

Diphenyldiaza-18-krone-6-bis-pyrazoliden-acetonitril, ein neuer Chromoionophor Synthesen mit Nitrilen, 90.Mitt. [1]

Hans Junek*, Peter Biza und Michael Geringer

Abteilung für Angewandte Organische Chemie, Institut für Organische Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

Syntheses with Nitriles, XC:

Diphenyldiaza-18-crown-6-bis-pyrazolidene-acetonitrile, a new Chromoionophor

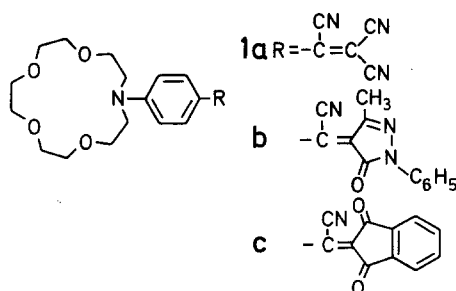
Summary. An improved synthesis of 7,16-diphenyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-cyclooctadecan (**5**) is presented and the reaction with 4-dicyanomethylene-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on to the colorless adduct **6** described. By heating or photolysis **6** can be converted to the deeply colored polymethine **7**. Complex formation constants with potassium ion by ¹H-NMR-measurements have been determined.

Keywords. 7,16-Diphenyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-cyclooctadecan; Dicyanomethylene-pyrazolinone; Chromoionophores by thermolysis or photolysis; Complex formation constants.

Einleitung

Chromoionophore sind Kronenether, welche chromophore Gruppen enthalten und in der analytischen Chemie dadurch an Bedeutung gewinnen, daß sie bei Komplexierung mit Metallionen einen Farbumschlag ergeben [2–4]. Dieser Effekt kann entweder durch Einführung saurer oder basischer Gruppen im Chromophor hervorgerufen werden, oder beim Fehlen solcher Gruppen bei der Komplexierung eine Hypsochromie bzw. Bathochromie bewirken [5]. Als Chromophore werden dabei hauptsächlich Azoverbindungen, bzw. Nitrophenylgruppen verwendet. Auch Styrylfarbstoffe mit heterocyclischer Endgruppe werden genannt [6], insgesamt sind jedoch Polymethine in Chromoionophoren bisher kaum zur Anwendung gelangt. Bei der Reaktion von Tetracyanethylen mit N-Phenylaza-15-krone-5 kommt es zu einer Tricyanvinylierung der *p*-Position des Aromaten in der Krone, der Chromoionophor **1 a** ist dunkelrot gefärbt [7] und ergibt bei Komplexierung mit Alkali- bzw. Magnesiumionen eine hypochrome Verschiebung und ist imstande, Alkali-

* Prof. Dr. E. Ziegler zum 80. Geburtstag gewidmet

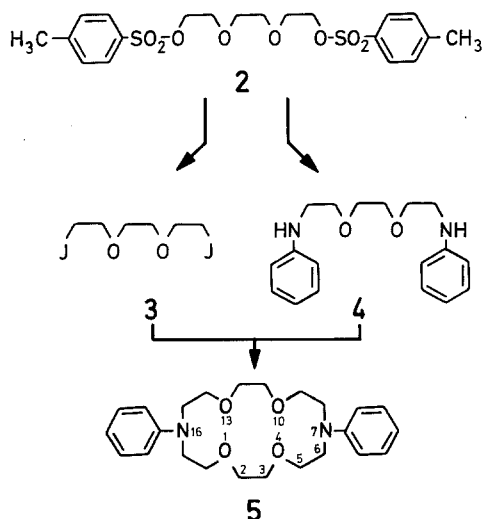


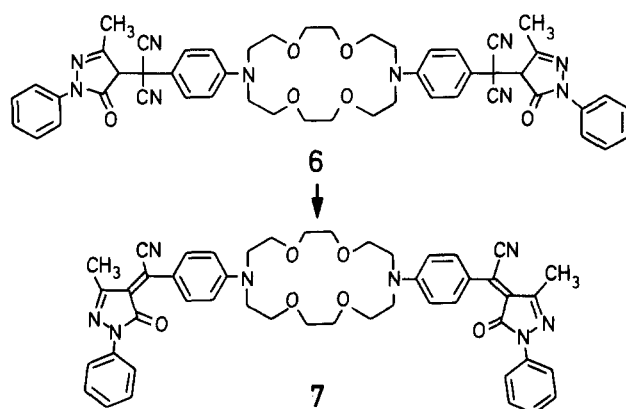
ionen elektrochemisch zu erkennen, indem es zu einer Änderung des Redoxpotentials kommt [8]. Die genannte N-Phenylaza-15-krone-5 wurde von uns auch zu einer Umsetzung mit reaktiven Dicyanmethylenverbindungen verwendet, wobei über farblose Primäraddukte, thermisch oder photochemisch die intensiv violett gefärbten Chromoionophore **1b** und **1c** erhalten wurden [9].

