

This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

CORONAND-DERIVATE VON 1,6,6a λ^4 -TRITHIA-3,4-DIAZAPENTALENEN

G. Lutze^a; F. Tittelbach^a; H. Graubaum^a; M. Ramm^b

^a Institut für Angewandte Chemie Adlershof e.V., Berlin ^b Institut für Kristallographie der Freien Universität, Berlin Bundesrepublik Deutschland

To cite this Article Lutze, G. , Tittelbach, F. , Graubaum, H. and Ramm, M.(1994) 'CORONAND-DERIVATE VON 1,6,6a λ^4 -TRITHIA-3,4-DIAZAPENTALENEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 91: 1, 81 — 91

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408021935

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408021935>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

CORONAND-DERIVATE VON 1,6,6a λ^4 -TRITHIA-3,4-DIAZAPENTALENEN

G. LUTZE,[†] F. TITTELBACH,[†] H. GRAUBAUM[†] und M. RAMM[‡]

[†]Institut für Angewandte Chemie Adlershof e.V., Rudower Chaussee 5,
12484 Berlin; [‡]Institut für Kristallographie der Freien Universität, Takustr. 6,
14195 Berlin, Bundesrepublik Deutschland

(Received May 17, 1994; in final form June 21, 1994)

Aminolysis of 2,5-bis(aryloxy)-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalenes **1** with coronand-amines yields stepwise 2-substituted and further 2,5-disubstituted derivatives **2–6**, and with diamines bridged compounds **7**. From **7** derivatives **8** and with diamines oligomers **9** and cryptands **10** are available. The X-ray structure analysis of the complex **2b***KSCN is described.

Key words: 1,6,6a λ^4 -Trithia-3,4-diazapentalenes, coronands, cryptands, potassium complexes, X-ray.

EINLEITUNG

1,6,6a λ^4 -Trithia-3,4-diazapentalene gehören wie andere heteroanaloge Trithiapentalene aufgrund des besonderen Bindungscharakters zwischen den Schwefelatomen zu einer Verbindungsklasse mit großem theoretischen und synthetischen Interesse.^{2–4} Zur Darstellung des in 2,5-Stellung substituierten heterocyclischen Systems sind bereits leistungsfähige Methoden aus geeigneten Vorstufen entwickelt worden.⁵ Auch den Austausch insbesondere von Aryloxy-Gruppen mit N-Nucleophilen konnten wir kürzlich beschreiben.^{5–7}

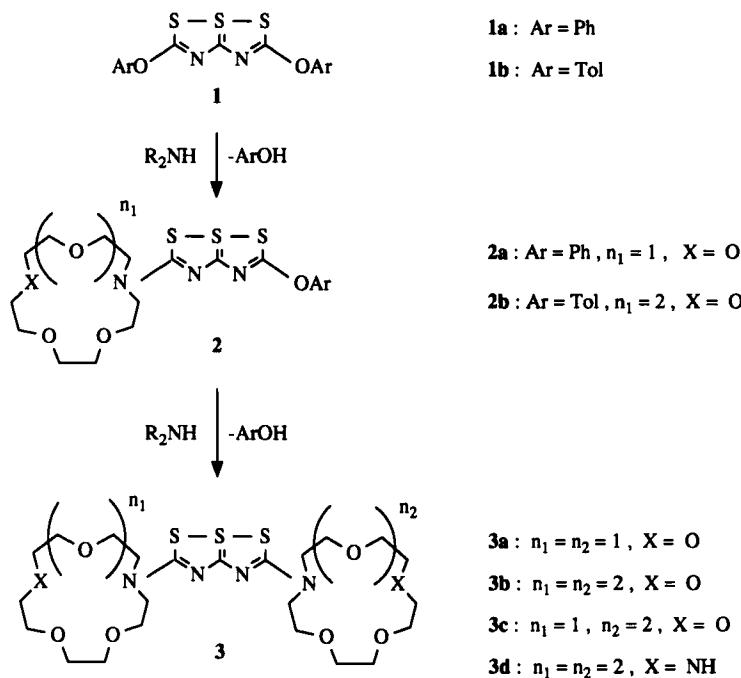
Wir untersuchen Komplexierungseigenschaften bevorzugt macrocyclischer Ligandsysteme. Hierfür sollten die Trithia-diazapentalene durch ihre Heteroatome gut geeignet sein. Komplexe mit Metallionen oder anderen Gastmolekülen unter Beteiligung eines Heteropentalen-Systems an der Koordination wurden bisher noch nicht beschrieben. Die Möglichkeit, durch leichte Reduzierbarkeit des Systems reversibel eine Änderung der Donoreigenschaften und der Geometrie zu bewirken, macht sie für uns zu einer besonders interessanten Substanzklasse.

Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb die Synthese einer Reihe bevorzugt durch Aza-Kronenether substituierter Trithia-diazapentalene, wofür sich die Aminalyse der 2,5-Bis(aryloxy)-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalene **1**, die nach einem von uns entwickelten Verfahren⁶ auf einfache Weise darstellbar sind, anbietet. Letztendlich sollte geprüft werden, ob sich die Methode auch zur Synthese von Oligomeren und Cyclophanen mit Trithia-diazapentalen-Gliedern eignet. Erste Ergebnisse zur Ionenkomplexierung werden im Folgenden bereits mitgeteilt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2,5-Bis(aryloxy)-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalene **1** reagieren mit Aza-Kronenethern wie mit einfachen sekundären Aminen unter Substitution des entsprechenden

Phenols stufenweise zu den Coronand-Derivaten **2** bzw. **3**. Die Zweitsubstitution ist dabei deutlich erschwert und erfordert längere Reaktionszeiten bzw. höhere Temperaturen.



