

Mehrfach benzokondensierte Kronenether – Synthese, Ionenselektivität in Membranelektroden und Wassereinschluß

Edwin Weber

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

Eingegangen am 1. Februar 1985

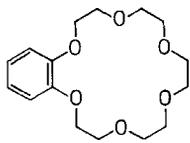
Neue mehrfach benzokondensierte [18]Krone-6-Liganden **4**, **6**–**9** mit unterschiedlicher Lipophilieabstufung und molekularer Starrheit werden synthetisiert. Für die bekannten Liganden **3** und **5** ähnlicher Konstitution werden verbesserte Darstellungsmethoden beschrieben. Die Carrierwirkksamkeiten und Ionenselektivitäten der einzelnen Liganden für Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen in flüssigen Elektrodenmembranen unterschiedlicher Zusammensetzung werden bestimmt und anhand von potentiometrischen Selektivitätsfaktoren $\lg K_{MgM}^{Pot}$ diskutiert. Das Moleküleinschlußverhalten der neuen Makrocyclen wird untersucht. Ein stabiler Kristallgittereinschluß von **4** mit Wasser der Zusammensetzung $4 \cdot 1/2 H_2O$ wird erhalten.

Multiple Benzo-fused Crown Ethers – Synthesis, Ion Selectivities in Membrane Electrodes and Inclusion of Water

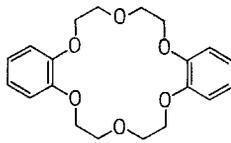
New oligo-benzo-condensed [18]crown-6 ligands **4**, **6**–**9** having a different gradation of lipophilicity and of molecular rigidity are synthesized. For the known ligands **3** and **5** of similar constitution improved methods of preparation are described. The carrier efficiencies and ion selectivities of the various ligands for alkali and alkaline earth metal ions in liquid membrane electrodes of different composition are determined and discussed on the basis of the potentiometric selectivity factors $\lg K_{MgM}^{Pot}$. The possible behaviour of the new macrocycles in molecular inclusion is studied. A stable crystal lattice inclusion compound of **4** with water of composition $4 \cdot 1/2 H_2O$ is obtained.

Obwohl die Kronenetherchemie durch die benzokondensierten [18]Krone-6-Derivate **1** und **2** (Benzo[18]krone-6 und Dibenzo[18]-krone-6) eingeleitet wurde¹⁾, ist über positionisomere und höher benzokondensierte Analoga des klassischen [18]Krone-6-Gerüsts bisher nur wenig bekannt geworden^{2–4)}. Wir interessieren uns für diesen Kronenethertyp, da Oligoarylether-Liganden mit starrem Ringgerüst, erhöhter Lipophilie und abgeschwächter Basizität der Donorstellen noch weitgehend ungenutzte Möglichkeiten der Ligandvariation darstellen⁵⁾ und bei hoher chemischer und thermischer Stabilität der Verbindungen neue Komplexierungsstabilitäten/-selektivitäten erwarten lassen⁶⁾. Entsprechende Ligandeneigenschaften sind für die Praxis von ionenselektiven Flüssig-Membranelektroden^{2c,7)} interessant (vgl. Verbesserung der Membran-Lebensdauer⁸⁾, Einfluß der Carrierschichtdicke auf die Ionenselektivität⁹⁾). Bei früheren Selektivitätsmessungen (K^+/Na^+) an Kronenether-dotierten Elektrodenmembranen erwiesen sich benzokondensierte Liganden von Vorteil¹⁰⁾. In jüngster Zeit wurde auch ge-

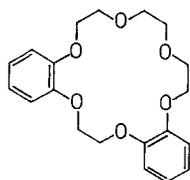
funden, daß Kronenether als Clathrat/Cavität-bildende¹¹⁾ Wirtsubstanzen¹²⁾ für ungeladene organische Moleküle niedriger Molmasse geeignet sind¹³⁾. Die geometrische Verteilung von mehreren ankondensierten Benzokernen im Ring der Wirtverbindung scheint dabei ein wesentliches Kriterium für das Zustandekommen und für die Gastselektivität der Einschlüsse zu sein¹⁴⁾.



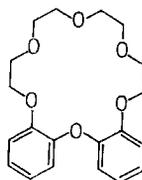
1



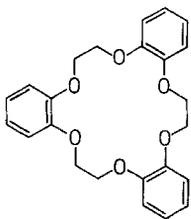
2



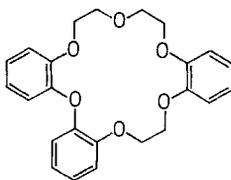
3



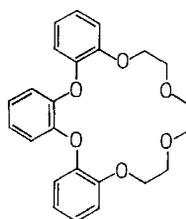
4



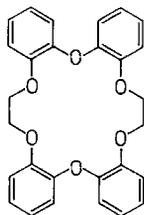
5



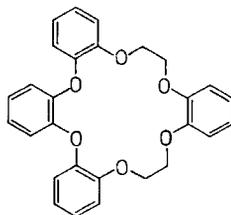
6



7



8

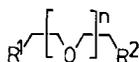


9

Mit entsprechenden Zielsetzungen haben wir aus der Reihe der mehrfach benzokondensierten [18]Krone-6-Liganden (3 – 9) die neuen Verbindungen 4, 6 – 9 synthetisiert, für 3^{1a)} und 5^{1a)} verbesserte Darstellungsmethoden entwickelt und von allen Verbindungen die Ionenselektivität in Flüssig-Elektrodenmembranen bestimmt. Untersuchungen über die mögliche Einschlußbildung mit ungeladenen organischen Gastmolekülen wurden ebenfalls vorgenommen.

1. Ligandsynthesen

Die Liganden wurden unter Verwendung von Methoden der Schutzgruppen-technik¹⁵⁾, des Verdünnungsprinzips (VP)¹⁶⁾ und der Caesium-Ionen-Assistenz¹⁷⁾ aus Brenzkatechin und Oligoethylenglycolen unterschiedlicher Kettenlänge bzw. den analogen Halogen- und Tosylverbindungen (vgl. **10 – 14**) synthetisiert. VP-Standardbedingungen (3-Komponenten-VP-Reaktion) beziehen sich auf Kaliumhydroxid als Base und siedendes *n*-BuOH/EtOH/DMF als Solvenssystem¹⁸⁾. Bedingungen unter Cs⁺-Assistenz beinhalten festes Caesiumcarbonat als Base und wasserfreies auf 65 °C erhitztes DMF als Reaktionsmedium (VP-Bedingungen für die Cyclisierungs-komponenten)¹⁴⁾. In einigen Fällen wurden für ein und denselben Liganden (z. B. **5**, **8**) mehrere unabhängige Synthesewege beschrieben bzw. die Ergebnisse verschiedener Reaktionsbedingungen miteinander verglichen. Bekannte Kronenverbindungen (wie **3**, **5**) wurden nach verbesserten Synthesemethoden hergestellt. Die einzelnen Synthesen werden im folgenden kurz charakterisiert.



