

Chem. Ber. 117, 2839–2849 (1984)

Chromoionophore, 5¹⁾

Chromoionophore mit Azulen-Einheiten als Farbträger und π -Donor-Baustein

Hans-Gerd Löhr^a, *Fritz Vögtle*^{*a}, *Willi Schuh*^b und *Heinrich Puff*^bInstitut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1, undAnorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn^b,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 4. November 1983

Synthese und spektroskopische Untersuchung einer Reihe von neuen Chromoionophoren mit Azulen als Farbträger und von geeigneten Vergleichsverbindungen werden beschrieben. Die Beeinflussung des Chromophors durch im Ionophorteil komplexierte Kationen verursacht in Lösung ¹H-NMR-Tiefeldverschiebungen und ionenselektive Veränderungen in den Elektronenspektren. Daraus wird gefolgert, daß der Chromophor über Carboxyl-Sauerstoffatome oder direkt über die π -Elektronen des Azulens mit den Kationen in Wechselwirkung treten. Kristalline Komplexe der Azulen-Liganden mit Alkali- und Erdalkalimetallsalzen werden hergestellt. Die Geometrie des 7 · KSCN-Komplexes wird durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

Chromoionophores, 5¹⁾

Chromoionophores with Azulene Units as Chromophores and π -Donor Components

The synthesis and spectroscopic investigation of a series of new chromoionophores with azulene as chromophore and of suitable reference compounds are described. Cations complexed by the ionophore influence the chromophore, causing downfield shifts in the ¹H NMR spectra and ion-selective changes in the absorption spectra. It is concluded that the chromophore can interact with the cations via carboxylic oxygen atoms or directly via the π -electrons of the azulene unit. Crystalline complexes of the azulene ligands 6 and 7 with alkali and alkaline-earth metal salts are synthesized. The geometry of the 7 · KSCN complex is examined by X-ray structure analysis.

In den Alkali- und Erdalkalimetallsalz-Komplexen von Kronenethern wird die positive Ladung des Kations durch die Donorwirkung der Heteroatome (O, N, S) stabilisiert. Umgekehrt übt die positive Ladung durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen einen Einfluß auf die Donor-Heteroatome und deren elektronische Umgebung aus. Ist eines der Heteroatome mesomerer Bestandteil eines Chromophors, so setzt sich die elektronische Störung durch das (n + π)-System fort. Durch unterschiedliche Beeinflussung von Grund- und Photoanregungszustand werden dabei Farbänderungen, d. h. Veränderungen im Absorptionsspektrum hervorgerufen.

Bei den bisher beschriebenen *Chromoionophoren*¹⁾ sind Farbträger und (Neutral-)Ligand vorzugsweise derart molekular miteinander gekoppelt worden, daß

komplexierte Kationen über n -Elektronenpaare von Heteroatomen eines Elektronendonors bzw. -acceptors mit dem Chromophor in Wechselwirkung treten. Bei Zugabe von Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen zu Lösungen der Farbstoffkronenether wurden in der Regel ionenselektive Bandenverschiebungen im UV/Vis-Spektrum beobachtet. Ob dabei eine hypso- oder bathochrome λ_{\max} -Verschiebung resultiert, hängt ab: a) von Größe und Richtung des Dipolmomentes des chromophoren Molekülteils im Grund- und Anregungszustand, und b) von der Art der molekularen Anknüpfung des Ionophors am Elektronendonator- oder -acceptorende des Chromophors.

Die erzielten Farbänderungen sind teilweise so ausgeprägt, daß damit photometrische Ionenkonzentrations-Bestimmungen möglich werden. Es bleibt das Ziel, weitere Chromoionophore mit veränderter Ionenselektivität darzustellen, die – bei hinreichender Farbsensitivität – in der Kation/Anion-Analytik und medizinischen Diagnostik einfach, rasch und störfrei anwendbar sind²⁾.

1. Liganden mit π -Donor-Bausteinen

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Farbstoffkronenether wurden nach folgenden Gesichtspunkten entwickelt: a) Erweiterung des Konzepts der molekularen Chromophor-Ionophor-Verknüpfung auf theoretisch reizvolle, sensitive Farbsysteme, hier Azulen; b) Aufbau von Molekülen mit neuartigen Verknüpfungsstellen zwischen Chromophor und Ionophor (Carboxylgruppen, π -Systeme), die Wechselwirkungen mit komplexierten Kationen zulassen.

Auf die Möglichkeit einer direkten Wechselwirkung zwischen komplexierten Alkalimetallionen und aromatischen π -Systemen in Kronenethern wurde erstmals 1977 hingewiesen³⁾. Anhand von ¹H-NMR-Untersuchungen wurde diese Interpretation bestätigt und untermauert⁴⁾. So wurden z. B. bei den Li⁺-, Na⁺- und K⁺-Komplexen der Liganden **1** und **2** Tieffeldverschiebungen der aromatischen und benzyliischen Protonen bis zu etwa 0.2 ppm in CDCl₃ beobachtet. Diese wurden auf eine Verminderung der π -Elektronendichte in den Benzolringen durch die komplexierten Kationen zurückgeführt. Der Einfluß von Kationen auf die Fluoreszenz (und Phosphoreszenz) eines Aromatenrings wurde am Beispiel des π -Donor-Coronanden **3**⁵⁾ und eines Cryptanden mit Anthracen-Einheiten⁶⁾ untersucht.