Die Reaktion gelingt auch mit aromatischen Aminen, wodurch mit Aminobenzokronenethern z.B. die Anilino-Derivate **4** und **6** erhalten werden. Der stufenweise Ablauf dieser Reaktionen erlaubt auch die Synthese unsymmetrisch substituierter Derivate, z.B. von **3c** und **5** (Tab. 1).

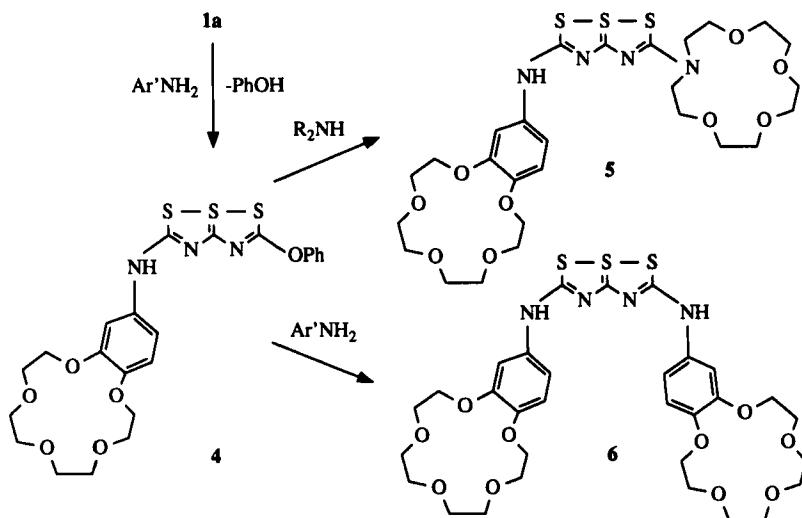


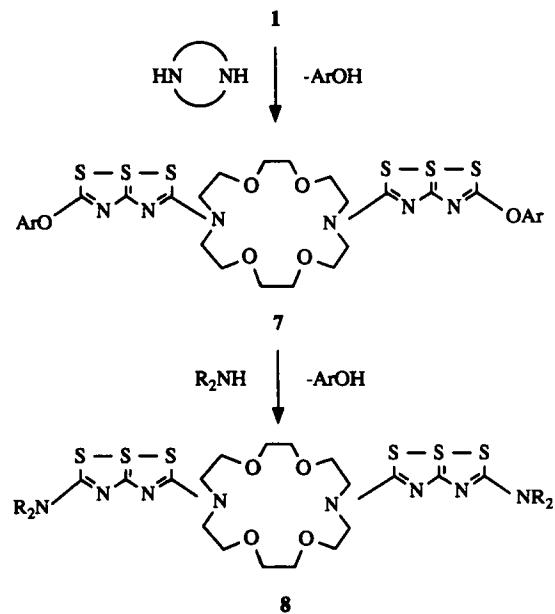
TABLE I
Hergestellte Verbindungen 2-10

Nr.	Fp. [°C]	Ausb. [%]	Summenformel (Mol-Gew. / MS)	Analyse C	ber. / gef. H	N
2a	115-7 (MeOH)	88	C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O ₅ S ₃ (471,6)	48,39 48,17	5,34 5,27	8,91 8,71
2b	81-3 (MeOH/PE)	77	C ₂₂ H ₃₁ N ₃ O ₆ S ₃ (529,6)	49,89 49,67	5,89 5,89	7,93 7,81
2b*KSCN	170-2 (MeOH/PE)	63	C ₂₃ H ₃₁ KN ₄ O ₆ S ₄ (626,9)	44,06 44,05	4,99 4,94	8,94 8,93
2b*NH ₄ SCN	145-8 (EtOAc)	66	C ₂₃ H ₃₅ N ₅ O ₆ S ₄ (605,8)	45,59 45,43	5,83 5,84	11,55 11,63
3a	121-3 (MeOH)	54	C ₂₃ H ₄₀ N ₄ O ₈ S ₃ (596,7)	46,29 46,27	6,75 6,84	9,38 9,32
3b	Öl	85	C ₂₇ H ₄₈ N ₄ O ₁₀ S ₃ (684,9)	47,35 47,45	7,07 7,12	8,18 8,08
3b*KSCN	127-9 (MeOH/PE)	84	C ₂₈ H ₄₈ KN ₅ O ₁₀ S ₄ (782,1)	43,00 42,73	6,19 6,18	8,95 8,83
3c	26-30	87	C ₂₅ H ₄₄ N ₄ O ₉ S ₃ (640,8)	46,86 46,51	6,91 6,93	8,74 8,42
3d	116-8 (MeCN)	72	C ₇ H ₅₀ N ₆ O ₈ S ₃ (682,9/682)	47,49 47,47	7,38 7,80	12,30 11,79
4	186-8 (MeNO ₂)	60	C ₂₃ H ₂₅ N ₃ O ₆ S ₃ (535,6)	51,57 51,39	4,71 4,72	7,84 7,78
5	136-8 (MeOH)	56	C ₂₇ H ₄₀ N ₄ O ₉ S ₃ (660,8)	49,08 48,90	6,10 6,13	8,47 8,18
6	230-2 (DMF/MeOH)	42	C ₃₁ H ₃₄ N ₄ O ₁₀ S ₃ (718,8)	51,79 51,49	4,77 5,59	7,79 7,79
7a	196-8 (Tol)	80	C ₃₀ H ₃₄ N ₆ O ₆ S ₆ (767,0)	46,98 46,94	4,47 4,46	10,95 10,87
7b	272-4 (DMF)	75	C ₃₂ H ₃₈ N ₆ O ₆ S ₆ (795,0)	48,34 48,72	4,82 4,93	10,57 10,75
8a	260-2 (DMF)	80	C ₂₈ H ₄₄ N ₈ O ₄ S ₆ (749,1)	44,89 44,90	5,93 6,15	14,95 14,97
8b	226-8 (DMF)	73	C ₂₆ H ₄₀ N ₈ O ₆ S ₆ (753,1)	41,47 41,47	5,35 5,54	14,89 14,61
8c	97-9 (Ac.)	40	C ₃₈ H ₆₄ N ₈ O ₁₂ S ₆ (1017,4)	44,86 44,92	6,34 6,44	11,02 10,77
8d	118-21 (Ac./PE)	33	C ₄₂ H ₇₂ N ₈ O ₁₄ S ₆ (1105,2)	45,62 45,52	6,57 6,64	10,13 10,05
8e	136-8 (EtOH)	48	C ₄₂ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₂ S ₆ (1103,4)	45,71 45,35	6,76 6,77	12,69 12,42
8f	220-2	48	C ₄₆ H ₆₄ N ₈ O ₁₄ S ₆ (1145,5)	48,23 48,40	5,63 5,75	9,79 9,57
9a	Öl	10	C ₆₀ H ₈₂ N ₁₄ O ₁₄ S ₁₂ (1608,1/1606 ^a)	44,81 45,15	5,14 5,23	12,19 11,60
9b	Öl	4	C ₆₀ H ₈₄ N ₁₄ O ₁₄ S ₁₂ (1610,2/1608 ^a)	44,76 44,84	5,26 5,32	12,18 11,61
10a	305-7,Z. (DMF)	24	C ₂₆ H ₄₂ N ₈ O ₄ S ₆ (723,1/722)	43,19 43,22	5,85 6,01	15,50 15,49
10b	180-1 (MeCN)	22	C ₂₀ H ₅₀ N ₈ O ₈ S ₆ (843,1/842)	42,73 42,64	5,98 5,98	13,29 13,26
10c	172-4 (MeCN)	7	C ₃₂ H ₅₄ N ₈ O ₈ S ₆ (871,2/870)	44,11 44,08	6,24 6,25	12,86 12,59