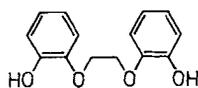
- 10a** : R¹ = R² = OH
b : R¹ = R² = Br
c : R¹ = OH, R² = OCH₃
d : R¹ = Br, R² = OCH₃
e : R¹ = OH, R² = OTHP

- 11a** : n = 0; R¹ = R² = Br
b : n = 0; R¹ = OH, R² = OCH₂Ph
c : n = 0; R¹ = OTos, R² = OCH₂Ph

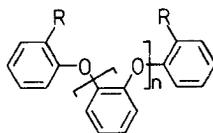
- 13a** : n = 2; R¹ = R² = OH
b : n = 2; R¹ = R² = Cl
c : n = 2; R¹ = R² = OTos

- 12a** : n = 1; R¹ = R² = OH
b : n = 1; R¹ = OH, R² = OCH₂Ph
c : n = 1; R¹ = Cl, R² = OCH₂Ph

- 14a** : n = 3; R¹ = R² = OH
b : n = 3; R¹ = R² = Cl
c : n = 3; R¹ = R² = OTos

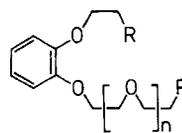


15



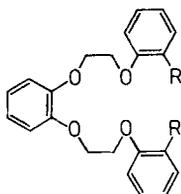
- 16a** : n = 0; R = OCH₃
b : R = OH

- 17a** : n = 1; R = OCH₃
b : R = OH



- 18a** : n = 0; R = OCH₂Ph
b : R = OH
c : R = OTos

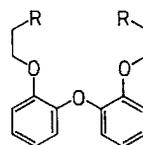
- 19a** : n = 1; R = OCH₂Ph
b : R = OH
c : R = OTos



- 20a** : R = OCH₂Ph
b : R = OH



- 21a** : R = OTHP
b : R = OH



- 22a** : R = OCH₂Ph
b : R = OH
c : R = OTos

Dibenzokronenether 3 wurde bereits 1967 von Pedersen^{1a)} aus **15** und Triethylenglycoldichlorid (**13b**) mit 25% Ausbeute erhalten. Durch Anwendung von VP-Bedingungen und Einsatz von Triethylenglycolditosylat (**13c**) anstelle von **13b** als Cyclisierungskomponente konnte die Ausbeute im ringbildenden Schritt auf 31% erhöht werden. Über eine verbesserte Synthese des Ausgangsphenols **15** wurde schon früher berichtet¹⁹⁾.

Dibenzokronenether 4 wurde durch VP-Cyclisierung des Diphenols **16b** mit Tetraethylenglycolditosylat (**14c**) mit 47% Ausbeute erhalten. Das Diphenol **16b** selbst wurde literaturanalog aus 2-Methoxyphenol (**10c**) und 2-Bromanisol (**10d**) durch Ullmann-Reaktion und nachfolgende Etherspaltung³⁾ hergestellt. Kürzlich ist die Synthese des Liganden **4** über eine ähnliche Sequenz von Reaktionsschritten [Tetraethylenglycoldichlorid (**14b**) als Cyclisierungskomponente] auch von anderer Seite⁴⁾ beschrieben worden (gleiche Ausbeute).

Symmetrische Tribenzol[18]krone-6 5: Zur Darstellung wurden zwei Syntheserouten (Weg A, B) ausprobiert. Der Unterschied besteht dabei in der molekularen Größe der verwendeten Cyclisierungskomponenten. Nach Weg A werden mit **15** und **18c** zwei nahezu gleichgroße Moleküle (10:8 Ringglieder), nach Weg B mit 1,2-Dibromethan (**11a**) und **20b** hingegen größtmäßig sehr unterschiedliche Reaktionskomponenten (16:2 Ringglieder) zur Cyclisierung (VP-Reaktion) gebracht. Die Route A überzeugt durch die höhere Ausbeute (A 36%, B 8%). Dies stimmt mit der Erfahrung überein, wonach Ringschlußreaktionen aus zwei nahezu gleichgroßen Molekülfragmenten gegenüber der Kombination von größtmäßig sehr unterschiedlichen bifunktionellen Reaktionskomponenten den größeren Erfolg versprechen¹⁶⁾. Man führt dies auf ein konformatives Problem zurück. Statistisch gesehen beinhalten vielatomige Reaktionskomponenten eine hohe Anzahl an für Ringbildung ungünstigen Bewegungsfreiheitsgraden. Der im Zusammenhang mit **20b** zu diskutierende „Starre-Gruppen-Effekt“²⁰⁾ (drei versteifende Benzolkerne) hat hier offenbar nur wenig ringfördernde Wirkung. Pedersen^{1a)} hat den Cyclus **5** aus **15** und dem **18c** analogen Dichlorid mit 28% Ausbeute hergestellt.

Die Cyclisierungskomponente **18c** (Weg A) wurde aus Brenzkatechin (**10a**) durch zweifache Alkylierung mit **11b** (**18a**), Hydrogenolyse (**18b**) und nachfolgende Tosylierung synthetisiert. Die zur Route B gehörende Cyclisierungskomponente **20b** wurde auf dem früher beschriebenen Syntheseweg¹⁸⁾ erhalten. Ein Nachteil von Methode B rührt somit auch daher, daß mit partiell geschützten unsymmetrischen Zwischenprodukten gearbeitet wird, während Methode A sich vorwiegend leichter zugänglicher symmetrisch substituierter Zwischenprodukte bedient.

Der *unsymmetrische Tribenzokronenether 6* hat in der Reihe der neuen Oligobenzol[18]krone-6-Liganden **3–9** das Ringgerüst mit der niedrigsten Symmetrie. Demzufolge ist seine Darstellung am aufwendigsten. Die präparative Schwierigkeit besteht darin, daß – egal wie der Kronenethering retrosynthetisch zerlegt wird – immer eine der Cyclisierungskomponenten unterschiedlich lange Ethylenoxy-Gruppen trägt. Unter Berücksichtigung, daß die Ringbildung aus zwei möglichst gleichgroßen Moleküleiten erfolgen sollte (siehe oben) und daß innerhalb der beiden Cyclisierungskomponenten möglichst gleichartige funktionelle Gruppen angestrebt werden (nur aliphatische

sches OH oder nur phenolisches), stellen das Ditosylat **19c** und das Diphenol **16b** eine günstige Kombination von Cyclisierungskomponenten dar.

Die Schlüsselverbindung **19b** (unsymmetrisches Diol) wurde aus Brenzkatechin (**10a**) durch stufenweises Anbringen der Ethylenoxy-Seitenketten über die Reaktionsfolge **10a** → **10e** → **21a** → **21b** → **19a** → **19b** synthetisiert. Wesentlich ist dabei die Verwendung von zwei unterschiedlichen Hydroxyl-Schutzgruppen (Tetrahydropyranyl für die Brenzkatechin-Einheit und Benzyl für die Ethylenoxy-Kettenteile, vgl. **21a**), die unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (Tetrahydropyranyl-Gruppe durch saure Hydrolyse, **21a** → **21b**; Benzyl-Rest hydrogenolytisch, **19a** → **19b**) abspaltbar sind¹⁵) und so das Anknüpfen der beiden längenmäßig unterschiedlichen Ethylenoxy-Seitenketten am Brenzkatechin ermöglichen. Diese wurden mittels Diethylenglycol-monobenzyletherchlorid (**12c**) und Ethylenglycol-monobenzylether-tosylat (**11c**) an entsprechender Stelle auf dem Syntheseweg (Phenole **10a** bzw. **21b**) eingeführt. Das Diol **19b** wurde unter Standardbedingungen²¹) zur Cyclisierungskomponente **19c** tosyliert. Der Cyclisierungsschritt (VP-Reaktion von **16b** mit **19c**) verlief mit 25% Ausbeute.

Tribenzokronenether 7: Dieses Ringgerüst fällt auf durch seine Unterteilung in eine Molekülhälfte, in der nur Arylether- und in eine weitere, in der nur Alkylether-Bindungen vorkommen. Insofern sind die Cyclisierungskomponenten schon vorgegeben: das Diphenol **17b** als Lieferant der Tris-phenylenether-Einheit und das Ditosylat **13c** als aliphatische Henkel-Komponente.

Die Schlüsselsubstanz **17b** wurde aus dem zugehörigen Dimethylether **17a** durch BBr_3 -Spaltung²²) in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Hingegen lieferte die Spaltung von **17a** mit Bromwasserstoffsäure/Acetanhydrid nach Literaturangabe²³) nur unbefriedigende Ergebnisse. Zur Synthese von **17a** wurden zwei Wege ausprobiert: Ullmann-Kupplung von *o*-Dibrombenzol (**10b**) mit 2-Methoxyphenol (**10c**) und Ullmann-Kupplung von Brenzkatechin (**10a**) mit *o*-Bromanisol (**10d**), wobei nur die erstgenannte Methode zum Erfolg führte. Dies bestätigt frühere Erfahrungen^{23,24}), wonach Brenzkatechin für Ullmann-Kupplungen ungeeignet ist. Die Cyclisierung von **17b** mit **13c** wurde unter VP-Bedingungen ausgeführt. Der Kronenether **7** ging daraus mit 13% Ausbeute hervor.

