

KRISTALLINE 1:1-ALKALIMETALLKOMPLEXE NICHTCYCLISCHER NEUTRALLIGANDEN

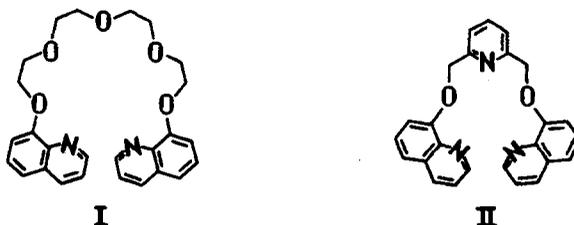
Von Edwin Weber und Fritz Vögtle

Institut für Organische Chemie der Universität, 87 Würzburg,
Am Hubland, W.-Deutschland

(Received in Germany 16 May 1975; received in UK for publication 5 June 1975)

Während Komplexe cyclischer Kronenäther in großer Zahl dargestellt wurden¹⁾, sind analoge kristalline Alkalimetallkomplexe *neutraler offenkettiger Liganden* vom Oligoäthylenglycol-Typ mit stöchiometrischer Zusammensetzung nicht bekannt^{2,3)}. Die Stabilität der Komplexe des 8-Amino- und 8-Hydroxychinolins⁴⁾ regte uns dazu an, analoge, jedoch kein abspaltbares Proton enthaltende Chinolineinheiten in Kronenäthersysteme einzubauen⁵⁾. Dieses starre Strukturelement, dessen Heteroatome in der Ringebene fixiert sind, sollte die für die Kronenäther erwiesene nahezu planare Anordnung von Zentralion und Donoratomen des Liganden noch begünstigen.

Es zeigte sich, daß bei Verknüpfung von 8-Hydroxychinolin mit Oligoäthylenglycol-Ketten sogar in nichtcyclischen Systemen Komplexbildung mit Alkalimetallionen eintritt:



Der aus 8-Hydroxychinolin und 1,11-Dibrom-3,6,9-trioxaundecan einfach zu synthetisierende nichtcyclische 8-Hydroxychinolin-tetraäthylenglycoläther I bringt beispielsweise festes KSCN (ebenso wie KMnO_4 und andere Salze) in Chloroform auffallend leicht in Lösung. Darüber hinaus bildet der als Öl anfallende Ligand überraschenderweise, ebenso wie der Feststoff II, gut kristallisierende, in organischen Solventien häufig leicht lösliche 1:1-Komplexe⁶⁾ mit Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetallsalzen, deren Daten in Tabelle 1 angegeben sind⁷⁾. Es ist besonders interessant, daß auch bei Umsetzungen im Verhältnis Ligand:KSCN von 2:1 und 1:2 grundsätzlich nur der 1:1-Komplex isoliert wird⁸⁾. Auffallend ist ferner, daß I mit KSCN einen stöchiometrisch zusammengesetzten, kristallinen Komplex bildet, während ein analoger NaSCN-Komplex nicht faßbar ist. Dieser Unterschied ist umso bemerkenswerter, als hier nicht wie bei Kronenäthern ein geschlossener Hohlraum vorgegeben ist.

Die Komplexbildung wird durch charakteristische Veränderungen in den IR-, UV- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren augenscheinlich (Abb. 1). Im Protonenresonanz-Spektrum fällt vor allem die starke Verschiebung ($\Delta\delta = 0.52$ ppm) der Pyridinring-Protonen auf, die auf eine Beteiligung des Chinolinstickstoffs bei der Koordination hinweist.