^{a)} LSIMS

Die meist kristallin erhältlichen farblosen bis schwach gelben Produkte lassen sich insbesondere durch die charakteristischen ^{13}C -NMR-Signale von C2, C3a und C5 des Pentalenystems bestätigen. Die Erwartungswerte der Amino-aryloxy-Derivate liegen bei ca. 182 (C2), 189 (C3a) und 196 (C5) ppm, für Diamino-Derivate im Falle symmetrischer Vertreter bei ca. 182 (C2,5) und 186 (C3a) ppm. Bei unsymmetrisch substituierten Verbindungen lassen sich um 182 ppm bei entsprechender Auflösung zwei Signale finden. Für den Coronand-Teil gelten die bekannten Signallagen für acylierte Vertreter, wobei die Stickstoff benachbarten C-Atome Signale im Bereich 51–55 ppm, die Sauerstoff benachbarten meist überlagerte im Bereich von 67–71 ppm zeigen. Besonders die N-Nachbaratome liefern aufgrund der behinderten Rotation um ca. 1–2 ppm getrennte ^{13}C -Signale (Tab. 2). Die ^1H -Spektren sind für die Charakterisierung weniger geeignet, sie stehen aber in Übereinstimmung mit den aufgezeigten Strukturen (Tab. 3).

Bedingt durch die relative Stabilität der Mono-Substitutionsprodukte gelingt es, beim Umsatz von **1** mit Diaza-Kronenethern im Verhältnis 2:1 zwei Pentalenreste mit einem Coronanden zu den Verbindungen **7** zu verbrücken, wobei Anteile polymerer Nebenprodukte gering bleiben. Äquimolare Umsetzungen lieferten da-



7a: Ar = Ph

7b: Ar = Tol

8a: R₂ = -(CH₂)₅-

8b: R₂ = -CH₂CH₂O-CH₂CH₂-

8c: R₂ = -(CH₂CH₂O)₄-CH₂CH₂-

8d: R₂ = -(CH₂CH₂O)₅-CH₂CH₂-

8e: R₂ = -(CH₂CH₂O)₂-CH₂CH₂-NH(CH₂CH₂O)₂-CH₂CH₂-

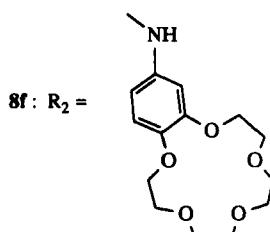


TABLE 2
¹H-NMR-Daten ausgewählter Verbindungen 2–10

Nr.	δ -Werte in ppm			Sonstige
	C2(5)	C3a	C5(2)	
2a ^{a)}	182.2	188.7	196.6	Krone: 54.4, 55.3, 67.0, 69.0, 70.4-71.4 Ph: 122.0, 126.5, 129.6, 154.0
2b ^{b)}	181.3	187.8	195.5	Krone: 51.7, 53.6, 66.7, 67.6, 69.8-70.0 Tol: 20.5, 121.5, 130.2, 135.7, 151.4
2b ^{b)} *NH ₄ SCN	181.2	187.7	195.4	Krone: 51.6, 53.5, 66.5, 67.5, 69.6-69.9 Tol: 20.4, 121.4, 130.1, 135.7, 151.3, SCN: 129.8
3a ^{a)}	182.9	186.1	182.9	Krone: 52.8, 54.5, 67.5, 69.0, 70.0-71.0
3b ^{a)}	182.8	186.3	182.8	Krone: 51.1, 53.0, 67.9, 69.3, 70.3-70.6
3b ^{b)} *KSCN	181.8	185.0	181.8	Krone: 50.6, 52.5, 67.0, 67.8, 69.6-69.8 SCN: 129.5
3c ^{a)}	182.8	186.2	182.9	Kronen: 51.2, 52.9, 53.0, 54.5, 67.6, 67.8, 69.0, 69.2, 70.0-71.0
3d ^{a)}	182.6	186.4	182.6	Kronen: 49.1, 49.2, 50.7, 52.7, 67.9, 69.3, 69.8-70.2
4 ^{b)}	181.9	187.5	195.0	Krone: 68.5, 68.6, 69.6, 70.4 Ar: 108.9, 113.8, 115.4, 130.9, 147.5, 148.8 Ph: 121.8, 126.3, 129.6, 153.5
5 ^{a)}	182.3	186.0	184.1	Kronen: 55.3, 55.0, 67.2, 68.6-71.3 Ar: 109.7, 114.0, 116.0, 132.1, 147.9, 149.1
7a ^{a)}	182.3	188.8	196.4	Krone: 52.4, 52.5, 53.8, 54.0, 67.4, 67.9, 69.4-70.9 Ph: 121.9, 126.6, 129.6, 154.0
8c ^{a)}	183.0	186.4	183.1	Kronen: 51.2, 53.0, 53.1, 54.6, 67.6, 67.9, 68.2, 69.2, 69.5, 69.8, 70.1-71.2
9a ^{a)}	182.2	188.8	196.4	Kronen: 51.4, 52.4, 53.1, 53.2, 53.9, 54.0
	182.9	186.6	183.1	67.5-68.4, 69.3-70.9; Ph: 122.0, 126.6, 129.6, 154.0
10a ^{a)}	182.2	186.3	182.8	Krone: 51.8, 53.4, 66.6, 69.5-71.1 Brücke: 26.7, 27.6, 40.2, 50.8
10c ^{a)}	182.0	186.2	182.9	Krone: 51.7, 53.5, 68.3-70.7 Brücke: 12.0, 12.9, 48.3, 49.7, 50.9, 52.5, 68.3-70.7