Symmetrische Tetrabenzol[18]krone-6 8: In die Synthese dieses Liganden geht das Diphenol **16b** in zweifacher Hinsicht ein: Einerseits fungiert es direkt als Cyclisierungskomponente, zum anderen ist es Ausgangssubstanz, um die zweite Cyclisierungskomponente, das Tosylat **22c**, herzustellen. Letzteres wurde aus **16b** durch Ethylenoxygruppen-Homologisierung (Umsetzung mit Ethylenglycol-monobenzylether-tosylat (**11c**), nachfolgende Hydrogenolyse²⁵), vgl. **22a, b**) mit anschließender Tosylierung erhalten.

Übliche Verdünnungsbedingungen im Base/Lösungsmittelsystem KOH/*n*-Butanol/EtOH/DMF¹⁸) führten bei der Cyclisierung von **16b** mit **22c** nur zu einer unbefriedigenden Kronenetherausbeute ($\approx 6\%$). Außerdem bereitet die Isolierung des stark verunreinigten Produkts unter diesen Versuchsbedingungen Schwierigkeiten.

Eine drastische Ausbeutesteigerung an Kronenether **8** auf 37% (isoliert) wird erreicht, wenn Bedingungen der Cs^+ -Assistenz (Cs_2CO_3 als Base, wasserfreies DMF als

Reaktionsmedium)¹⁴⁾ vorliegen. Dies kann als weiterer Beweis für die Wirksamkeit des sog. „Caesium-Effektes“¹⁷⁾ im Bereich der benzoversteiften Makroheterocyclen gelten.

Tetrabenzokronenether 9 wurde unter „ Cs_2CO_3 -Assistenz“ (siehe vorher) durch Ringschlußreaktion aus dem Diphenol **17b** mit dem Ditosylat **18c** mit bemerkenswerten 59% Ausbeute erhalten (vgl. **7** ohne Cs^+ -Assistenz in nur 15proz. Ausbeute). Ein Vergleich mit Cs^+ -freier Cyclisierung liegt allerdings nicht vor.

2. Kation-selektives Carrierverhalten in einer flüssigen Elektrodenmembran

Kationselektive Flüssig-Membranelektroden sind potentiometrische Meßsysteme, bei denen das detektierende Element aus einer mit flüssigem Ionencarrier (z. B. Kronenether) getränkten Membran besteht^{2c, 7-10)}. Diese ist für den selektiven Austausch der Ionen zwischen Meßlösung und Elektrode verantwortlich. Bei unseren Untersuchungen wurden Membranen verwendet, die sich aus einer Polyvinylchlorid-Matrix (≈ 30 Gew.-%), (*o*-Nitrophenyl)octylether (*o*-NPOE) als fluides Membranmedium (≈ 65 Gew.-%), dem Testliganden (≈ 5 Gew.-%) und wahlweise einem Anteil von 65 mol-% (bezogen auf den Liganden) Kalium-tetrakis(*p*-chlorphenyl)borat (KTPCPB) zusammensetzen. Der Zusatz von KTPCPB soll möglichen Anioneninterferenzen entgegenwirken²⁶⁾. Erfahrungsgemäß werden in Gegenwart des hochlipophilen Borat-Anions auch die Membranselektivitäten günstig beeinflusst²⁷⁾.

Eine Übersicht über das ionenselektive Carrier-Verhalten der neuen Oligobenzokronenether **3–9** im oben genannten Membransystem (KTPCPB-dotiert) gibt Abb. 1 anhand der potentiometrisch ermittelten Selektivitätskoeffizienten $\lg K_{\text{MgM}}^{\text{Pot}}$ (Bezugs-Ion Mg^{2+} , M = Meß-Ion). Als Meß-Ionen dienen Alkali-/Erdalkalimetall-Ionen Li^+ bis Cs^+ bzw. Ca^{2+} bis Ba^{2+} sowie H^+ und NH_4^+ . Die links außen stehende Kolonne in

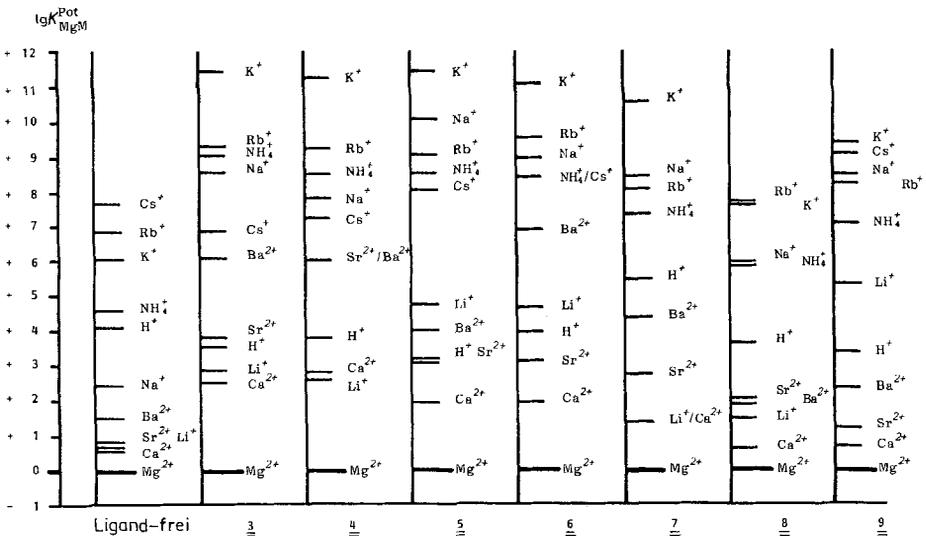


Abb. 1. Potentiometrische Selektivitätsfaktoren ($\lg K_{\text{MgM}}^{\text{Pot}}$) von Flüssig-Elektrodenmembranen (siehe Text) in Abwesenheit von Liganden sowie mit den Liganden **3–9** als ionenselektiven Komponenten

Abb. 1 gibt Aufschluß über die Ionenselektivität der Carrier-freien Membran (Leermembran). Unter diesen Bedingungen werden die Ionen weitgehend nach Lipophilie-Kriterien von der Membran selektiert, d. h. an der Spitze stehen die schweren Alkali-Ionen (Cs^+ , Rb^+ ; entsprechendes gilt für die Erdalkali-Ionen), dann folgen die leichteren (K^+ , Na^+).

Bei den Ligand-dotierten Membranen kommt es bis auf den Fall **8** zu einer mehr oder weniger starken Aufspreizung der Ionenkolonnen (relative Selektivitätserhöhung), und die individuellen Selektivitätsmerkmale der verschiedenen Liganden treten hervor. Zwar zeigen sämtliche Liganden als sechszählige 18gliedrige Kronenetherringe und bedingt durch die hohen Schichtdicken der Liganden die höchste Carrier-Selektivität für K^+ , und die geringste für Mg^{2+} (neben Ca^{2+} und Li^+)⁹⁾, doch ist die Selektivitäts-Reihenfolge der dazwischenliegenden Ionen spezifisch für jeden einzelnen Liganden. Allerdings werden auch unter diesen Bedingungen die zweifach geladenen Erdalkalimetall-Ionen noch prinzipiell von den einfach geladenen Alkali-Ionen (Ausnahme Li^+) unterdrückt. Sie erscheinen daher in der Reihenfolge Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} jeweils im unteren Teil der Ionenskala.