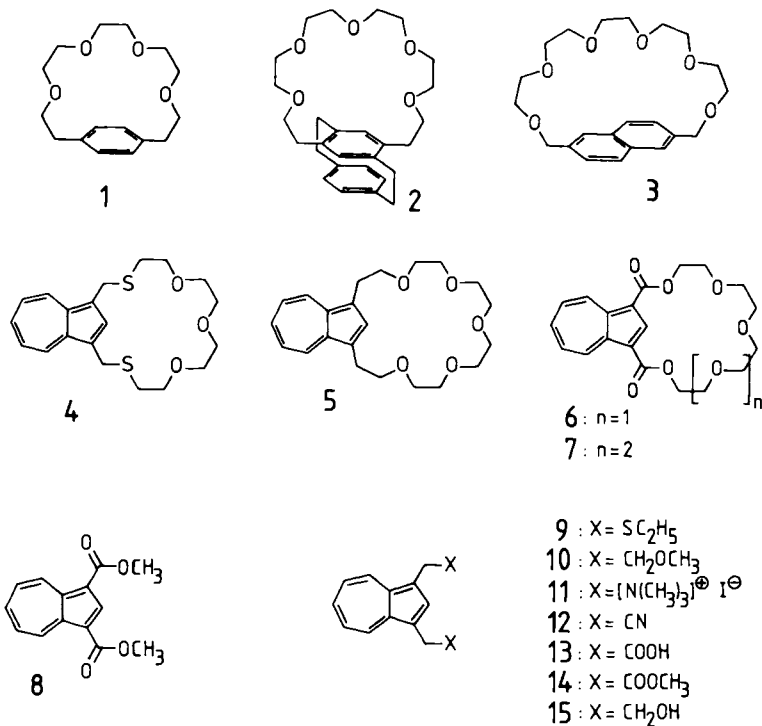
Zur Klärung der Frage, ob und inwieweit Farbeffekte bei der Komplexierung von Alkali- und Erdalkalimetallkationen durch π -Donor-Coronanden auftreten, wurden die Azulen-Kronenverbindungen **4** – **7** und die Vergleichssubstanzen **8** – **10** synthetisiert und der Einfluß von Salzen auf die UV/Vis- sowie ¹H-NMR-Spektren untersucht.

Der Einbau von Azulen als π -Donor-Baustein in Polyether erscheint aus zwei Gründen erstrebenswert: 1) Azulen ist ein Dipol, in dem der Fünfring im Grundzustand negativ polarisiert ist. Als Folge dieser vergleichsweise hohen Elektronendichte sollte eine π -Wechselwirkung mit komplexierten Kationen begünstigt sein. 2) Azulen ist farbig; eine Wechselwirkung der π -Elektronen mit komplexierten Kationen sollte Veränderungen im sichtbaren Bereich des Absorptionsspektrums hervorrufen.

2. Synthesen

Der Dithia-Coronand **4** wurde ausgehend vom Bis(ammonium)-Salz **11**⁷⁾ durch Reaktion mit 3,6,9-Trioxaundecan-1,11-dithiol⁸⁾ und Natriummethanolat in absol.

Methanol unter Verdünnungsprinzipbedingungen⁹⁾ hergestellt. Analog erhält man die Vergleichsverbindung **9** mit Ethanthiol aus dem Salz **11**. Die Synthese des Liganden **5** erfolgte ausgehend von 1,3-Bis(2-hydroxyethyl)azulen **15**¹⁰⁾ mit Tetraethylglycolditosylat¹¹⁾ und Natriumhydrid in absol. THF. Methylierung von **15** führte zur Vergleichssubstanz **10**. 1,3-Bis(2-hydroxyethyl)azulen **15** konnte in Analogie zu dem von *McDonald* und *Petty* beschriebenen Weg¹⁰⁾ aus Azulen mit Oxiran – mit verändertem Katalysator (SnCl₄) unter modifizierten Reaktionsbedingungen – neben 1-(2-Hydroxyethyl)azulen und höhermolekularen Nebenprodukten erhalten werden.



Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von **15** besteht in der Aminomethylierung von Azulen¹²⁾ und anschließender Überführung⁷⁾ in das Bis(ammonium)-Salz **11**. Kettenverlängerung¹³⁾ mit KCN in DMSO führt zum Dinitril **12**. Durch dessen Hydrolyse erhält man die entsprechende Dicarbonsäure **13**. Saure Alkohololyse des Dinitrils **12** liefert den Diester **14**. Durch dessen Reduktion mit LiAlH₄ in absol. Ether und anschließende Chromatographie ist das 1,3-Bis(2-hydroxyethyl)azulen (**15**) rein erhältlich. Versuche, diese Verbindung aus 1,3-Dibromazulen¹⁴⁾ durch Grignard-Reaktion mit Oxiran herzustellen, schlugen fehl. Ebenso konnte die Dicarbonsäure **13** nicht aus 1,3-Diacetylazulen¹⁴⁾ mit Schwefel in Morpholin nach *Willgeroth-Kindler* erhalten werden. Die Liganden **6** und **7** sind durch Umsetzung von 1,3-Azulendicarbonsäure¹⁵⁾ mit den entsprechenden Ditosylaten in DMF in Gegenwart von Cs₂CO₃ als Base („Cäsium-Effekt“¹⁶⁾) in guten Ausbeuten zugänglich.

3. Komplexbildung in Lösung

Die Komplexbildung von Alkali- und Erdalkalimetallkationen durch die Liganden **5–7** ist sowohl in den $^1\text{H-NMR}$ - als auch UV/Vis-Spektren erkennbar. In den Spektren des Coronanden **4** konnten dagegen keine deutlichen Veränderungen beobachtet werden, die auf eine Komplexbildung von Kationen hinweisen. Vermutlich ist die Komplexbildungskonstante infolge der räumlich ungünstigen Anordnung der Thia-Einheiten in benzylnaloger Stellung zu gering (vgl. Lit.⁴⁾). Die Vergleichssubstanzen **8–10** zeigen bei Salzzugabe gleichfalls keine Veränderungen in den $^1\text{H-NMR}$ - und UV/Vis-Spektren.