^{a)} CDCl₃, ^{b)} DMSO-d₆

gegen nur komplexe Produktgemische. Erst bei noch größerem Aminüberschluß gelingt die Synthese der Verbindung **3d** mit zwei sekundären Aminogruppen. Durch Austausch der verbleibenden Aryloxy-Reste in der bereits beschriebenen Weise lassen sich aus **7** die Verbindungen **8** erhalten.

Bei der nochmaligen Umsetzung von **7a** mit Diaza-18-krone-6 oder mit offenkettigen Polyetherdiaminen konnten von den zahlreichen Produkten zweimal verbrückte Verbindungen isoliert werden, für die wir die oligomere Struktur **9** bestätigen konnten. Die erste Phenoxy-Substitution führt hier erwartungsgemäß nicht mehr zur Abschwächung der Reaktivität an der entfernten verbliebenen Phenoxy-Gruppe, weshalb die Ausbeuten an **9** aufgrund der nun verstärkten Bildung polymerer Nebenprodukte gering bleiben. Beim Molverhältnis 1:1 konnten unter Ausnutzung des Verdünnungsprinzips neben den Verbindungen **9** und Polymeren die gewünschten makrocyclischen Cryptand-Systeme **10** mit zwei Pentalen-Gliedern erhalten werden. Bei Überschuß von Diaza-18-krone-6 ließ sich auch aus **7a** eine Verbindung **8e** mit sekundären Aminogruppen erhalten.

TABLE 3
¹³C-NMR-Daten ausgewählter Verbindungen 2–10

Nr.	δ -Werte in ppm
2a ^{a)}	Krone: 3.5–3.6(m,12H), 3.7–3.8(m,6H), 4.0(t,2H); Ph: 7.0–7.4(m,5H)
2b ^{b)}	Krone: 3.4–3.5(m,16H), 3.5–3.7(m,4H), 3.8(t,2H), 4.0(t,2H) Tol: 2.3(s,3H), 7.0/7.2(AA'BB',4H)
2b*KSCN ^{b)}	Krone: 3.4–3.5(m,16H), 3.5–3.7(m,4H), 3.8(t,2H), 4.0(t,2H) Tol: 2.3(s,3H), 7.0/7.2(AA'BB',4H)
2b*NH ₄ SCN ^{b)}	Krone: 3.4–3.5(m,16H), 3.5–3.7(m,4H), 3.8(t,2H), 4.0(t,2H) Tol: 2.3(s,3H), 7.0/7.2(AA'BB',4H); NH ₄ ⁺ : 7.0(s,4H)
3b*KSCN ^{b)}	Krone: 3.4–3.5(m,32H), 3.5–3.7(m,8H), 3.8(t,4H), 4.0(t,4H)
3d ^{a)}	Kronen: 2.5(s,2H,NH), 2.7(t,8H), 3.5–3.6(m,24H), 3.6–3.8(m,8H), 3.9(t,4H), 4.1(t,4H)
4 ^{b)}	Krone: 3.5–3.6(m,8H), 3.7–3.8(m,4H), 3.9–4.0(m,4H); Ar: 6.8–7.4(m,8H); NH: 12.0(s,1H)
6 ^{b)}	Kronen: 3.5–3.6(m,16H), 3.7–3.8(m,8H), 3.9–4.0(m,8H); Ar: 6.8–7.2(m,6H); NH: 10.9(s,1H), 11.5(s,1H)
7b ^{a)}	Krone: 3.5–3.6(m,8H), 3.6–3.8(m,8H), 3.9(t,4H), 4.1(t,4H); Tol: 2.3(s,6H), 7.1/7.2(AA'BB',8H)
8g ^{a)}	Krone: 3.5–3.6(m,8H), 4.1(t,4H); Krone + Pip.: 3.7–3.8(m,12H), 3.9–4.0(m,8H); Pip.: 1.5–1.6(m,4H), 1.6–1.7(m,8H)
8e ^{a)}	Kronen: 2.1(s,2H,NH), 2.7(t,8H), 3.5–3.6(m,32H), 3.6–3.8(m,16), 3.9(m,8H), 4.1(m,8H)
9a ^{a)}	Kronen: 3.5–3.6(m,24H), 3.7–3.8(m,24H), 3.9–4.0(m,12H), 4.1–4.2(m,12H); Ph: 7.1–7.4(m,10H)
10a	Krone + CH ₂ : 3.3–4.1(m,28H); CH ₂ : 1.4(m,4H), 1.6(m,4H); Me: 3.2(s,6H)