Erwähnenswert ist die K^+/Na^+ -Selektivität der Liganden **3**, **4**, **6** und **7**, die bei **5**, **8** und noch mehr bei **9** verlorengegangen ist. Letztere sind vorwiegend solche Liganden, welche die Benzolkerne in den Kronenetherringen ziemlich regelmäßig verteilt enthalten. Bei den Membranen beruhend auf **5**, **6** und **9** ist die erhöhte Selektivität gegenüber Li^+ -Ionen auffallend. Die **4** enthaltende Membran weist einen relativ hohen Selektivitätskoeffizienten für Sr^{2+} auf. Im übrigen Ionenbereich eröffnen die Liganden (unter den gewählten Membranbedingungen) jedoch keine weiteren Selektivitätsabstufungen, aus denen man eine praxisnahe analytische Anwendung^{2c,7)} ableiten könnte.

In Abwesenheit von KTPCPB in den jeweiligen Membranen wird die K^+ -Selektivität bei allen Ligandbeispielen zugunsten von Cs^+ und Rb^+ , die meist an die Spitze der Ionenskala rücken, zurückgedrängt. Dies könnte eine Bevorzugung zur Bildung von 2:1 (Ligand:Salz)-Sandwich-Komplexen^{6d)} mit den räumlich zu groß bemessenen Ionen bedeuten. Bei **6** steht unter KTPCPB -freien Bedingungen aber bemerkenswerterweise das Ammonium-Ion an der Spitze der Ionen-Skala, und **4** weist seine höchste Carrierselektivität für H^+ auf.

Im allgemeinen fällt es schwer, zwischen den gefundenen Ionenselektivitäten in den Membranen und den einzelnen Strukturmerkmalen der untersuchten Liganden klare Zusammenhänge zu erkennen. Doch scheint eine Anhäufung von Benzolkernen, wie im Fall von **8** und **9**, der sonst ausgeprägten K^+ -Bevorzugung des [18]Krone-6-Gerüsts^{9,10)} entgegenzuwirken. Die auffallend geringe Ionen-Carrierwirkung des Tetrabenzokronenethers **8** (vgl. in Abb. 1 die **8**-dotierte mit der Leermembran) führen wir auf eine ungünstige konformative Anordnung der Ringsauerstoffe zurück (vgl. Lit.⁴⁾). Mit Ausnahme von **8** und **9** laufen die K^+/Na^+ -Selektivitäten der neuen Liganden derjenigen von Dibenzo[18]krone-6 (**2**) ($K_{\text{KNa}}^{\text{Pot}} = 7.7 \cdot 10^{-2}$ bei etwas veränderter Membranzusammensetzung¹⁰⁾ parallel.

Zur Bestimmung der Ionophoreneigenschaften nach anderen Meßmethoden (z. B. Salzüberführung in üblichen Zweiphasensystemen)²⁵⁾ sind die meisten Verbindungen zu schwer löslich.

3. Einschlußverhalten für ungeladene Gastmoleküle

Die Liganden **3**–**9** wurden auf ihr mögliches Einschlußverhalten (vgl. Lit.¹⁴⁾) beim Kristallisieren/Cokristallisieren mit ungeladenen organischen Molekülen niedriger Molmasse (wie Chloroform, Aceton, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Benzol, Pyridin, Dioxan usw.) untersucht. Aus Symmetrieüberlegungen heraus sollten die Cyclen **5** (eventuell trigonal-propellerartige Konformation im Kristall)²⁸⁾ und **8** (mögliche C_2 -Symmetrie im Kristall)²⁹⁾ die besten Voraussetzungen als Einschlußbildner haben. Jedoch konnte bis jetzt nur ein stöchiometrisches kristallines Neutralkmolekül-Addukt von **4** mit Wasser (Stöchiometrie $4 : H_2O = 2 : 1$) isoliert werden, das bei Raumtemperatur stabil ist, sich aber im Vakuum (15 Torr) und bei erhöhter Temperatur (siehe unten) in die Komponenten zerlegt. Das 1H -NMR-Spektrum des in $CDCl_3$ gelösten Neutralkmolekül-Adduktes zeigt ein Signal für die H_2O -Protonen bei 2.01 ppm; im Festkörper-IR-Spektrum (KBr) des Addukts erscheint eine charakteristische breite OH-Bande zentriert bei 3420 cm^{-1} . Die Verbindung weist einen unscharfen Schmelzbereich (Zersetzungsgebiet) auf, der sich von $44 - 60^\circ C$ erstreckt. Mehrstündiges Trocknen im Vakuum bei erhöhter Temperatur (12 h, $40^\circ C/15$ Torr) überführt die vorher klar durchscheinenden Kristalle in den opaken Zustand. Die getrockneten Kristalle schmelzen scharf bei $68 - 69^\circ C$, was der Literaturangabe⁴⁾ entspricht.

Da von einem **4** strukturell sehr ähnlichem cyclischen Dipyridylketon-Oligoether ebenfalls ein H_2O -Addukt gebildet wird, dessen Struktur aufgeklärt ist³⁰⁾, liegt der Eindruck nahe, daß die Kombination einer konformativ verdrillten Diphenylether-Einheit (vgl. Lit.⁴⁾) mit einem aliphatischen Oligoether-Henkel im Ring für die Adduktbildung mit Wassermolekülen vorteilhaft ist. Für das vorliegende Neutralkmolekül-Addukt war eine Röntgenstrukturanalyse wegen ungünstiger Kristallbeschaffenheit bisher nicht möglich. Somit ist die Frage nach der topologischen Wirt/Gast-Zuordnung (Wassermolekül im Innern oder außerhalb des Ligandhohlraumes)^{11,12)} noch offen.

Herrn Prof. *W. Simon*, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, danke ich für die Durchführung der potentiometrischen Messungen und für Diskussionsbeiträge, Frau *G. Dittmann* und Frau *E. Kloppe* für experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Wasserfreies Methanol wurde durch Reaktion mit Magnesium und anschließende Destillation gewonnen, Dichlormethan durch Destillation über P_4O_{10} getrocknet. Zur Trocknung von Dimethylformamid wurde bei 15 Torr über CaH_2 abdestilliert. Pyridin und Benzol wurden über Molekularsieb (3 \AA) getrocknet. Als Hydrierkatalysator wurde Pd/C (10%), Typ E 10 N (Degussa, Hanau), eingesetzt. Chromatographie erfolgte an Aluminiumoxid nach Brockmann, Akt.-St. II-III (Woelm, Eschwege).

Geräte: Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kofler-Heiztischmikroskop (Reichert, Wien). – IR (br = breit): Sp-1100 (Pye-Unicam). – 1H -NMR (in $CDCl_3/TMS_{int.}$; 60 MHz; s = Singulett, m = Multiplett, mc = zentriertes Multiplett, br = breit): EM-360 (Varian). – MS: MS-30 (AEI, Manchester).

Ausgangsverbindungen: 1,2-Dibrombenzol (**10b**), 2-Methoxyphenol (**10c**), 2-Bromanisol (**10d**) und 1,2-Dibromethan (**11a**) wurden von Janssen (Nettetal-2) bezogen.

2-(Tetrahydro-2-pyranoyloxy)phenol (**10e**) wurde nach Literaturvorschrift³¹⁾ aus Brenzkatechin (**10a**) mit 3,4-Dihydro-2H-pyran (Janssen) synthetisiert: Ausb. 55% farblose Flüssigkeit mit Sdp. 112–114 °C/0.5 Torr; $n_D^{20} = 1.5367$ (Lit.³¹⁾ Ausb. 30%, Sdp. 124–126 °C/3 Torr; $n_D^{20} = 1.5369$.

[2-(Benzyloxy)ethyl]-p-toluolsulfonat (**11c**) wurde durch Tosylierung von 2-(Benzyloxy)ethanol (**11b**)^{25,32)} nach Standard-Methode²¹⁾ erhalten: Ausb. 82% farblose Kristalle mit Schmp. 40–41 °C (Methanol/Wasser) [Lit.²⁵⁾ Schmp. 45 °C (Ether)].

