann, *Liebigs Ann. Chem.* **636**, 21 (1960).
- ⁷⁾ H. G. Benson und J. N. Murrell, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **68**, 137 (1972).
- ⁸⁾ K. Sugihara, H. Kamiya, M. Yamaguchi, T. Kaneda und S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **22**, 1619 (1981).
- ⁹⁾ S. Hünig und G. Köbrich, *Liebigs Ann. Chem.* **617**, 181 (1958).
- ¹⁰⁾ F. Vögtle, H. Sieger und W. M. Müller, *Top. Curr. Chem.* **98**, 107 (1981).
- ¹¹⁾ C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim – New York 1979.
- ¹²⁾ S. Hünig, G. Bernhard, W. Liptay und W. Brenninger, *Liebigs Ann. Chem.* **690**, 9 (1965).
- ¹³⁾ Ergänzt bei der Korrektur am 4. November 1983.
- ¹⁴⁾ D. Seebach, H. Dörr, B. Bastani und V. Ehrig, *Angew. Chem.* **81**, 1002 (1969).
- ¹⁵⁾ W. J. Movon, E. C. Schreiber, E. Engel, D. C. Behn und J. L. Yamins, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 127 (1952).
- ¹⁶⁾ Prof. Dr. G. Snatzke (Univ. Bochum), persönl. Mitteil.

[207/83]