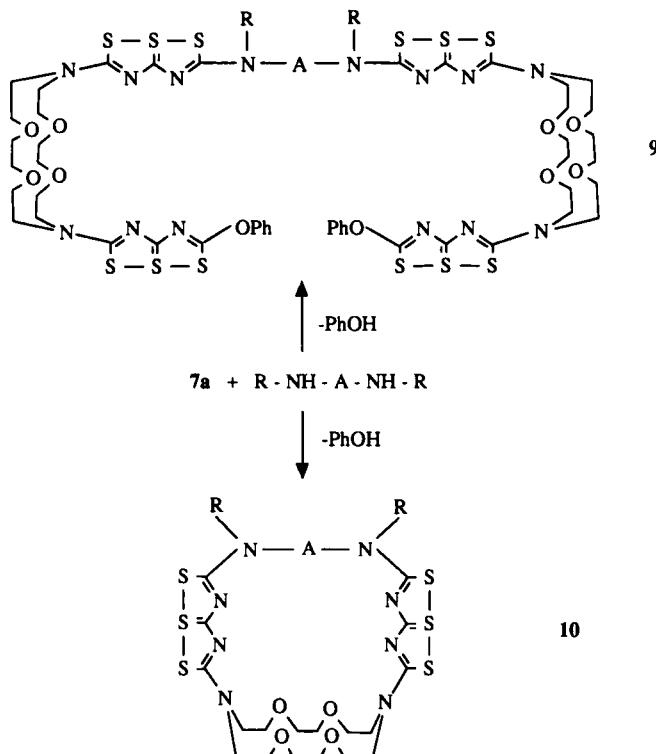
^{a)} CDCl₃, ^{b)} DMSO-d₆

Der Erhalt der Trithia-diazapentalen-Struktur ergibt sich zweifelsfrei aus den ¹³C-NMR-Signalen, die, wie oben beschrieben, in den Erwartungsbereichen liegen. Aufgrund der hohen Symmetrie werden für die Verbindungen **7** und **8** mit zwei Pentalen-Gruppen nur drei, für **9** mit vier Pentalen-Gruppen sechs charakteristische Signale gefunden. Für **9** und **10** konnten die Molmassen massenspektrometrisch bestätigt werden. Die Integrationswerte für die verschiedenen Protonengruppen im ¹H-NMR stehen im berechneten Verhältnis zueinander.

Wie alle Kronenether- bzw. aza-analogen Derivate bilden die synthetisierten Verbindungen leicht stabile Komplexe mit Alkali- oder Ammonium-Ionen. Über die gut kristallisierenden Rhodanid-Komplexe lassen sich z.B. die Verbindungen **2b** und **3b** auch gut reinigen.

Die ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren der Komplexe zeigen keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zum nicht komplexierten Wirtmolekül.

Die Röntgenstrukturanalyse des Komplexes **2b***KSCN zeigt den in Richtung der Sauerstoffatome exzentrischen Einbau des Kalium-Ions in den Coronand-Teil von **2b**, wobei das Kalium-Ion dem O5 (Abb. 1) am nächsten liegt. Eine Beteiligung des Trithia-diazapentalen-Systems an der Komplexierung findet nicht statt. Im Kristall bildet sich eine Schichtstruktur (Abb. 2) ohne Wechselwirkung zwischen KSCN und dem Pentalen-Fragment aus. Die Molekülpackung wird durch elek-



9a : R/R = A = $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$

10a : R = Me , A = $-(\text{CH}_2)_6-$

9b : R = Me , A = $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$

10b : R = Me , A = $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$

10c : R = Et , A = $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$

trostatische Wechselwirkung zwischen den Ionen bestimmt. Jedes Kalium-Ion ist von zwei Rhodanid-Anionen umgeben, deren Abstände für die o.g. Wechselwirkung sprechen.

Das Trithia-diaza-pentalen-Fragment ist eben mit einem Winkel von $0.7(5)^\circ$ zwischen den beiden Pentalen-Ebenen. Der Winkel S1,S2...S3 beträgt $175.23(4)^\circ$. Im Molekül entspricht die S1-S2-Bindungslänge von 2.16 \AA einer Einfachbindung, der Abstand S2...S3 von 2.54 \AA ist dagegen größer. Diese Erscheinungen der Asymmetrie im Pentalen-Teil sind Ergebnis der verschiedenen Substitution in 2,5-Stellung und nicht komplexierungsbedingt.

Der Abstand S2...S3 ist signifikant kleiner als die Summe der van der Waals-Radien. Somit sind Wechselwirkungen zwischen den d-Orbitalen auch dieser S-Atome anzunehmen.⁸ Die fast lineare Anordnung der S-Atome, ihre enge Nachbarschaft und schließlich die fast planare Anordnung zeigen, daß das Ringsystem auch im Falle asymmetrischer Substitution zwar verzerrt ist, aber noch Heteropentalen-Charakter besitzt. Deshalb verwenden wir durchgehend die symmetrische Formelschreibweise mit der entsprechenden Nomenklatur.