1-(Benzyloxy)-5-chlor-3-oxapentan (**12c**): 127.2 g (1.2 mol) Diethylenglycol (**12a**) werden unter einem N₂-Strom portionsweise mit 11.5 g (0.50 mol) Natrium versetzt. Nachdem das Natrium vollständig in Lösung gegangen ist, werden 100 ml wasserfreies Toluol zugegeben, und das Gemisch wird auf Siedetemp. gebracht. Dann wird eine Lösung von 63.3 g (500 mmol) Benzylchlorid in 25 ml Toluol eingetropfelt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 50 ml Aceton zugegeben, es wird gut durchgerührt und vom Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und destilliert. Die bei 0.5 Torr/153–158 °C übergehende Fraktion enthält den rohen Monobenzylether **12b**.

Ein Gemisch aus 39.2 g (200 mmol) rohem **12b**, 18 g (200 mmol) wasserfreiem Pyridin und 100 ml wasserfreiem Benzol wird unter N₂ auf Siedetemp. gebracht und tropfenweise mit 25.0 g (210 mmol) Thionylchlorid versetzt. Anschließend wird 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 10 ml konz. Salzsäure und 50 ml Wasser hinzugefügt, es wird durchgeschüttelt und die organische Phase abgetrennt. Sie wird mit Wasser gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und vom Lösungsmittel befreit. Destillation ergibt ein farbloses Öl mit Sdp. 106–108 °C/0.5 Torr; Ausb. 34.7 g (81%). – IR (Film): 1500, 1460 (Ar), 1115 (C–O), 750, 705 cm⁻¹. – ¹H-NMR: $\delta = 3.49–3.68$ (m, 8H, OCH₂, CH₂Cl), 4.47 (s, 2H, benzyl. H), 7.20 (s, 5 Aryl-H).

C₁₁H₁₅ClO₂ (214.7) Ber. C 61.54 H 7.04

Gef. C 61.22 H 6.78 Molmasse 214 (MS)

(3,6-Dioxa-1,8-octandiyl)-bis(p-toluolsulfonat) (**13c**) und (3,6,9-Trioxa-1,11-undecandiyl)-bis(p-toluolsulfonat) (**14c**) gingen aus Tri- bzw. Tetraethylenglycol (**13a** bzw. **14a**) mit Tosylchlorid/Pyridin hervor³³⁾.

2,2'-[1,2-Ethandiylbis(oxy)]bisphenol (**15**) wurde nach Lit.¹⁹⁾ synthetisiert: farblose Plättchen mit Schmp. 115–116 °C (Lit.¹⁹⁾ 115–116 °C).

2,2'-Oxybisphenol-dimethylether (**16a**) wurde durch Ullmann-Kupplung aus 2-Methoxyphenol (**10c**) und 2-Bromanisol (**10d**) hergestellt^{3,34)}: Ausb. 49%, farblose Kristalle (Ethanol/Wasser) mit Schmp. 77–78 °C (Lit.³⁾ 77–79 °C).

2,2'-Oxybisphenol (**16b**) wurde abweichend von der Literaturvorschrift³⁴⁾ wie folgt erhalten: Eine Mischung aus 50 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure, 25 ml Acetanhydrid und 23.0 g (100 mmol) **16a** wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird in noch warmem Zustand in heißes Wasser gegossen. Beim langsamen Abkühlen kristallisiert das Produkt in farblosen Plättchen aus. Umkristallisieren aus *n*-Heptan ergibt 17.25 g (85%) farblose Nadeln mit Schmp. 121–123 °C (Lit. 121 °C³⁴⁾ bzw. 122–123 °C³⁾).

2,2'-[1,2-Phenylenbis(oxy)]bisphenol-dimethylether (**17a**): Durch Zugabe von 23.0 g (1.0 mol) Natrium in 200 ml wasserfreies Methanol wird unter N₂ eine Lösung von Natriummethanolat hergestellt. Das Methanol wird abdestilliert und der Rückstand mit 124.1 g (1.00 mol) 2-Methoxyphenol (**10c**) und 900 ml wasserfreiem Benzol versetzt. Das Gemisch wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und durch Abdestillieren erneut vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in 900 ml wasserfreiem Pyridin gelöst. Unter Rühren und N₂ werden 117.9 g (0.50 mol) 1,2-Dibrombenzol (**10b**) und 99.0 g (1.0 mol) Kupfer(I)-chlorid hinzugefügt. Es wird 48 h unter Rückfluß erhitzt,

nach Abkühlen in 750 ml 2 N HCl gegossen und extrahiert (3 × 500 ml). Die vereinigten Extrakte werden i. Vak. eingedampft und destilliert: Ausb. 63.2 g (38%), farbloses Öl mit Sdp. 198–201 °C/0.5 Torr, das beim Stehenlassen kristallin erstarrt. Umkristallisation aus *n*-Heptan ergibt farblose Nadeln mit Schmp. 98–99.5 °C [Lit.^{23a}] 102–104 °C (Petrolether, 60–70 °C)]. – IR (KBr): 1600, 1585, 1500 (Ar), 1250, 1210, 1115 (C–O), 1020, 750 cm⁻¹. – Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturangaben^{23a}) überein.

2,2'-[1,2-Phenylenbis(oxy)]bisphenol (17b): Eine Lösung von 8.05 g (25 mmol) **17a** in 30 ml wasserfreiem Dichlormethan wird unter N₂ auf –50 °C abgekühlt. Durch eine Serumkappe werden mit einer Spritze 10 ml (26.5 g, 106 mmol) Bortribromid langsam eingetropfelt. Man rührt noch 3 h bei –50 °C und läßt dann langsam auf Raumtemp. kommen. Überschüssiges Bortribromid wird unter erneutem Kühlen durch Zugabe von Methanol zerstört. Anschließend wird i. Vak. eingengt und zum vollständigen Entfernen des Borsäureesters mehrmals mit Methanol i. Vak. eingedampft. Nach Säulenchromatographie (Al₂O₃, Chloroform/Methanol 2:1) und Umkristallisieren aus *n*-Heptan Ausb. 6.9 g (94%), farblose Nadeln mit Schmp. 92–93 °C [Lit. 92–94 °C (Petrolether, 60–70 °C²³) bzw. 89 °C³⁾]. – IR (KBr): 3410, 3370 (OH), 1605, 1580, 1495 (Ar), 1250, 1230 cm⁻¹ (C–O). – Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturangaben^{23a}) überein.

2,2'-[1,2-Phenylenbis(oxy-2,1-ethandiyoxy)]bisphenol (20b) wurde durch Hydrogenolyse von **20a** erhalten¹⁸⁾: Ausb. 92%, farblose Kristalle mit Schmp. 116–118 °C (*n*-Heptan) (Lit.¹⁸⁾ 116–118 °C).

Synthese der Benzylether 18a, 19a, 21a, 22a (allgemeines Verfahren): Aus der berechneten Menge Natriumhydroxid (in wenig Wasser gelöst) und einer ethanolischen Lösung des entsprechenden Phenols (100 ml für Ansatzgröße 50.0 mmol) wird unter N₂ eine Suspension des zugehörigen Natriumsalzes hergestellt. Nach 30 min Rühren wird zum Sieden erhitzt und je nach Verbindung (siehe unten) die stöchiometrische Menge (50 bzw. 100 mmol) Tosylat **11c** (portionsweise in fester Form) oder Chlorid **12c** (in 25 ml Ethanol gelöst) hinzugefügt. Anschließend wird 5–6 h unter Rückfluß erhitzt, noch heiß vom Niederschlag filtriert und mit Dichlormethan nachgewaschen. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit 2 N NaOH, dann mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet (Na₂SO₄) und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die resultierenden bräunlichen Öle werden durch Säulenchromatographie (Al₂O₃, Eluent Chloroform) gereinigt.

2,2'-[1,2-Phenylenbis(oxy)]bisethanol-dibenzylether (18a): **10a** als Phenol-Komponente, 100 mmol Tosylat **11c**; Ausb. 53%, farbloses Öl. – IR (CHCl₃): 1580 (Ar), 1195, 1090 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR: δ = 3.62–4.27 (m, 8H, OCH₂), 4.53 (s, 4 benzyl. H), 6.75 (s, 4 Aryl-H), 7.18 (mc, 10H, Ph).