3.1 Kation-sensitive $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen

Der signifikante Einfluß von Alkali- und Erdalkalimetallsalzen auf die Protonenresonanz-Spektren der Chromoionophore **5–7** ist aus Tab. 1 ersichtlich. Abb. 1 zeigt Ausschnitte einiger typischer Spektren. Zur Aufnahme der Spektren wurden jeweils 0.1 M Lösungen der Liganden in CDCl_3 bzw. CD_3CN hergestellt und die Salze im Überschuß (CDCl_3) bzw. im Molverhältnis Salz: Ligand = 10:1 (CD_3CN) addiert.

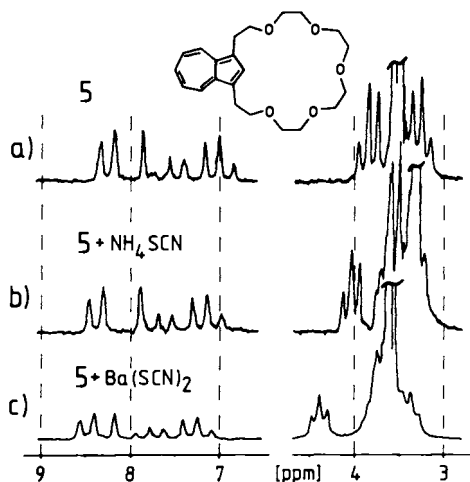


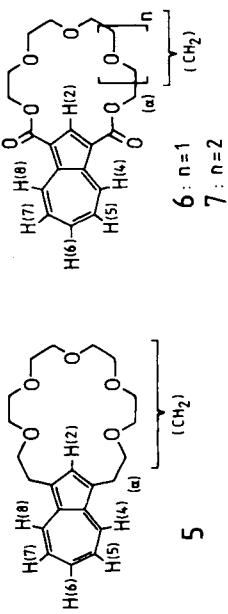
Abb. 1. Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Chromoionophors **5** in CD_3CN : a) freier Ligand, b) nach NH_4SCN -Zusatz (10:1), c) mit $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ (10:1)



Abb. 2. Zur π -Wechselwirkung von Kationen im Komplex des Liganden **5**

Übereinstimmend zeigt sich bei allen Chromoionophoren eine Tieffeldverschiebung der Aryl- und $\alpha\text{-CH}_2$ -Signale bei Salzzugabe. Diese wird auf eine Verminderung der Elektronendichte durch die komplexierten Kationen zurückgeführt. In den Liganden **6** und **7** bietet der Chromophor zwei potentielle Koordinationsmöglichkeiten für komplexierte Kationen an: a) die Carboxyl-Sauerstoffatome, b) das π -System des Azulens. Im Liganden **5** kann dagegen eine Beeinflussung des Chromophors lediglich durch direkte Wechselwirkungen mit dem π -System erfolgen, so daß eine Komplexstruktur entsprechend Abb. 2 anzunehmen ist.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen der Ligand-Protonen vor und nach Salzzusatz in $CDCl_3$ sowie CD_3CN , δ -Werte, ppm, 60 MHz, Δ in () ($\Delta = \delta_{\text{freier Ligand}} - \delta_{\text{Komplex}}$)



Ligand/Salz ^{a)}	Lösungsmittel	O-CH ₂	α -CH ₂	2-H	4-, 8-H	5-, 7-H	6-H
5/NaSCN	$CDCl_3$	3.24 - 3.65 m	3.94 t	7.98 s	8.23 d	7.00 dd	7.52 t
5/KSCN	$CDCl_3$	3.27 - 3.69	4.06 (0.12)	8.08 (0.10)	8.28 (0.05)	7.05 (0.05)	7.58 (0.06)
5/Ba(SCN) ₂	$CDCl_3$	3.25 - 3.63	4.09 (0.15)	8.12 (0.14)	8.35 (0.12)	7.07 (0.07)	7.59 (0.07)
5/NH ₄ SCN	$CDCl_3$	3.30 - 3.80	4.28 (0.34)	8.10 (0.12)	8.45 (0.22)	7.28 (0.28)	7.78 (0.26)
5	CD_3CN	3.24 - 3.60	4.04 (0.10)	7.99 (0.11)	8.33 (0.10)	7.08 (0.08)	7.60 (0.08)
5/NaSCN	CD_3CN	3.14 - 3.56 m	3.83 t	7.88 s	8.27 d	7.00 dd	7.55 t
5/KSCN	CD_3CN	3.22 - 3.60	4.02 (0.19)	7.95 (0.07)	8.31 (0.04)	7.07 (0.07)	7.61 (0.06)
5/Ba(SCN) ₂ · 4 H ₂ O	CD_3CN	3.12 - 3.68	4.04 (0.21)	7.91 (0.03)	8.38 (0.07)	7.11 (0.04)	7.67 (0.12)
5/NH ₄ SCN	CD_3CN	3.39 - 3.94	4.23 (0.40)	8.11 (0.23)	8.40 (0.13)	7.15 (0.15)	7.70 (0.15)
6 ^{b)} /KSCN	CD_3CN	3.27 - 3.74	4.39 (0.56)	8.17 (0.29)	8.47 (0.20)	7.24 (0.24)	7.76 (0.21)
6 ^{b)} /NaSCN	CD_3CN	3.22 - 3.75	4.06 (0.23)	7.89 (0.01)	8.38 (0.11)	7.14 (0.11)	7.68 (0.13)
6 ^{b)} /KSCN	CD_3CN	3.66 - 3.82 m	4.44 t	8.73 t	9.65 d	7.80 dd	8.13 t
6 ^{b)} /NaSCN	CD_3CN	3.70 - 3.89	4.48 (0.04)	8.79 (0.06)	9.71 (0.06)	7.94 (0.14)	8.25 (0.12)
7 ^{c)} /KSCN	$CDCl_3$	3.73 - 3.87	4.48 (0.04)	8.74 (0.01)	9.70 (0.05)	7.92 (0.12)	8.24 (0.11)
7 ^{c)} /NaSCN	$CDCl_3$	3.70 - 3.97 m	4.59 t	8.96 s	9.95 d	7.80 dd	8.10 t
7/KSCN	$CDCl_3$	3.76 - 3.97	4.60 (0.01)	9.05 (0.09)	10.02 (0.07)	7.86 (0.06)	8.15 (0.05)
7/Ca(SCN) ₂ · 4 H ₂ O	$CDCl_3$	3.80 - 3.97	4.59 (-)	9.02 (0.06)	10.01 (0.06)	7.83 (0.03)	8.12 (0.02)
7/Ba(SCN) ₂	$CDCl_3$	3.80 - 3.97	4.60 (0.01)	9.04 (0.08)	10.00 (0.05)	7.83 (0.03)	8.12 (0.02)
7/Ba(SCN) ₂	$CDCl_3$	3.81 - 3.99	4.61 (0.02)	9.01 (0.05)	9.99 (0.04)	7.83 (0.03)	8.12 (0.02)