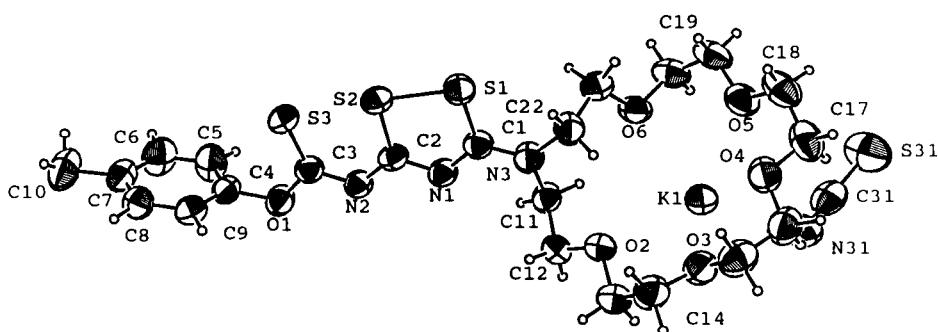


Abb. 1 Molekülstruktur (ORTEP[®]) von **2b***KSCN; ausgewählte Bindungslängen: K1 . . . O2, 2.994(2); K1 . . . O3, 2.828(2); K1 . . . O4, 2.903(2); K1 . . . O5, 2.772(2); K1 . . . O6, 2.871(1); N3-C1, 1.334(2); C1-N1, 1.330(3); N1-C2, 1.338(2); C2-N2, 1.324(3); N2-C3, 1.314(2); C3-O1, 1.348(3); C1-S1, 1.721(2); C2-S2, 1.790(2); C3-S3, 1.674(2); S1-S2, 2.1606(9); S2 . . . S3, 2.5433(9) Å.

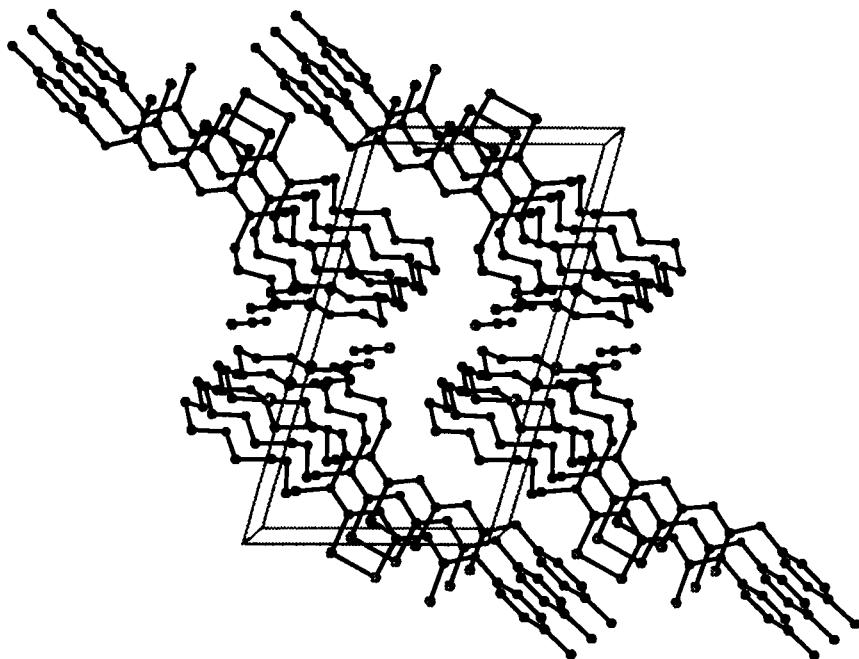


Abb. 2 Molekülpackung (Schakal¹⁰) von **2b***KSCN.

Über weitere Ergebnisse zum Wirt-Gast-Verhalten geeignet funktionalisierter Trithia-diazapentalene werden wir später berichten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Heiztischmikroskop Rapido PHMK 05 - CHN-Analysen: Carlo-Erba-Elementaranalyzer 1106 - ¹H-NMR (interner Standard HMDS): Tesla BS-587 A (80 MHz) - ¹³C-NMR (interner Standard HMDS): Varian Gemini 300 (75 MHz) - MS: Hewlett Packard 5985 B - LSIMS: FISONS Autospec - Röntgenstrukturanalyse: Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer; Graphit-mono-

chromatisierte CuK α -Strahlung - Säulenchromatographie: 40/2 cm, Kieselgel 60, 0.063–0.2 mm (Merck) - Schmelzpunkte, Ausbeuten, analytische Daten vgl. Tab. 1 - ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten vgl. Tab. 2, 3.

5-Phenoxy-2-(1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadec-13-yl)-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen 2a. 173 mg (0.5 mmol) 2,5-Bisphenoxy-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen 1a und 146 mg (0,667 mmol) 1-Aza-15-krone-5 werden in 5 ml Dioxan 30 min zum Sieden erhitzt. Der eingeengte Rückstand ergibt nach Säulenchromatographie (Essigester) 207 mg eines gelben Öls, das beim Verreiben mit Methanol kristallisiert.

2-(1,4,7,10,13-Pentaoxa-16-azacyclooctadec-16-yl)-5-(4-tolyloxy)-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen 2b. 374 mg (1 mmol) 2,5-Bis(4-tolyloxy)-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen 1b und 300 mg (1,14 mmol) 1-Aza-18-krone-6 werden in 10 ml Dioxan 30 min erhitzt. Die säulenchromatographische Reinigung (Chloroform) liefert 410 mg eines gelben Öls, das langsam aus Methanol/Petrolether kristallisiert.

2b*KSCN. 128 mg (0,24 mmol) 2b und 23 mg (0,24 mmol) KSCN werden in einem Gemisch aus 1 ml Essigester und 1 ml Methanol 10 min erhitzt. Die gekühlte Lösung wird mit Petrolether bis zur beginnenden Trübung versetzt, worauf sich langsam 95 mg Kristalle abscheiden.