C₂₄H₂₆O₄ (378.5) Ber. C 76.17 H 6.92
Gef. C 75.79 H 6.55 Molmasse 378 (MS)

2,2'-[1,2-Phenylenbis(oxy)-2,1-ethandiyoxy]bisethanol-dibenzylether (19a): **21b** als Phenol-Komponente, 50 mmol Tosylat **11c**; Ausb. 87%, farbloses viskoses Öl. – IR (CHCl₃): 1590 (Ar), 1250, 1100 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR: δ = 3.50–4.25 (m, 12H, OCH₂), 4.47, 4.53 (2s, 4 benzyl. H), 6.87 (mc, 4 Aryl-H), 7.24 (mc, 10H, Ph).

C₂₆H₃₀O₅ (422.5) Ber. C 73.91 H 7.16
Gef. C 73.82 H 7.24 Molmasse 422 (MS)

2-[5-(Benzoyloxy)-3-oxapentyloxy]phenol-(tetrahydro-2-pyranylether) (21a): **10e** als Phenol-Komponente, 50 mmol Chlorid **12c**; Ausb. 76%, bräunliches viskoses Öl, aus dem ohne weitere Reinigung das Phenol **21b** freigesetzt wurde (siehe unten).

2,2'-[Oxybis(2,1-phenylenoxy)]bisethanol-dibenzylether (22a): **16b** als Phenol-Komponente, 100 mmol Tosylat **11c**; Ausb. 89%, farbloses viskoses Öl. – IR (CHCl₃): 1590, 1580 (Ar), 1250,

1100 cm^{-1} (C–O). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.51\text{--}4.28$ (m, 8H, OCH_2), 4.45 (s, 4 benzyl. H), 6.70–7.02 (m, 8 Aryl-H), 7.25 (mc, 10H, Ph).

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_5$ (470.6) Ber. C 76.57 H 6.43
Gef. C 76.12 H 6.05 Molmasse 470 (MS)

2-[5-(Benzyloxy)-3-oxapentyloxy]phenol (21b): Die Lösung des bei der Reaktion von **10e** mit **12c** erhaltenen rohen **21a** in 100 ml wasserfreiem Methanol wird mit konz. Salzsäure auf pH 2 gebracht. Anschließend wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wird mit NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und mit Dichlormethan extrahiert (3×100 ml). Die vereinigten Extrakte werden getrocknet (Na_2SO_4), und das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Destillation ergibt ein fast farbloses Öl mit Sdp. $177\text{--}180^\circ\text{C}/0.5$ Torr. Ausb. (bezogen auf zwei Stufen) 37%. – IR (CHCl_3): 3550 (br, OH), 1585 (Ar), 1200, 1090 cm^{-1} (C–O). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.58\text{--}4.30$ (m, 8H, OCH_2), 4.59 (s, 2 benzyl. H), 6.62 (s, 1H, OH), 6.90 (mc, 4 Aryl-H), 7.34 (mc, 5H, Ph).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (288.3) Ber. C 70.81 H 6.99
Gef. C 70.46 H 6.76 Molmasse 288 (MS)

Hydroxyverbindungen 18b, 19b und 22b durch hydrogenolytische Schutzgruppenspaltung (allgemeines Verfahren): 25 mmol des entsprechenden Benzylethers **18a**, **19a** bzw. **22a** werden im unten angegebenen Solvens gelöst (100 ml) und in Gegenwart von 0.5–1.0 g Pd/C (10%) 4 h bei Raumtemp. unter 3 atm H_2 in einer Schüttelapparatur hydriert. Anschließend wird filtriert (mehrmals durch das gleiche Filter), mit dem jeweiligen Solvens nachgewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Verbindungen fallen rein an.

2,2'-[1,2-Phenylenbis(oxy)]bisethanol (18b): In Essigester; Ausb. 87%, farblose Kristalle mit Schmp. $78\text{--}80^\circ\text{C}$ (Lit. $78\text{--}80^\circ\text{C}^{35a}$) bzw. $93\text{--}94^\circ\text{C}^{35b}$). – IR (KBr): 3500, 3400 (OH), 1600, 1510 (Ar), 1270, 1130 cm^{-1} (C–O). – Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit den Literaturangaben³⁵⁾ überein.

2,2'-[1,2-Phenylenbis(oxy)-2,1-ethandiyloxy]bisethanol (19b): In Ethanol; Ausb. 97%, farbloses viskoses Öl. – IR (CHCl_3): 3495 (br, OH), 1585 (Ar), 1245, 1129, 1060, 1040 cm^{-1} (C–O). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.47\text{--}4.26$ (m, 12H, OCH_2), 4.44 (s, br, 2H, OH), 6.96 (mc, 4 Aryl-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (242.3) Ber. C 59.49 H 7.49
Gef. C 59.18 H 7.73 Molmasse 242 (MS)

2,2'-[Oxybis(2,1-phenylenoxy)]bisethanol (22b): In Ethanol/Essigester (1:1); Ausb. 96%, farbloses viskoses Öl. – IR (CHCl_3): 3410 (br, OH), 1590 (Ar), 1260, 1130 cm^{-1} (C–O). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.59\text{--}4.18$ (m, 8H, OCH_2), 4.50 (s, br, 2H, OH), 6.68–7.06 (m, 8 Aryl-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (290.3) Ber. C 66.20 H 6.25
Gef. C 65.87 H 6.03 Molmasse 290 (MS)

Tosylate 18c, 19c und 22c: Auf üblichem Weg²¹⁾ durch Umsetzung der entsprechenden Hydroxyverbindungen **18b**, **19b** bzw. **22b** mit Tosylchlorid in Pyridin.

[1,2-Phenylenbis(oxy)-2,1-ethandiyloxy]-bis(p-toluolsulfonat) (18c): Ausb. 76%, farblose Kristalle mit Schmp. $90\text{--}92^\circ\text{C}$ (Ethanol) (Lit.^{35b)} $95.5\text{--}97^\circ\text{C}$). – IR (KBr): 1605, 1510 (Ar), 1360 (SO_2), 1260, 1230, 1185 cm^{-1} (C–O). – Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit den Literaturangaben^{35b)} überein.

[1,2-Phenylenbis(oxy)-2,1-ethandiyloxy]bis(2,1-ethandiyloxy-p-toluolsulfonat) (19c): Ausb. 81%, farblose Kristalle mit Schmp. $57\text{--}59^\circ\text{C}$ (Ethanol). – IR (CHCl_3): 1590 (Ar), 1350, 1170 (SO_2), 1250, 1180 cm^{-1} (C–O). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.40$ (s, 6H, CH_3), 3.61–4.38 (m, 12H, OCH_2), 6.75–7.92 (m, 12 Aryl-H).

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{S}_2$ (550.6) Ber. C 56.71 H 5.49
Gef. C 56.85 H 5.72 Molmasse 550 (MS)

[Oxybis(2,1-phenylenoxy-2,1-ethandiy)]-bis(*p*-toluolsulfonat) (**22c**): Ausb. 79%, farblose Kristalle mit Schmp. 101–103 °C. – IR (KBr): 1585 (Ar), 1345, 1165 (SO₂), 1100 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR: δ = 2.36 (s, 6H, CH₃), 4.20 (mc, 8H, OCH₂), 6.72–7.85 (m, 16 Aryl-H).