Die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten der Chromoionophore vom Typ **1b** mit Alkaliionen zeigt im Vergleich mit der N-Phenylaza-15-krone-5 sehr niedrige Werte, offenbar ist neben der relativ kleinen Ringdimension eine negative Beeinflussung der Gleichgewichtskonstanten durch die Akzeptorwirkung der konjugierten Polymethinteilstruktur gegeben. Als grösseres Ringsystem wurde daher die N,N'-Diphenyl-diaza-18-krone-6 (**5**) in Betracht gezogen [10, 11].

Ergebnisse und Diskussion

Zur Synthese von **5** wurde nach Sonveaux [11] aus dem Bistosylat des Triethylenglykols **2** Bis-phenylaminoethoxyethan **4** dargestellt und nun im Gegensatz zu [11] dieses nicht mit dem zersetzlichen Triethylenglykolsäuredichlorid, sondern mit dem ebenfalls aus **2** leicht zugänglichen Triethylenglykoldijodid **3** [12] zum Kronenether **5** in 16% Ausbeute umgesetzt. Dieser reagiert nun bereits unter sehr milden Bedingungen (25°C, Eisessig) wie bereits für **1b** beschrieben [9] mit 4-Dicyanmethylen-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on zum farblosen Bisaddukt **6**. Daraus kann thermisch durch Erhitzen in Dimethylformamidlösung oder auf einem





festen Träger, bzw. photochemisch durch Bestrahlen mit einem Quecksilberniederdruckbrenner in Methanol der tiefviolett gefärbte Chromoionophor **7** erhalten werden.

Zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von **5**, **6** bzw. **7** wurde wie schon ausführlich beschrieben [9], kernresonanzspektrometrisch die Messung der chemischen Verschiebung des Kronenethers gegenüber dem komplexierten System verwendet.

Bei Gleichgewichten der freien und komplexierten Form kommt es durch raschen Austausch zu einem Molenbruch-gewichteten Mittelwert der Signallagen zwischen den Extrema der freien und komplexierten Form.

$$\delta^{\text{Mittel}} = (\delta^{\text{frei}} \cdot c^{\text{frei}} + \delta^{\text{Komplex}} \cdot c^{\text{Komplex}}) \cdot (c^{\text{ges}})^{-1}$$

δ^{Mittel} = mittlere Verschiebung von Ion oder Ligand, δ^{frei} = Verschiebung des freien Ions oder des Liganden, δ^{Komplex} = Verschiebung des Ions oder Liganden im Komplex, c^{frei} = Konzentration des freien Ions oder Liganden, c^{Komplex} = Konzentration des Komplexes, c^{ges} = Gesamtkonzentration, $c^{\text{frei}} + c^{\text{Komplex}}$.

Zur Bestimmung der Komplexbildungskonstante werden die beiden Extremwerte der Verschiebung δ^{frei} und δ^{Komplex} gebraucht. Im Gegensatz zu δ^{frei} kann δ^{Komplex} nur bei gut komplexierenden Verbindungen als Gegenwert der Verschiebung beim Überschuß einer Komponente direkt gemessen werden. Normalerweise wird daher sowohl die Gleichgewichtskonstante als auch die Verschiebung des Komplexes als unbekannt betrachtet und beide Werte aus Messungen bei verschiedenen Konzentrationen berechnet. Die Werte für die Gleichgewichtskonstante und für δ^{Komplex} werden iterativ variiert bis das Abweichungsquadrat zwischen gemessener und berechneter Verschiebung minimiert ist [13].

Abbildung 1 zeigt die gemessene und berechnete Verschiebung der Protonensignale an C-2 von **5** in Abhängigkeit der molaren Kaliumkonzentration, bezogen auf die Verschiebung der freien Spezies. Als Komplexbildungskonstante wird 7.1 gefunden. Dasselbe Ergebnis liefert die Messung der Verschiebung der *o*-ständigen Protonen des Phenylrestes in **5** ($K_c = 6.9$, Abb. 2), die Verschiebung erfolgt hier zu tieferem Feld. Die Bestimmung von K_c in **6** und **7** ergibt Werte von knapp unter 2, wie sie auch für den Chromoionophor **1 b** schon gefunden wurden. Diese Werte sind als sehr gering einzustufen [13]. Die Phenylreste an den beiden N-Atomen des Kronenethers **5** beeinflussen offenbar die Verfügbarkeit der lone-pair-Elektronen zur Komplexierung, ein Effekt, der bei **6** und **7** durch die Substitution noch erhöht wird. Die Vergrößerung des Ringsystems der Phenylaza-15-krone-5 zu **5** hat also praktisch keinen Einfluß auf die Erzielung einer günstigeren Komplexeierungseigenschaft.