a) Die ¹H-NMR-Messungen wurden mit 0.1 M Lösungen der Liganden durchgeführt. Die Salze wurden im Molverhältnis Salz: Ligand = 10:1 hinzugefügt (CD_3CN) bzw. im Überschuß zugegeben ($CDCl_3$). - b) Der Ligand 6 zeigt in $CDCl_3$ keine Veränderungen im ¹H-NMR-Spektrum bei Salzzugabe. Der Einfluß von $Ca(SCN)_2$ und $Ba(SCN)_2$ in CD_3CN konnte nicht bestimmt werden, da die Komplexe ausfallen. - c) Infolge zu geringer Löslichkeit des Liganden 7 konnten keine ¹H-NMR-Spektren in CD_3CN aufgenommen werden.

3.2 Kation-selektive UV/Vis-Absorption

Abb. 3 zeigt Ausschnitte aus den Elektronenspektren der Coronanden 5–7 in Acetonitril mit und ohne Zusatz von Erdalkalimetallsalzen. Mit Alkalimetallthiocyanaten werden nur vergleichsweise geringe Veränderungen in den Elektronenspektren erzielt. Zur Aufnahme der Spektren wurden jeweils 10^{-3} M Lösungen der Liganden in Acetonitril hergestellt und die Salze im molaren Verhältnis Salz: Ligand = 100:1 zugefügt.

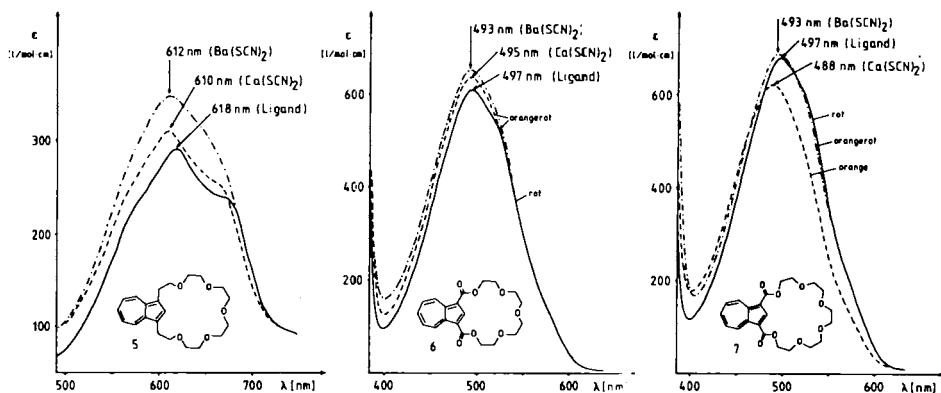


Abb. 3. Absorptionsspektren (CH_3CN) der Chromoionophore 5–7

Azulen besitzt im Grundzustand ein Dipolmoment von $2.65 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}^{17}$, wobei der Fünfring nach theoretischen Betrachtungen negativ polarisiert ist. Im ersten und zweiten Anregungszustand erfolgt eine Umkehrung des Dipols, so daß der Fünfring nun eine positive Partialladung aufweist¹⁷. Eine positive Ladung (M^+) in direkter Nachbarschaft des Azulens-Fünfringes sollte daher den Grundzustand energetisch stabilisieren und die Anregungszustände destabilisieren. Unter der Annahme, daß die Dipoleigenschaften des reinen Azulens näherungsweise auf den Chromophor im Liganden 5 übertragbar sind, wird eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande bei Salzzugabe erwartet. In der Tat weist der Chromoionophor 5 (wie auch 6 und 7) Hypsochromie bei Salzzugabe im sichtbaren Bereich des Spektrums auf.

4. Kristalline Komplexe

Eine Reihe kristalliner Komplexe der Liganden 5–7 wurde nach der Essigester-methode¹⁸ hergestellt. Ihre Daten sind in Tab. 2 angegeben. Von dem Coronanden 4 konnte bisher noch kein kristalliner Komplex erhalten werden.

4.1 Röntgenstrukturanalyse des 7 · KSCN-Komplexes

Aus der Röntgenstrukturanalyse¹⁹ von 7 · KSCN ergeben sich die Konformation des Liganden und die Koordinationsverhältnisse am Metallkation im Kristall, wie in Abb. 4 dargestellt²⁰.