C₃₀H₃₀O₉S₂ (598.7) Ber. C 60.18 H 5.05
Gef. C 60.19 H 5.03 Molmasse 598 (MS)

Allgemeines Verfahren zur Darstellung von 3–7 (3-Komponenten-Cyclisierung): 10 mmol der entsprechenden Diphenol-Komponente (K I) in 250 ml DMF, 10 mmol des zugehörigen Ditosylats (K II) in 250 ml DMF und 1.12 g (20 mmol) Kaliumhydroxyd in 250 ml Ethanol (Komponente III) werden unter Verdünnungsbedingungen^{16,18} (Zutropfdauer 8–10 h, 12–15 h weiter erhitzen) in 1 l siedendem 1-Butanol umgesetzt (K I und K II siehe unten). Anschließend wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in heißem Chloroform aufgenommen, die Lösung filtriert und getrocknet (MgSO₄). Nach Einengen wird an einer Al₂O₃-Säule chromatographiert (Eluent Chloroform). Weitere Reinigung durch Umkristallisieren.

1,4,7,10,17,20-Hexaoxa[10.4](1,2)benzenophan (**3**): **15** (K I), **13c** (K II); Ausb. 31%, farblose Plättchen mit Schmp. 115–117 °C (Ethanol) (Lit.^{1a}) 117–118 °C). – IR (KBr): 1600, 1510 (Ar), 1260, 1130 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR: δ = 3.36–4.25 (m, 12H, OCH₂), 4.35 (s, 4H, OCH₂), 6.80 (s, 8 Aryl-H).

C₂₀H₂₄O₆ (360.4) Ber. C 66.65 H 6.71
Gef. C 66.72 H 6.65 Molmasse 360 (MS)

1,4,7,10,13,20-Hexaoxa[13.1](1,2)benzenophan (**4**): **16b** (K I), **14c** (K II); Ausb. 47%, farblose Kristalle mit Schmp. 68–69 °C (*n*-Heptan; Schmp. nach 12 h Trocknen bei 40 °C/15 Torr; wasserfreie Kristalle) (Lit.⁴) Schmp. 68–69 °C). – IR (KBr): 1600, 1575, 1495 (Ar), 1250, 1225, 1200, 1100 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR: δ = 3.55–4.33 (m, 16H, OCH₂), 6.75–7.10 (m, 8 Aryl-H).

C₂₀H₂₄O₆ (360.4) Ber. C 66.65 H 6.71
Gef. C 67.02 H 6.84 Molmasse 360 (MS)

4 · 1/2 H₂O (Halbhydrat): Schmelzbereich 44–60 °C (*n*-Heptan). – IR (KBr): 3430 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR: δ = 2.01 (s, 1H, H₂O).

C₂₀H₂₄O₆ · 1/2 H₂O (369.4) Ber. C 65.03 H 6.82 Gef. C 65.04 H 6.81

1,4,11,14,21,24-Hexaoxa[4.4.4](1,2)benzenophan (**5**): **15** (K I), **18c** (K II); Ausb. 36%, farblose Kristalle mit Schmp. 196–198 °C (Essigester) (Lit.^{1a}) 190–192 °C). – IR (KBr): 1585, 1485 (Ar), 1245, 1210, 1120 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR: δ = 4.30 (s, 12H, OCH₂), 6.93 (s, 12 Aryl-H).

C₂₄H₂₄O₆ (408.4) Ber. C 70.58 H 5.92
Gef. C 70.19 H 6.03 Molmasse 408 (MS)

1,4,7,14,17,24-Hexaoxa[7.4.1](1,2)benzenophan (**6**): **16b** (K I), **19c** (K II); Ausb. 25%, farblose Nadeln mit Schmp. 130–132 °C (Ethanol). – IR (KBr): 1600, 1515, 1505, 1495 (Ar), 1260, 1135 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR: δ = 3.68–4.53 (m, 12H, OCH₂), 6.85, 6.95 (2s, 12 Aryl-H).

C₂₄H₂₄O₆ (408.4) Ber. C 70.85 H 5.92
Gef. C 70.31 H 5.88 Molmasse 408 (MS)

1,4,7,10,17,24-Hexaoxa[10.1.1](1,2)benzenophan (**7**): **17b** (K I), **13c** (K II); Ausb. 13%, farblose Kristalle mit Schmp. 102–103 °C (*n*-Heptan). – IR (KBr): 1605, 1590, 1500 (Ar), 1270, 1255, 1120 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR: δ = 3.60–4.28 (m, 12H, OCH₂), 6.73–7.15 (m, 12 Aryl-H).

C₂₄H₂₄O₆ (408.4) Ber. C 70.58 H 5.92
Gef. C 70.66 H 5.91 Molmasse 408 (MS)

*Allgemeines Darstellungsverfahren für 8 und 9 (Cyclisierung unter Caesium-Assistenz)*¹⁴: Zu einer kräftig gerührten und auf ca. 65–70 °C erhitzten Suspension von 3.26 g (10.0 mmol) feinge-

pulvertem Caesiumcarbonat in 1 l wasserfreiem DMF werden unter N₂ innerhalb von 10 h getrennt und simultan Lösungen von 10 mmol der entsprechenden Diphenol-Komponente (K I) in 250 ml DMF und von 10.0 mmol des zugehörigen Ditosylats (K II) in 250 ml DMF getropft (K I und K II siehe unten). Es wird noch 5 h bei der gleichen Temp. gerührt, dann i. Vak. eingeengt. Zur Entfernung von DMF-Spuren wird i. Vak. zunächst mehrmals mit Wasser, dann mit Ethanol abgedampft. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung über MgSO₄ getrocknet und chromatographiert (Al₂O₃, Eluent Chloroform). Weitere Reinigung durch Umkristallisation.

1,4,11,18,21,28-Hexaoxa[4.1.4.1](1,2)benzenophan (8): **16b** (K I), **22c** (K II); Ausb. 37%, farblose Kristalle mit Schmp. 275–276 °C (*n*-Heptan) (Lit.⁴⁾ 257–259 °C). – IR (KBr): 1600, 1500 (Ar), 1255, 1115 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR: δ = 4.30 (s, 8H, OCH₂), 7.04 (mc, 16 Aryl-H).

C₂₈H₂₄O₆ (456.5) Ber. C 73.67 H 5.30

Gef. C 73.50 H 5.52 Molmasse 456 (MS)

1,4,11,14,21,28-Hexaoxa[4.4.1.1](1,2)benzenophan (9): **17b** (K I), **18c** (K II); Ausb. 59%, farblose Nadeln mit Schmp. 142–143 °C (Essigester). – IR (KBr): 1595, 1500 (Ar), 1245, 1220, 1125, 1115 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR: δ = 4.30 (s, 8H, OCH₂), 6.76–7.02 (m, 16 Aryl-H).

C₂₈H₂₄O₆ (456.5) Ber. C 73.67 H 5.30

Gef. C 73.57 H 5.22 Molmasse 456 (MS)

Potentiometrische Messungen an Membranen

Es wurde mit der Meßkette Hg; Hg₂Cl₂, KCl (gesättigt)/ 3 M KCl/Meßgut//Membran//0.1 M NaCl, AgCl; Ag bei 20 °C gearbeitet. Die Selektivitätsfaktoren K_{MgM}^{Pot} wurden mittels der Methode der getrennten Lösungen bestimmt³⁶⁾. Dabei wurden jeweils 0.1 M Metallchloridlösungen verwendet. Bei den Potentialmessungen wurde die Änderung des Flüssigkeitspotentials zwischen Brückenelektrolyt und Meßgut nach *Henderson*³⁷⁾ berücksichtigt. Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten erfolgte nach *Debye-Hückel*^{37,38)}. Angaben zur Herstellung der Membranen (Membranzusammensetzung siehe Text) und zur Meßtechnik in Lit.³⁹⁾. Als Weichmacher wurden Produkte der Fa. Fluka eingesetzt.

1) 1a) *C. J. Pedersen*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2495, 7017 (1967). – 1b) Zur Entdeckungsgeschichte der Kronenether: *C. J. Pedersen* in *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds*, *R. M. Izatt* und *J. J. Christensen* (Hrsg.), S. 1, Academic Press, New York 1978.