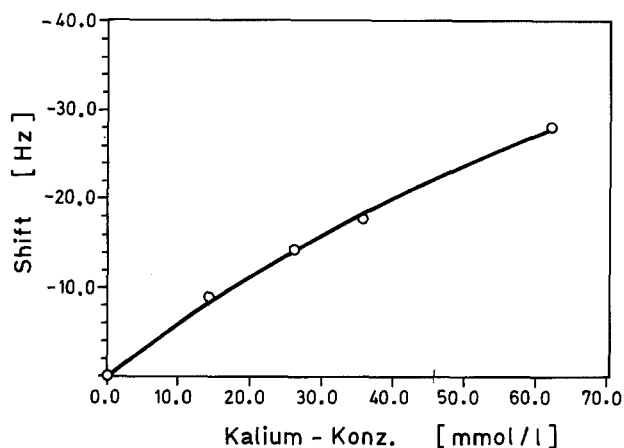


Abb. 1. Gemessene (O) und berechnete (—) [$K_c = 7.1$, $\delta^{\text{Komplex}} = 93$] chemische Verschiebung der Protonen von C-2 in **5** ($c = 5.1$ mmol/l) in Abhängigkeit der molaren Kaliumkonzentration, bezogen auf die Verschiebung der freien Spezies

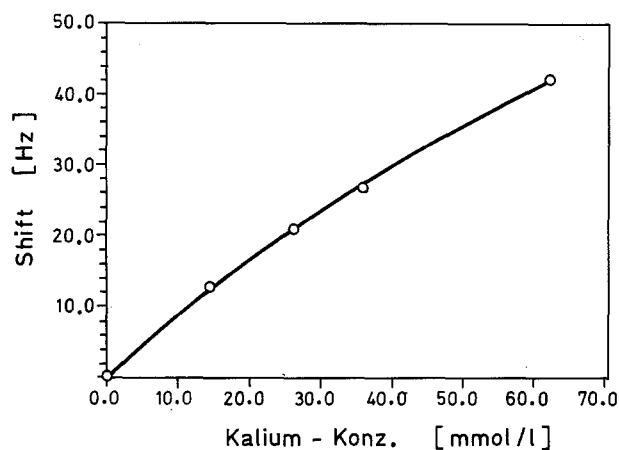


Abb. 2. Gemessene (O) und berechnete (—) [$K_c = 6.9$, $\delta^{\text{Komplex}} = 140$] chemische Verschiebung der *ortho*-Protonen der Phenylreste in **5** ($c = 5.1$ mmol/l) in Abhängigkeit der molaren Kaliumkonzentration, bezogen auf die Verschiebung der freien Spezies

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktsapparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi. IR-Spektren: Perkin Elmer 298. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian 360 A und LX 200 (*TMS* als innerer Standard). UV-VIS-Spektren: Perkin-Elmer Hitachi 200. Zur Messung der chemischen Verschiebung bei der Komplexierung werden die Liganden in Methanol bei 25°C in konstanter Konzentration gelöst und mit unterschiedlichen Mengen der Alkalihodanide versetzt. Als interne Referenz wird das Protonensignal der Methylgruppe von Methanol- d_4 , (99% D) verwendet.

7,16-Diphenyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-cyclooctadecan (**5**)

3.0 g (10 mmol) 1,2-Bis-(2-phenylaminoethoxy)-ethan (**4**), 3.7 g (10 mmol) 1,2-Bis-(2-jodethoxy)-ethan (**3**), 20.0 g Natriumcarbonat (wasserfrei) und 1.0 g Natriumjodid werden in 250 ml abs. Ethanol 260 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand

in Ether aufgenommen und zweimal mit 50 ml Wasser und danach zweimal mit 50 ml 10% iger Natriumthiosulfatlösung gewaschen und getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert der Rückstand nach Aufnehmen in 2 ml Ether und 2 ml Methanol.