Kristalldaten und Datensammlung von 2b*KSCN¹¹: ($\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_3$ *KSCN, M = 626,9); Raumgruppe P-1; a = 10.5422(3), b = 16.9828(7), c = 9.5954(5) Å, α = 100.338(4), β = 113.252(3), γ = 73.081(3) $^\circ$; Z = 2; D_v = 1.382 g cm⁻³; Kristallgröße 0.32 × 0.24 × 0.21 mm³; Scan-Modus: ω -2 Θ ; Θ -Bereich: 1.5, 70°; h_{min}, h_{max}: -12, 12; k_{min}, k_{max}: 0; l_{min}, l_{max}: -11, 11; Gesamtanzahl der Reflexe: 5906; symmetrieeunabhängige Reflexe: 4629 [$F_0 > 3\sigma(F_0)$]; μ = 44.8 cm⁻¹; Absorptionskorrektor: Empir. (Psi Scan), T_{min} = 52.42%, T_{max} = 99.72%; Lösung: MULTAN11/82¹²; Verfeinerung: full-matrix; H-Atome: isotrop; Anzahl der verfeinerten Parameter: 468; w = 1/ $\sigma(F)^2$; R(R_w): 0.040(0.062); Restelektronendichte: 0.421 eÅ⁻³; Programmsystem: Enraf-Nonius MolEN¹³;

2b*NH₄SCN. Man verfährt mit 18,2 mg (0,24 mmol) NH₄SCN wie bei 2b*KSCN beschrieben und erhält 95 mg kristallines Produkt.

2,5-Bis(1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadec-13-yl)-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen 3a. 173 (0,5 mmol) 1a und 361 mg (1,648 mmol) 1-Aza-15-krone-5 werden in 5 ml Dioxan 6 h gekocht. Die Säulenchromatographie (Essigester, dann Chloroform/Methanol 9:1) liefert 160 mg eines gelben Öls, das beim Verreiben mit Methanol kristallisiert.

2,5-Bis(1,4,7,10,13-pentaoxa-16-azacyclooctadec-16-yl)-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen 3b. Man verfährt mit 395 mg (1,5 mmol) 1-Aza-18-krone-6 wie für 3a beschrieben. Nach Säulenchromatographie (Chloroform/Methanol 9:1) werden 293 mg eines gelben Öls erhalten.

3b*KSCN. Aus 480 mg (0,7 mmol) 3b und 68 mg (0,7 mmol) KSCN werden wie für 2b*KSCN beschrieben 460 mg Kristalle erhalten.

2-(1,4,7,10,13-Pentaoxa-16-azacyclooctadec-16-yl)-5-(1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadec-13-yl)-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen 3c. 147 mg (0,31 mmol) 2a und 263 mg (1 mmol) 1-Aza-18-krone-6 werden in 10 ml Toluol 22 h gekocht. Die Säulenchromatographie (Chloroform/Methanol 9:1) liefert 174 mg eines gelben Öls, das unter Petrolether an der Luft zerfließliche Kristalle bildet.

2,5-Bis(1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadec-7-yl)-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen 3d. 104 mg (0,3 mmol) 1a und 183 mg (0,7 mmol) 1,10-Diaza-18-krone-6 werden in 5 ml Toluol 10 h gekocht. Die Säulenchromatographie (Chloroform/Methanol/konz. NH₃, 30:6:1) werden zuerst 12 mg 8e, dann 148 mg 3d isoliert.

2-[3,4-(1',4',7',10',13'-Pentaoxatridecamethylen)-anilino]-5-phenoxy-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen 4. 173 mg (0,5 mmol) 1a und 170 mg (0,6 mmol) 4'-Aminobenzo-15-krone-5 werden in 5 ml Dioxan 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand liefert nach dem Umkristallisieren aus Nitromethan 160 mg Kristalle.

2-[3,4-(1',4',7',10',13'-Pentaoxatridecamethylen)-anilino]-5-(1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadec-13-yl)-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen 5. 129 mg (0,241 mmol) 4 und 219 mg (1 mmol) 1-Aza-15-krone-5 werden in 10 ml Toluol 16 h gekocht. Die Säulenchromatographie (Essigester, dann Chloroform/Methanol 9:1) liefert 89 mg eines gelben Öls, das in Methanol langsam Kristalle bildet.

2,5-Bis[3,4-(1',4',7',10',13'-pentaoxatridecamethylen)-anilino]-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen 6. 173 mg (0,5 mmol) **1a** und 283 mg (1 mmol) 4'-Aminobenzo-15-krone-5 werden 8 h in 5 ml Dioxan gekocht. Man kühlst und erhält nach dem Umkristallisieren aus DMF/Methanol 150 mg Produkt.

7,16-Bis(5-phenoxy-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen-2-yl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan 7a. 173 mg (0,5 mmol) **1a** und 65,6 mg (0,25 mmol) 1,10-Diaza-18-krone-6 werden in 5 ml Acetonitril 2 h gekocht, wobei schon aus der siedenden Lösung 153 mg Rohprodukt abgeschieden werden. Eine weitere Reinigung kann durch Umkristallisieren aus Toluol erfolgen.

7,16-Bis(5-(4-tolyloxy)-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen-2-yl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan 7b. 187 mg (0,5 mmol) **1b** und 65,6 mg (0,25 mmol) 1,10-Diaza-18-krone-6 werden in 5 ml Dioxan 4 h gekocht. Nach Kühlung und Umkristallisieren aus DMF werden 150 mg Produkt erhalten.

7,16-Bis(5-piperidino- u. 7,16-Bis(5-morpholino-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen-2-yl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan 8a und 8b. 77 mg (0,1 mmol) **7a** werden in 1 ml Piperidin bzw. Morpholin 5 min zum Sieden erhitzt. Man gießt in Eiswasser, wäscht mit Wasser und Ethanol nach und erhält so 60 mg **8a** bzw. 55 mg **8b**. Eine weitere Reinigung ist durch Umkristallisieren aus DMF möglich.

7,16-Bis[5-(1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadec-13-yl)-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen-2-yl]-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan 8c. 192 mg (0,25 mmol) **7a** und 438 mg (2 mmol) 1-Aza-15-krone-5 werden in 5 ml DMF 15 min unter Rückfluß erhitzt. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und gießt in Eiswasser. Der Rückstand wird mehrmals mit Wasser ausgewaschen, dann säulenchromatographisch (Essigester, dann Chloroform/Methanol 9:1) gereinigt. Die so erhaltenen 102 mg kristallisieren langsam nach Versetzen mit Aceton.