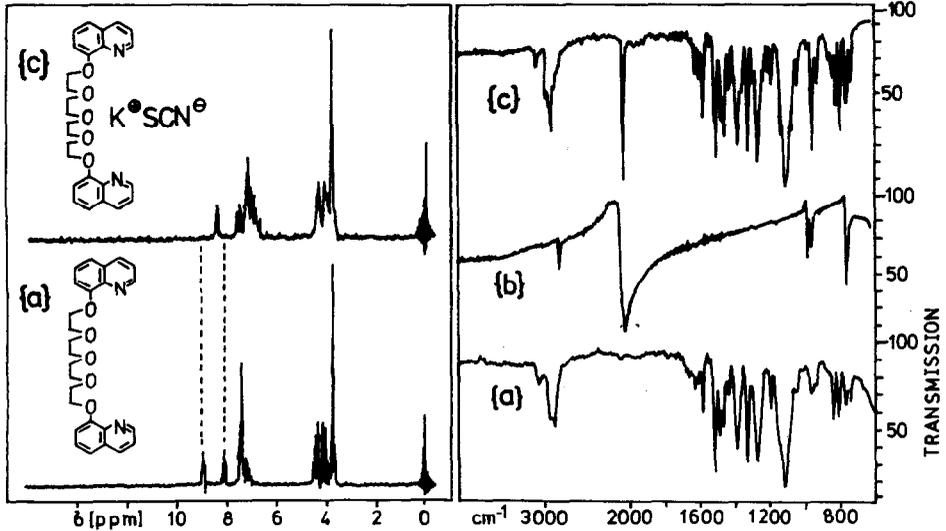
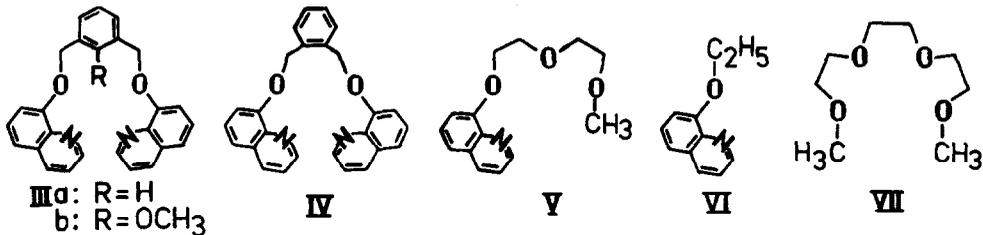


Abbildung 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in CDCl_3 , 60 MHz) und IR-Spektren (KBr) von I {a} und des I-KSCN-Komplexes {c}. Die IR-Absorption von KSCN in diesem Bereich gibt {b} wieder

Daß das Vorhandensein zweier 8-Oxychinolinsysteme mit ihrer günstigen geometrischen Anordnung der Heteroatome eine wichtige Rolle spielt, geht daraus hervor, daß auch IIIa und IV in klarem Gegensatz zu V kristalline 1:1-Komplexe bilden (Tab. 1).



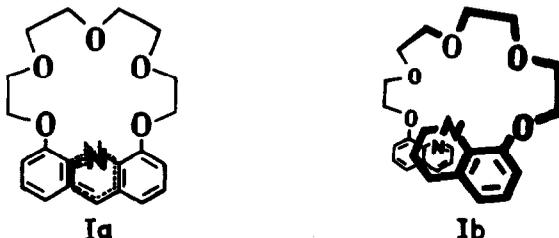
Wenn die räumlichen Verhältnisse ungünstig wie bei IIIb sind oder die Anzahl der Heteroatome sinkt wie bei VI, lassen sich unter vergleichbaren Bedingungen keine Komplexe isolieren. Völliger Verzicht auf die 8-Oxychinolineinheit beim Übergang von IV über V nach VII führt, bei gleicher Anzahl verfügbarer Donorstellen, gleichfalls dazu, daß kristalline Alkalimetallkomplexe nicht faßbar sind.

Tabelle 1. Synthetisierte nichtoyolische Liganden und ihre Komplexe

Ligand	Schmp. [°C] {Schmp. des Pikrats}	% Ausb.	Komplex mit	Schmp. des Komplexes [°C]	% Ausb.	Stöchio- metrie Ligand: Zentral- ion	Farbe des Komple- xes
I	fl. {96-98}	80	KSCN	154-155	85	1:1	gelblich
			NH ₄ SCN	135 (Zers.)	63	1:1	gelblich
			RbJ	158-160	54	1:1	gelblich
			BaJ ₂	260 (Zers.)	59	1:1	gelblich
			AgNO ₃	84-86	(54)	[*]	gelblich
			Pr(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	252-253	39	2:3	gelblich
			Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	220 (Zers.)	88	2:3	hellrosa
			Co(SCN) ₂	95 (Zers.)	(59)	[*]	violett- blau
II	141-143	41	KSCN	197-198	91	1:1	gelblich
			NH ₄ SCN	130-133	94	1:1 (1H ₂ O)	gelblich
			AgNO ₃	150 (Zers.)	96	1:1 (2H ₂ O)	gelblich
			Mg(ClO ₄) ₂	260 (Zers.)	(87)	[*]	gelblich
			ZnJ ₂	190 (Zers.)	(75)	[*]	gelblich
			CdJ ₂	254-256	90	1:1 (1H ₂ O)	gelblich
			Hg(SCN) ₂	181-182	57	1:1	gelblich
			UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	127-130 (Zers.)	70	1:1 (2H ₂ O)	gelb
			Co(SCN) ₂	240 (Zers.)	89	1:1	violett- rosa
III a	fl. {228-230}	36	KSCN	184-186	36	2:3	farblos
			b	fl. {226-227}	33	-	-
IV	122-124	40	KSCN	218-220	73	1:1 (1H ₂ O)	gelblich
V	fl. {131-132}	53	-	-	-	-	-