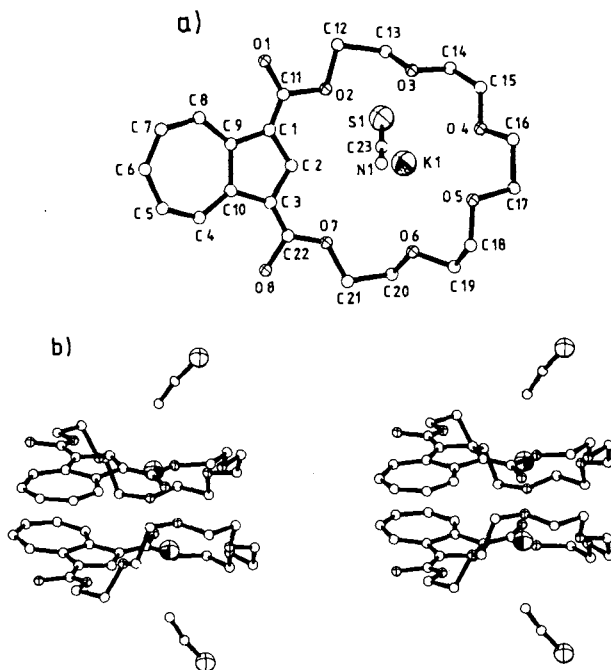


Abb. 4. Komplexgeometrie von $7 \cdot KSCN$. a) Nummerierungsschema der C-, N-, S- und K-Atome im Komplex; Blickrichtung senkrecht zur Azulenring-Ebene. b) Perspektivische Darstellung der bimolekularen Ligandanordnung (Stereobild)

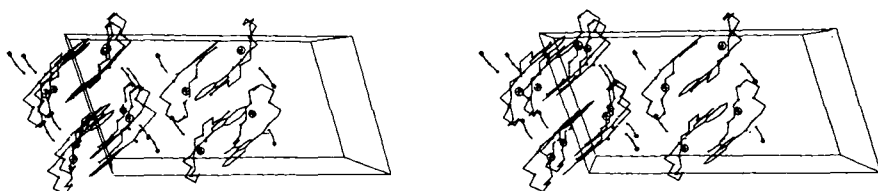


Abb. 5. Kristallpackung im $7 \cdot KSCN$ -Komplex; Ausschnitt aus der Elementarzelle, Blick in Richtung der y -Achse

Jeweils zwei Ligandmoleküle bilden mit zwei KSCN-Teilchen eine Komplexeinheit, in der die K^+ -Ionen jeweils achtfach koordiniert sind. Die K^+ -Ionen befinden sich im Zentrum von je sechs in einem unebenen Ring angeordneten Kronenether-Sauerstoffatomen. An der Ober- bzw. Unterseite ist ein Carbonyl-Sauerstoffatom des benachbarten Ligandmoleküls bzw. das Stickstoffatom des Thiocyanat-Anions koordiniert. Die Ebene des Azulenrings ist um einen Winkel von ca. 45° gegenüber dem Kronenether-Ring geneigt. Abb. 5 zeigt die stapelförmige Packung der Ligandmoleküle in der Elementarzelle.

Aufgrund des großen Abstandes des K^+ -Ions vom C(2)-Atom des Azulens (3.66 Å) ist eine direkte Wechselwirkung mit dem aromatischen π -System im kristallinen Komplex nicht anzunehmen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Mikroskopheiztisch (Reichert, Wien); unkorrigiert. – Säulenchromatographie: Kieselgel Merck, 0.063–0.1 mm. – $^1\text{H-NMR}$: EM-360 (Varian), 60 MHz; Standard $\text{TMS}_{\text{int.}}$, δ -Werte, ppm; Lösungsmittel CDCl_3 , CCl_4 , CD_3OD und $[\text{D}_6]\text{DMSO}$.

1,3-Azulenbis(acetonitril) (12): Lösungen von 0.39 g (6.00 mmol) getrocknetem Kaliumcyanid in 150 ml DMSO und 1.05 g (2.00 mmol) **11** in 50 ml DMSO werden bei Raumtemp. zusammengegeben und 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 1 l Wasser verdünnt und zweimal mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird dreimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingeengt. Man chromatographiert über Kieselgel mit Ether/Chloroform (1 : 1). Ausb. 0.25 g (61%); Schmp. 118–120°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.12 (s, 4H), 7.28 (dd, J = 9.5 und 9 Hz, 2H), 7.75 (t, J = 9 Hz, 1H), 7.91 (s, 1H), 8.26 (d, J = 9.5 Hz, 2H).
 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2$ Ber. 206.0864 Gef. 206.0862 (MS)

1,3-Azulendiessigsäure (13): 0.50 g (2.40 mmol) Dinitril **12** in 30 ml Methanol werden mit 40 ml einer 10proz. wäßrigen NaOH-Lösung 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man gießt anschließend auf Eis und säuert mit halbkonz. Salzsäure an. Ausb. 0.24 g (41%); Schmp. >350°C. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 4.01 (s, 4H), 7.12 (dd, J = 9.5 Hz, 2H), 7.65 (t, J = 9.5 Hz, 1H), 7.77 (s, 1H), 8.31 (d, J = 9.5 Hz, 2H).
 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (244.2) Ber. C 68.85 H 4.95 Gef. C 68.45 H 4.87

1,3-Azulendiessigsäure-dimethylester (14): 0.50 g (2.40 mmol) Dinitril **12** in 50 ml absol. Methanol werden mit Chlorwasserstoff gesättigt, 10 h unter Rückfluß erhitzt und dann i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wird mit Ether extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet und durch Chromatographie an Kieselgel mit Ether gereinigt. Ausb. 0.48 g (73%) blaues Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.62 (s, 6H), 4.01 (s, 4H), 7.04 (dd, J = 9.5 Hz, 2H), 7.51 (t, J = 9.5 Hz, 1H), 7.79 (s, 1H), 8.22 (d, J = 9.5 Hz, 2H).
 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4 \cdot 0.2 \text{H}_2\text{O}$ (272.3) Ber. C 69.65 H 5.99 Gef. C 69.48 H 5.62

1,3-Bis(2-hydroxyethyl)azulen (15): a) 300 mg (1.10 mmol) Diester **14** in 30 ml absol. Ether werden mit 58.0 mg (1.30 mmol) LiAlH_4 4 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend versetzt man mit 5 ml Ethanol, filtriert über Kieselgel und kristallisiert aus Chloroform/ CCl_4 um: 130 mg (55%) **15**.