7,16-Bis[5-(1,4,7,10,13-pentaoxa-16-azacyclooctadec-16-yl)-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen-2-yl]-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan 8d. 384 mg (0,5 mmol) **7a** und 1,052 g (4 mmol) 1-Aza-18-krone-6 werden in 10 ml Toluol 10 h gekocht. Nach Säulenchromatographie (Aceton) und Versetzen des Rückstandes mit Aceton/Petrolether werden 180 mg kristallines Produkt erhalten.

7,16-Bis[5-(1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadec-7-yl)-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen-2-yl]-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan 8e. 154 mg (0,2 mmol) **7a** und 131 mg (0,5 mmol) 1,10-Diaza-18-krone-6 werden 6 h in 10 ml Toluol gekocht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgetrennt und der Rückstand in 5 ml Ethanol gelöst. Es scheidet sich langsam 189 mg kristallines **8e** ab.

7,16-Bis[5-[3,4-(1',4',7',10',13'-pentaoxatridecamethylen)-anilino]-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen-2-yl]-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan 8f. 154 mg (0,2 mmol) **7a** und 170 mg (0,6 mmol) 4'-Aminobenzo-15-krone-5 werden 8 h in Toluol gekocht. Das aus der siedenden Lösung abgeschiedene Rohprodukt wird heiß abgesaugt. Nach zweimaligem Ausköchern mit Toluol erhält man 110 mg Produkt.

7,16-Bis[5-[16-(5-phenoxy-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen-2-yl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadec-7-yl]-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen-2-yl]-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan 9a. 384 mg (0,5 mmol) **7a** und 65,6 mg (0,25 mmol) 1,10-Diaza-18-krone-6 werden in 20 ml Toluol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die Säulenchromatographie (Chloroform/Aceton 3:1, dann Chloroform/Aceton 2:1) liefert 80 mg öliges Produkt, das beim Verreiben mit Aceton fest und bei 85°C i. Vak. getrocknet wird.

2,17-Bis[5-[16-(5-phenoxy-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen-2-yl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadec-7-yl]-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen-2-yl]-5,8,11,14-tetraoxa-2,17-diazaoctadecan 9b. 767 mg (1 mmol) **7a** und 132 mg (0,5 mmol) 5,8,11,14-Tetraoxa-2,17-diazaoctadecan werden in 40 ml Toluol 16 h gekocht. Durch Säulenchromatographie (Chloroform/Aceton 6:5) werden 71 mg **9b** als Öl erhalten. Die folgende Fraktion enthält 70 mg **10b**.

3,10-Dimethyl-2,11(2,5-di[1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalena-15,18,23,26-tetraoxa-1,3,10,12-tetraaza-bicyclo[10.8.8]octaeicosaphan 10a. 384 mg (0,5 mmol) **7a** und 72 mg (0,5 mmol) N,N'-Dimethyl-hexamethylendiamin werden in 400 ml Toluol 24 h gekocht. Durch Säulenchromatographie (Toluol/Aceton 10:1) werden 86 mg farblose Kristalle erhalten, die durch Umkristallisation aus DMF weiter gereinigt werden können.

3,18-Dimethyl-2,19(2,5-di[1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalena-6,9,12,15,22,25,30,33-octaoxa-1,3,18,20-tetraazabicyclo[18.8.8]pentatriacontaphan 10b. 767 mg (1 mmol) **7a** und 264 mg (1 mmol) 5,8,11,14-Tetraoxa-2,17-diazaoctadecan werden in 200 ml Chloroform gelöst und 45 d bei Raumtemperatur

stehengelassen. Durch Säulenchromatographie (Chloroform/Aceton 1:1) erhält man 161 mg **10b** als Öl, das gelöst in Acetonitril langsam kristallisiert.

*3,18-Diethyl-2,19(2,5)-di[1,6,6a λ^4]trithia-[3,4]diazapentalena-6,9,12,15,22,25,30,33-octaoxa-1,3,18,20-tetraazabicyclo[18.8.8]pentatriacontaphan **10c**.* 384 mg (0,5 mmol) **7a** und 146 mg (0,5 mmol) 6,9,12,15-Tetraoxa-3,18-diazaeicosan werden in 300 ml Toluol 50 h gekocht. Durch Säulenchromatographie (Chloroform/Aceton 5:1) werden 29 mg **10c** als Öl gewonnen, das gelöst in Acetonitril langsam kristallisiert.

DANK

Wir danken dem "Fonds der Chemischen Industrie" für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

1. Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **2b***KSCN.
2. N. Lozac'h, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **13**, 161 (1971).
3. C. T. Pedersen, *Sulfur Reports*, **1**, 1 (1980).
4. A. R. Katritzky und C. W. Rees, *Compr. Het. Chem.*, (Pergamon Press, Oxford-New York-Toronto-Sydney-Paris-Frankfurt (1984)), Vol. 6, S. 1049.
5. H. Graubaum, G. Lutze und M. Ramm, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **84**, 83 (1993).
6. H. Graubaum, H. Seebott und P. Zalupsky, *Monatsh. Chem.*, **120**, 997 (1989).
7. F. Tittelbach, G. Lutze und H. Graubaum, *Liebigs Ann. Chem.*, (Publ. in Vorbereitung).
8. H. Graubaum, B. Costisella, M. Ramm und D. Schulz, *J. Prakt. Chem.*, **332**, 208 (1990).
9. C. K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-3794, revised, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1971.
10. E. Keller, SCHAKAL 92, A Computer Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Univ. Freiburg, Germany, 1993.
11. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformations zentrum Karlsruhe, Ges. f. wiss.-techn. Informationen mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400752, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
12. P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq and M. M. Woolfson, MULTAN11/82, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, Univs. of York, England, and Louvian, Belgium, 1982.
13. C. K. Fair, MolEN, An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1990.