[*] Hier ist die Stöchiometrie nicht eindeutig gek

Da in Komplexen von I aus sterischen Gründen eine vollkommen planare, dem [18]Krone-6-Gerüst entsprechende Konformation Ia⁹⁾ wegen der gegenseitigen sterischen Hinderung der Chinolinringe nicht möglich ist, trotzdem aber 1:1-Komplexe gebildet werden, stellt sich die interessante Frage, ob der Ligand I in seinen Komplexen spiralgig wie in Ib angeordnet ist^{10,11)} und diese demzufolge chiral sind.



Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchung, Frau L. Betz für interessierte Mitarbeit.

Literaturverzeichnis und Anmerkungen:

- 1) Übersicht: Alkali Metal Complexes with Organic Ligands, *Struct. Bond.*, Bd. 16, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1973; vergl. auch D.G. Parsons, *J.C.S. Perkin I*, 1975, 245.
- 2) Die Komplexbildung einiger Oligoäthylenglycoläther mit Difluorenylbarium konnten U. Takaki und J. Smid durch Titration in THF-Lösung nachweisen: *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2588 (1974). Die Bindung von Bariumtetraphenylboranat an Polyäthylenglycolderivate wurde von R.J. Levins beschrieben: *Analyt. Chem.* 43, 1045 (1971); Carbonylgruppen als Donorzentren im Phenacylkojate: C.D. Hurd, *J. Org. Chemistry* 39, 3144 (1974).
- 3) Übersicht über die Komplexe nichtcyclischer Antibiotika (die häufig Carboxylatgruppen enthalten): a) M.R. Truter, l.c. 1), S. 71; b) W. Simon, W.E. Morf u. P.Ch. Meier, l.c. 1), S. 113; P.B. Chock u. E.O. Titus, *Progress in Inorganic Chemistry* 18, 287 (1973).
- 4) Vergl. a) A.K. Banerjee, A.I. Layton, R.S. Nyholm u. M.R. Truter, *Nature* 217, 1147 (1968); b) *J. Chem. Soc. A.* 1969, 2536.
- 5) Von einigen S- und N-substituierten 8-Mercapto- und 8-Aminochinolininen wurden Schwermetallkomplexe beschrieben: D.St.C. Black u. A.J. Hartshorn, *Coord. Chem. Rev.* 9, 219 (1972).
- 6) Hier bewährte sich besonders die von J. Petránek u. O. Ryba für die Komplexe von [18]Krone-6 ausgearbeitete Methode: *Coll. Czech. Chem. Commun.* 39, 2033 (1974).
- 7) Für alle angeführten Liganden und Komplexe wurden zutreffende Elementaranalysen erhalten.
- 8) Von einigen cyclischen Kronenäthern sind 1:2-, 2:3- und 2:1-Komplexe bekannt: C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 386 (1970); vergl. dazu l.c. 4b).
- 9) Die Synthese der durch das Formelbild Ia nahegelegten cyclischen Kronenäther des 1,8-Dihydroxyacridins ist im Gange.
- 10) Im Einklang hiermit wäre die beobachtete Verschiebung der Pyridinring-Protonen des Komplexes nach höherer Feldstärke (Abb.1).
- 11) Hier ergeben sich interessante Aspekte hinsichtlich der Spiralstruktur von Gramacidin A und des Ionentransports durch Lipidmembranen nach dem Porenmechanismus. Übersicht mit Literaturhinweisen: *Chem. uns. Zeit* 8, 33 (1974).