b) Zu einer Lösung von 6.40 g (0.05 mol) Azulen und 5.5 ml (ca. 4.4 g \pm 0.11 mol) Oxiran in ca. 300 ml absol. Dichlormethan werden 6.5 ml (14.3 g \pm 0.055 mol) SnCl_4 in 200 ml absol. Dichlormethan innerhalb von 30 min bei 0°C getropft. Man rührt 3 h bei <5°C, versetzt dann mit ca. 250 ml Ethanol, läßt 1 h stehen und neutralisiert mit 5proz. Natronlauge. Das abgeschiedene Zinnhydroxid wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingeengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Man trocknet die organische Phase über Na_2SO_4 , engt i. Vak. ein, extrahiert den Rückstand mit siedendem Chloroform und reinigt durch Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform: erste blaue Fraktion: 1.47 g (23%) nicht umgesetztes Azulen; zweite Fraktion: 3.5 g (41%) 1-(2-Hydroxyethyl)azulen (blaues Öl). Das 1,3-Bis(2-hydroxyethyl)azulen erhält man durch Anreicherung des Laufmittels mit 5% Ethanol. Ausb. 1.40–1.94 g (13–18%). Schmp. 141.5°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): δ = 3.22 (t, J = 7 Hz, 4H), 3.82 (t, J = 7 Hz, 4H), 6.96 (dd, J = 10 und 9 Hz, 2H), 7.48 (t, J = 9 Hz, 1H), 7.70 (s, 1H), 8.20 (d, J = 10 Hz, 2H).
 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$ Ber. 216.1151 Gef. 216.1139 (MS)
 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2 \cdot 0.1 \text{H}_2\text{O}$ (218.1) Ber. C 77.11 H 7.49 Gef. C 76.84 H 7.34

1-(2-Hydroxyethyl)azulen: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.31$ (s, 1H), 3.13 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 3.75 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 6.87 (dd, $J = 9$ und 10 Hz, 2H), 7.17 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 7.35 (t, $J = 9$ Hz, 1H), 7.64 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 8.09 (d, $J = 10$ Hz, 2H).

1,3-Bis(2-methoxyethyl)azulen (10): 0.43 g (2.00 mmol) 1,3-Bis(2-hydroxyethyl)azulen (**15**) in 50 ml absol. THF werden mit 5.00 mmol NaH und 0.33 ml (0.71 g = 5.00 mmol) Iodmethan 5 h unter Rückfluß erhitzt. Man engt anschließend i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in Chloroform auf, filtriert ab und chromatographiert mit Chloroform an Kieselgel. Ausb. 0.45 g (92%) blaues Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.07$ –3.69 (m, 14H), 6.96 (dd, $J = 9.5$ und 10 Hz, 2H), 7.48 (t, $J = 9.5$ Hz, 1H), 7.70 (s, 1H), 8.20 (d, $J = 10$ Hz, 2H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$ Ber. 244.1463 Gef. 244.1447 (MS)

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2 \cdot 0.6 \text{H}_2\text{O}$ (255.2) Ber. C 75.32 H 8.38 Gef. C 75.07 H 8.13

Tab. 2. Daten der Liganden und ihrer kristallinen Komplexe

Ligand bzw. Komplex	Schmp. bzw. Zers. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse bzw. hochaufgelöstes MS		
			C	H	N
4	119–121	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{S}_2 \cdot 0.2 \text{H}_2\text{O}$ (382.2)	Ber. 62.86	6.96	
			Gef. 62.73	6.54	
5	Öl	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$ (374.5)	Ber. 374.2093		
			Gef. 374.2094		
5 · Ca(SCN) ₂ · H ₂ O	260, Zers.	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{CaN}_2\text{O}_5\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (548.7)	Ber. 52.53	5.88	5.11
			Gef. 52.10	5.66	5.16
6	124–129	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7 \cdot 0.2 \text{H}_2\text{O}$ (378.0)	Ber. 63.55	5.97	
			Gef. 63.50	6.10	
6 · NaSCN	236–237, Zers.	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NNaS}$ (455.5)	Ber. 55.38	4.87	3.08
			Gef. 55.30	4.80	2.95
6 · $\frac{2}{3}$ KSCN	104, Zers.	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7 \cdot \frac{2}{3} \text{KSCN}$ (439.2)	Ber. 56.52	5.05	2.13
			Gef. 56.22	4.98	2.14
6 · NH ₄ SCN	119–125, Zers.	$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$ (450.5)	Ber. 55.99	5.82	6.22
			Gef. 56.15	5.97	6.28
6 · $\frac{1}{2}$ Ca(SCN) ₂ · H ₂ O	297–310, Zers.	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Ca}_{0.5}\text{NO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (470.5)	Ber. 53.61	5.14	2.98
			Gef. 53.59	5.13	2.97
6 · Ba(SCN) ₂ · H ₂ O	202, Zers.	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BaN}_2\text{O}_7\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (645.9)	Ber. 40.91	3.75	4.33
			Gef. 40.94	3.65	4.51
7	119–126	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (427.5)	Ber. 61.82	6.37	
			Gef. 61.81	6.10	
7 · KSCN	177, Zers.	$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{KNO}_8\text{S}$ (515.6)	Ber. 53.58	5.08	2.72
			Gef. 53.83	5.32	2.37
7 · NH ₄ SCN	130–133, Zers.	$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$ (494.6)	Ber. 55.86	6.11	5.66
			Gef. 55.84	6.05	5.52
7 · Ca(SCN) ₂ · H ₂ O	295–300, Zers.	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{CaN}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (592.7)	Ber. 48.64	4.76	4.73
			Gef. 48.78	5.00	4.50

3,6,9,12,15-Pentaoxa[17](1,3)azulenophan (5): Lösungen von 1.08 g (5.00 mmol) 1,3-Bis(2-hydroxyethyl)azulen (**15**) und 2.51 g (5.00 mmol) Tetraethylenglycolditosylat in jeweils 250 ml absol. THF werden gleichmäßig innerhalb von 10 h zu einer Suspension von 11.0 mmol NaH in 1 l absol. siedenden THF getropft (N_2 -Schutzgas). Man erhitzt anschließend noch 4 h unter Rückfluß, versetzt nach dem Abkühlen mit 10 ml Methanol und engt i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Dichlormethan extrahiert, abfiltriert und über Kieselgel mit Essigester als Laufmittel chromatographiert. Ausb. 0.31 g (17%) blaues Öl. Weitere Daten siehe Tab. 1 und 2.