Farblose Kristalle, Ausb. 1.1 g (16% d. Th.), Schmp. 94°C, Lit. [11] 90°C. $C_{24}H_{34}N_2O_2$ (414.5): ber. C 69.54, H 8.27, N 6.76, gef. C 69.35, H 8.12, N 6.71. IR (KBr): 3 100–3 300, 2 960–2 860, 1 600, 1 570, 1 505 cm^{-1} . 1H -NMR (CCl_4): 3.5–3.7 (m, 24H, Krone), 6.5 (t, 2H Aromat), 6.7 (d, 4H, Aromat), 7.1 (t, 4H, Aromat) ppm.

[4,4'-(1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diaza-cyclooctadecyl)-7,16-diphenyl]-bis-(4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4-pyrazolyl-malononitril) (6)

0.4 g (0.97 mmol) N,N'-Diphenyl-diaza-18-krone-6 (5) und 0.7 g (3.0 mmol) 4-Dicyanmethylen-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on [14] werden in 5 ml Eisessig 30 min bei 25°C und anschliessend 15 min bei 40°C gerührt, wobei Entfärbung eintritt und ein heller Niederschlag entsteht. Das Produkt wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Durch präparative Dünnschichtchromatographie (Merck Kieselgel 60 F₂₅₄, Laufmittel Toluol-Aceton 1 : 1) kann eine Reinigung und Abtrennung von eventuell ebenfalls gebildetem Monosubstitutionsprodukt erreicht werden.

Farblose Kristalle, Ausb. 0.7 g (83 % d. Th.), Schmp. u. Zers. 163°C. $C_{50}H_{50}N_{10}O_6$ (887.0): ber. C 67.70, H 5.68, N 15.79; gef. C 67.09, H 5.61, N 15.93. IR (KBr): 2 860, 1 610, 1 570, 1 520, 1 500, 1 460 cm^{-1} . 1H -NMR ($DMSO-d_6$): 1.9 (s, CH_3), 3.6–3.7 (m, Krone), 6.8 (d, Aromat), 7.3 (m, Aromat), 7.5 (t, Aromat), 7.7 (d, Aromat) ppm.

[4,4'-(1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diaza-cyclooctadecyl)-7,16-diphenyl]-bis-(4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4-pyrazoliden-acetonitril) (7)

0.3 g (0.34 mmol) 6 werden in 60 ml Methanol 6 h mit einem Quecksilberniederdruckbrenner bestrahlt und der ausgefallene, dunkle Niederschlag abgesaugt.

Violette Kristalle, Schmp. 144°C, Ausb. 0.27 g (96% d. Th.). $C_{48}H_{48}N_8O_6$ (833.0): ber. C 69.21, H 5.81, N 13.45; gef. C 69.55, H 5.77, N 14.56. UV-VIS (Methanol): λ_{max} 537 ($\epsilon = 17 100$).

Literatur

- [1] Dworzak R., Fabian W. M. F., Sterk H., Kratky Ch., Junek H. (1992) Liebigs Ann Chem. 7
- [2] Zollinger H. (1987) Color Chemistry, VCH, Weinheim S. 316 f.; Vögtle F. (1989) Supramolekulare Chemie. Teubner, Stuttgart, S. 82 f
- [3] Weber E. (1984) Kontakte 26
- [4] Löhr H.-G., Vögtle F. (1985) Acc. Chem. Res. 18: 65; Takagi M., Ueno K. (1984) Topics Curr. Chem. 121: 39
- [5] Dix J. P., Vögtle F. (1980) Chem. Ber. 13: 457; (1981) ebenda 114: 638
- [6] Gromov S. P., Fomina M. V., Ushakov E. N., Lednev I. K., Alfimov M. V. (1990) Doklady. Akad. Nauk SSSR 314: 1135; C. A. 114 (1991): 145423
- [7] Biza P. (1990) Dissertation, Karl-Franzens Universität Graz
- [8] Beer P. D., Sikanyaka H. (1990) Polyhedron 9: 1747
- [9] Junek H., Klade M., Biza P., Geringer M., Sterk H. (1990) Liebigs Ann. Chem. 741
- [10] Bradshaw J. S., Krakowiak K. E., Bruening R. L., Tarbet B. J., Savage P. B., Izatt R. M. (1988) J. Org. Chem. 53: 3190
- [11] Sonveaux E. (1983) Tetrahedron 40: 793; (1984) Nouv. J. Chim. 8: 591; (1982) Bull. Soc. Chim. Belg. 91: 91
- [12] Kulstadt S., Malmsten L. A. (1979) Acta Chem. Scand. B 469; (1980) Tetrahedron 36: 521
- [13] Geringer M., Sterk H. (1989) Magn. Reson. Chem. 27: 1148
- [14] Junek H., Klade M., Sterk H., Fabian W. (1988) Monatsh. Chem. 119: 993

Eingegangen 12. September 1991. Angenommen 16. Oktober 1991