2) Vgl.: 2a) *E. Weber* und *F. Vögtle*, *Top. Curr. Chem.* **98**, 1 (1981). – 2b) *G. W. Gokel* und *S. H. Korzeniowski*, *Macrocyclic Polyether Syntheses*, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg 1982. – 2c) *E. Weber*, *Kontakte* (Merck) **1984**, (1), 26, und vorhergehende Beiträge dieser Reihe.

3) *D. E. Kime* und *J. K. Norymberski*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 1048.

4) *K. Torizuka* und *T. Sato*, *Org. Magn. Reson.* **12**, 190 (1979).

5) *M. Hiraoka*, *Crown Compounds*, Elsevier, Amsterdam 1982.

6) 6a) *J. M. Lehn*, *Struct. Bonding* (Berlin) **16**, 1 (1973). – 6b) *D. J. Cram* in *Applications of Biochemical Systems in Organic Chemistry, Part II*, *J. B. Jones*, *C. J. Sih* und *D. Perlman* (Hrsg.), *Techniques of Chemistry, Vol. X*, S. 815, Wiley, New York 1976. – 6c) *F. deJong* und *D. N. Reinhoudt*, *Adv. Phys. Org. Chem.* **17**, 279 (1980). – 6d) *F. Vögtle* und *E. Weber* in *The Chemistry of Functional Groups, Suppl. E., Part 1*, *S. Patai* (Hrsg.), S. 59, Wiley, New York 1980.

7) 7a) *W. E. Morf* und *W. Simon* in *Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry*, *H. Freiser* (Hrsg.), Vol. 1, S. 211, Plenum Publ. Corp., New York 1978. – 7b) *J. Koryta*, *Ion-Selective Electrodes*, Wiley, Chichester-New York 1980. – 7c) *W. Simon*, *D. Ammann*, *W. Bussmann* und *P. C. Meier* in *IUPAC Frontiers of Chemistry*, *K. J. Leidler* (Hrsg.), S. 217, Pergamon Press, Oxford 1982.

8) *R. Bissig*, *U. Oesch*, *E. Pretsch*, *W. E. Morf* und *W. Simon*, *Helv. Chim. Acta* **61**, 1531 (1978).

- 9) *W. E. Morf, D. Ammann, R. Bissig, E. Pretsch und W. Simon* in Progress in Macrocyclic Chemistry, *R. M. Izatt und J. J. Christensen* (Hrsg.), Vol. 1, S. 1, Wiley, New York 1979.
- 10) *J. Petránek und O. Ryba*, Anal. Chim. Acta **72**, 375 (1974).
- 11) Einteilung und Benennung von Wirt/Gast-Verbindungen: *E. Weber und H.-P. Josel*, J. Incl. Phenom. **1**, 79 (1983).
- 12) ^{12a)} *D. J. Cram*, Science **219**, 1177 (1983). – ^{12b)} *J. L. Atwood, J. E. D. Davies und D. D. MacNicol*, Inclusion Compounds, Vol. I-III, Academic Press, London 1984.
- 13) ^{13a)} *F. Vögtle, W. M. Müller und W. H. Watson*, Top. Curr. Chem. **125**, 131 (1984). – ^{13b)} *A. van Zon, F. deJong, D. N. Reinhoudt, G. J. Torny und Y. Onwezen*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **100**, 453 (1981). – ^{13c)} *A. Elbasyouny, H. J. Brüggel, K. von Deuten, M. Dickel, A. Knöchel, K. U. Koch, J. Kopf, D. Melzer und G. Rudolph*, J. Am. Chem. Soc. **105** 16568 (1983).
- 14) ^{14a)} *E. Weber, F. Vögtle, H.-P. Josel, G. R. Newkome und W. E. Puckett*, Chem. Ber. **116**, 1906 (1983). – ^{14b)} *E. Weber, H.-P. Josel, H. Puff und S. Franken*, J. Org. Chem. **50** (1985), im Druck.
- 15) *T. W. Greene*, Protective Groups in Organic Synthesis, Wiley, New York 1981.
- 16) *F. Vögtle*, Chem.-Ztg. **96**, 396 (1972).
- 17) ^{17a)} *W. H. Kruzinga und R. M. Kellogg*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 5183 (1981), und dort zitierte Literatur. – ^{17b)} Übersicht: *B. Klieser, L. Rossa und F. Vögtle*, Kontakte (Merck) **1984**, (1), 3.
- 18) Vgl. *E. Weber und F. Vögtle*, Angew. Chem. **92**, 1067 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 1030 (1980).
- 19) *F. Vögtle, W. M. Müller und E. Weber*, Chem. Ber. **113**, 1130 (1980).
- 20) *E. L. Eliel*, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, S. 250, Verlag Chemie, Weinheim 1960.
- 21) *F. Muth* in Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. IX, S. 667, Thieme, Stuttgart 1955.
- 22) Vgl. *F. L. Weite, K. N. Raymond, W. L. Smith und T. R. Howard*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1170 (1978).
- 23) ^{23a)} *T. Weiss, P. Schulz und G. Klar*, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 156 (1974). – ^{23b)} Vgl. *F. Ullmann und P. Sponagel*, Liebigs Ann. Chem. **350**, 83 (1906).
- 24) *A. L. Williams, R. E. Kinney und R. E. Brigder*, J. Org. Chem. **32**, 2501 (1967).
- 25) *E. Weber*, Liebigs Ann. Chem. **1983**, 770.
- 26) *W. E. Morf, D. Ammann und W. Simon*, Chimia **28**, 65 (1974).
- 27) ^{27a)} *R. Bissig, E. Pretsch, W. E. Morf und W. Simon*, Helv. Chim. Acta **61**, 1520 (1978). – ^{27b)} *D. Erne, D. Ammann, A. F. Zhukov, F. Brehm, E. Pretsch und W. Simon*, Helv. Chim. Acta **65**, 538 (1982).
- 28) Vgl. ^{28a)} *D. D. MacNicol, J. J. McKendrick und D. R. Wilson*, Chem Soc. Rev. **7**, 65 (1978), dort weitere Literaturhinweise. – ^{28b)} *F. Vögtle, H. Puff, E. Friedrichs und W. M. Müller*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 1398.
- 29) Vgl. ^{29a)} *E. Weber, I. Csöregy, B. Stensland und M. Czugler*, J. Am. Chem. Soc. **106**, 3297 (1984), dort weitere Literaturhinweise. – ^{29b)} *F. H. Herbststein, T. C. W. Mac, G. M. Reisner und H. N. C. Wong*, J. Incl. Phenom. **1**, 301 (1984).
- 30) *G. R. Newkome, H. C. R. Taylor, F. R. Fronczek, T. J. Delord, D. K. Kohli und F. Vögtle*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 7376 (1981).
- 31) *W. E. Parkam und E. L. Anderson*, J. Am. Chem. Soc. **70**, 4187 (1948).
- 32) ^{32a)} *G. M. Bennett*, J. Chem. Soc. **127**, 1277 (1925). – ^{32b)} *A. Halasz*, Bull. Soc. Chim. Fr. **8**, 170 (1941).
- 33) *J. Dale und P. O. Kristiansen*, Acta Chem. Scand. **26**, 1471 (1972).
- 34) *F. Ullmann und A. Stein*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 622 (1906).
- 35) ^{35a)} *D. Landini, F. Montanari und F. Rolla*, Synthesis **1978**, 223. – ^{35b)} *L. C. Hodgkinson und I. O. Sutherland*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1979**, 1908.
- 36) IUPAC-Information Bulletin No. 1, 1978, S. 70.
- 37) *P. C. Meier, D. Ammann, W. E. Morf und W. Simon* in Medical and Biological Applications of Electrochemical Devices, *J. Koryta* (Hrsg.), S. 13, Wiley, Chichester 1980.
- 38) *J. Senkyr, D. Ammann, P. C. Meier, W. E. Morf, E. Pretsch und W. Simon*, Anal. Chem. **51**, 786 (1979).
- 39) *M. Güggi, M. Oehme, E. Pretsch und W. Simon*, Helv. Chim. Acta **59**, 2417 (1976).