2,14-Dithia-5,8,11-trioxa[15](1,3)azulenophan (4): Lösungen von 3.68 g (7.00 mmol) Bis-(ammonium)-Salz 11 in 250 ml absol. Methanol und 1.58 g (7.00 mmol) 3,6,9-Trioxaundecan-1,11-dithiol sowie 0.37 g (16.0 mmol) Natrium in 250 ml absol. Methanol werden bei 45 °C innerhalb von 8 h zu 1.2 l absol. Methanol unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß getropft. Man rührt noch 1 h bei 45 °C und dampft dann i. Vak. ein (Badtemp. max. 50 °C). Der Rückstand wird mit Chloroform extrahiert, abfiltriert und das Filtrat mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der Chloroformphase über Na₂SO₄ reinigt man das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Ether/Petrolether 40–60 °C (1:1:1). Ausb. 0.20 g (8%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.47 (t, J = 6 Hz, 4H), 3.62 (m, 12H), 4.33 (s, 4H), 7.10 (dd, J = 10 und 9 Hz, 2H), 7.58 (t, J = 9 Hz, 1H), 8.04 (s, 1H), 8.36 (d, J = 10 Hz, 2H). – Weitere Daten siehe Tab. 2.

1,3-Bis(ethylthiomethyl)azulen (9): 1.00 g (43.0 mmol) Natrium in 50 ml Methanol werden mit 5 ml Ethanthiol sowie 1.58 g (3.00 mmol) Bis(iodmethylat) 11 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen, über MgSO₄ getrocknet und über Kieselgel mit Petrolether 40–60 °C/Ether (3:1) chromatographiert. Ausb. 0.70 g (85%) blaues Öl. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.14 (t, J = 7 Hz, 6H), 2.30 (q, J = 7 Hz, 4H), 4.04 (s, 4H), 6.80 (dd, J = 10 und 9 Hz, 2H), 7.30 (t, J = 9 Hz, 1H), 7.66 (s, 1H), 8.11 (d, J = 10 Hz, 2H).

C₁₆H₂₀S₂ (276.5) Ber. C 69.51 H 7.29 Gef. C 69.00 H 7.29

2,5,8,11,14-Pentaoxa[15](1,3)azulenophan-1,15-dion (6): 2.16 g (10.0 mmol) 1,3-Azulen dicarbonsäure und 5.02 g (10.0 mmol) Tetraethylenglycolditosylat in jeweils 250 ml trockenem DMF werden bei 80 °C innerhalb von 8 h zu einer Suspension von 9.77 g (30.0 mmol) Cs₂CO₃ in 1 l DMF getropft. Nach weiteren 2 h Rühren bei 80 °C wird i. Vak. eingengt, der Rückstand in 100 ml Wasser aufgenommen und zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Man trocknet die organische Phase über Na₂SO₄ und chromatographiert über Kieselgel mit Essigester/Chloroform (1:1). Ausb. 2.45 g (66%). Weitere Daten siehe Tab. 1 und 2.

2,5,8,11,14,17-Hexaoxa[18](1,3)azulenophan-1,18-dion (7): Herstellung mit 5.47 g (10.0 mmol) Pentaethylenglycolditosylat analog 6. Ausb. 1.80 g (43%). Weitere Daten siehe Tab. 1 und 2.

1,3-Azulen dicarbonsäure-dimethylester (8): 2.16 g (0.01 mol) 1,3-Azulen dicarbonsäure werden in 250 ml Methanol suspendiert und nach Zusatz von 5 ml konz. Schwefelsäure 60 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 50 ml Wasser, engt dann i. Vak. auf ca. 50 ml ein und extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit je 100 ml Chloroform. Die organische Phase wird mit 5proz. NaHCO₃-Lösung und dann mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Man chromatographiert über Kieselgel mit Chloroform. Ausb. 1.98 g (81%); Schmp. 171 °C (Lit.¹⁴) 171 °C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.99 (s, 6H), 7.62–8.05 (m, 3H), 8.88 (s, 1H), 9.84 (d, J = 9 Hz, 2H).

C₁₄H₁₂O₄ (244.3) Ber. C 68.85 H 4.95 Gef. C 68.39 H 4.94

¹H-NMR-Spektren der Komplexe: a) in CD₃CN: In jeweils 0.5 ml 0.1 M Ligandlösung in CD₃CN werden jeweils 0.50 mmol Ammonium-, Alkali- bzw. Erdalkalimetallthiocyanat bei Raumtemp. gelöst. b) in CDCl₃: Jeweils 0.5 ml 0.1 M Ligandlösung in CDCl₃ werden mit dem jeweiligen Salz im Überschuß versetzt, 15 min bei Raumtemp. geschüttelt und filtriert.

UV/Vis-Spektren: In jeweils 5 ml 10⁻³ M Ligandlösung in CD₃CN werden 0.50 mmol Salz bei Raumtemp. gelöst. Die Aufnahme der Spektren erfolgt in 2-ml-Quarzküvetten mit dem Spektrophotometer 550 der Fa. Perkin-Elmer.

Kristalline Komplexe (Essigester methode¹⁸): Eine Lösung von 0.20 mmol Ligand in 10 ml Essigester wird in der Siedehitze mit einer Lösung von 0.20 mmol Salz in 0.5 ml Methanol ver-

setzt, 30 min unter Rückfluß erhitzt und dann in ein Reagenzglas filtriert. Die Komplexe kristallisieren meist über Nacht oder erst nach Abdunsten eines Teils der Flüssigkeit innerhalb weniger Tage. Daten siehe Tab. 2.

Röntgenstrukturanalyse von $7 \cdot \text{KSCN}$: Der Komplex kristallisiert überwiegend in dünnen hellroten Fasern. Es wurden nur wenige dunkelrote Prismen erhalten, die teilweise miteinander verwachsen waren und unter Druck in Fasern zerfielen. Die Bestimmung der Elementarzelle gelang nur mit einem einzigen Kristall (Abmessungen ca. $0.1 \times 0.5 \times 0.3 \text{ mm}^3$) mit 11 indizierten von 20 gemessenen Reflexen. Kristalldaten: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8 \cdot \text{KSCN}$, $M = 515.63$, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), monoklin; $a = 29.245(20)$, $b = 15.156(11)$, $c = 15.011(11) \text{ \AA}$, $\beta = 109.5(7)^\circ$, $V = 5030 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$.

Mit einem Einkristalldiffraktometer (Enraf Nonius CAD4, $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator) wurden 2365 Reflexe (4 Oktanten) im Bereich $0 < \Theta < 20^\circ$ gemessen; $d_{10} = 1.37 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.0 \text{ cm}^{-1}$, 1253 unabhängige Reflexe [nach Mittelung, mit $\delta(I)/I < 0.67$], $R = 0.255$.

Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (MULTAN 80) gelöst. Bei der Verfeinerung wurden für die Kalium- und Schwefelatome anisotrope, bei den übrigen Atomen isotrope Temperaturfaktoren verwendet. Der noch vergleichsweise hohe R -Wert ist auf die durch geringe Kristallqualität bedingte ungenaue Reflexintensitätsmessung zurückzuführen. Versuche, mit anderen Kristallen eine genauere Strukturbestimmung durchzuführen, schlugen bisher fehl. Aufgrund der geringen Genauigkeit werden nur die für das Verständnis der Komplexgeometrie interessanten Abstände zwischen dem Kaliumion und den koordinierten Heteroatomen (O, N) angegeben: $\text{K1} \cdots \text{O2} 3.55(2)$, $\cdots \text{O3} 2.87(2)$, $\cdots \text{O4} 2.74(2)$, $\cdots \text{O5} 2.63(3)$, $\cdots \text{O6} 3.15(2)$, $\cdots \text{O7} 3.61(2)$, $\cdots \text{O8}$ (des benachbarten Ligandmoleküls) $2.72(2)$, $\cdots \text{N1} 2.78(3) \text{ \AA}$.

- 1) 5. Mitteil. über Chromoionophore (neutrale Farbstoffliganden). Als 4. Mitteil. soll gelten: G. Hollmann und F. Vögtle, Chem. Ber. **117**, 1355 (1984), dort Hinweise auf frühere Arbeiten; sowie H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle und G. Hollmann, Angew. Chem. **96**, 74 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 57 (1984).
- 2) Boehringer Mannheim GmbH (Erf. F. Vögtle und J. P. Dix), DP 2842862.8 (30. Sept. 1978).
- 3) K. Frensch und F. Vögtle, Tetrahedron Lett. **1977**, 2573.
- 4) N. Kawashima, T. Kawashima, T. Otsubo und S. Misumi, Tetrahedron Lett. **1978**, 2025.
- 5) J. M. Larson und L. R. Sousa, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1943 (1978).
- 6) Siehe: F. Vögtle, Pure Appl. Chem. **52**, 2405 (1980); dort Lit.⁷⁾
- 7) M. Mülhstädt, W. Treibs und J. Mohr, Chem. Ber. **94**, 808 (1961). A. G. Anderson jr. und R. D. Breazeale, J. Org. Chem. **34**, 2379 (1969). Zur Reindarstellung und über die bemerkenswerten Clathratbildungs-Eigenschaften von **11** siehe: F. Vögtle, H.-G. Löhr, H. Puff und W. Schuh, Angew. Chem. **95**, 425 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 409 (1983); Angew. Chem. Suppl. **1983**, 527.
- 8) E. Weber und F. Vögtle, Chem. Ber. **109**, 1803 (1976).
- 9) L. Rossa und F. Vögtle, Top. Curr. Chem. **113**, 1 (1983).
- 10) R. N. McDonald und H. E. Petty, J. Org. Chem. **37**, 2957 (1972).
- 11) J. Dale und P. O. Kristiansen, Acta Chem. Scand. **26**, 1471 (1972).
- 12) K. Hafner und W. Senf, Liebigs Ann. Chem. **656**, 34 (1962).
- 13) Vgl. A. G. Anderson jr., R. G. Anderson und T. S. Fujita, J. Org. Chem. **27**, 4535 (1962).
- 14) K. Hafner, Angew. Chem. **70**, 419 (1958).
- 15) L. J. Mathias und C. G. Overberger, J. Org. Chem. **45**, 1701 (1980).
- 16) Zum Cäsium-Effekt siehe: F. Vögtle und F. Ley, Chem. Ber. **116**, 3000 (1983); B. Klieser, L. Rossa und F. Vögtle, Kontakte (Merck), **1984**, (1)3; vgl. J. Buter und R. M. Kellogg, J. Org. Chem. **46**, 4481 (1981). D. N. Reinhoudt, F. de Jong und H. P. M. Tomassen, Tetrahedron Lett. **1979**, 2067.
- 17) W. Baumann, Chem. Phys. **20**, 17 (1977).
- 18) B. Tümmler, G. Maab, E. Weber, W. Wehner und F. Vögtle, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4684 (1977).
- 19) Die vollständigen Daten der Röntgenstrukturanalyse sind beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. 50660 erhältlich.
- 20) Die Positionen der C-Atome des Azulens sind idealisiert eingezeichnet.

[355/83]