

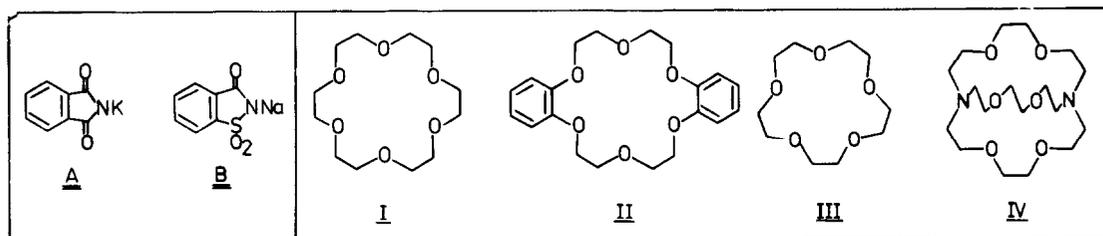
KRONENETHERKOMPLEXE DES KALIUMPHTHALIMIDS UND NATRIUMSACCHARINATS ALS ANIONAKTIVIERTE REAGENTIEN

Von Werner Raßhofer und Fritz Vögtle

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

Wir beschreiben erstmals acht kristalline Komplexe von Kaliumphthalimid und Natriumsaccharinat mit cyclischen Kronenethern und Cryptanden, den Nachweis der Anionaktivierung in diesen Komplexen und nucleophile Substitutionen mit diesen aktivierten Anionen am aromatischen Kern.

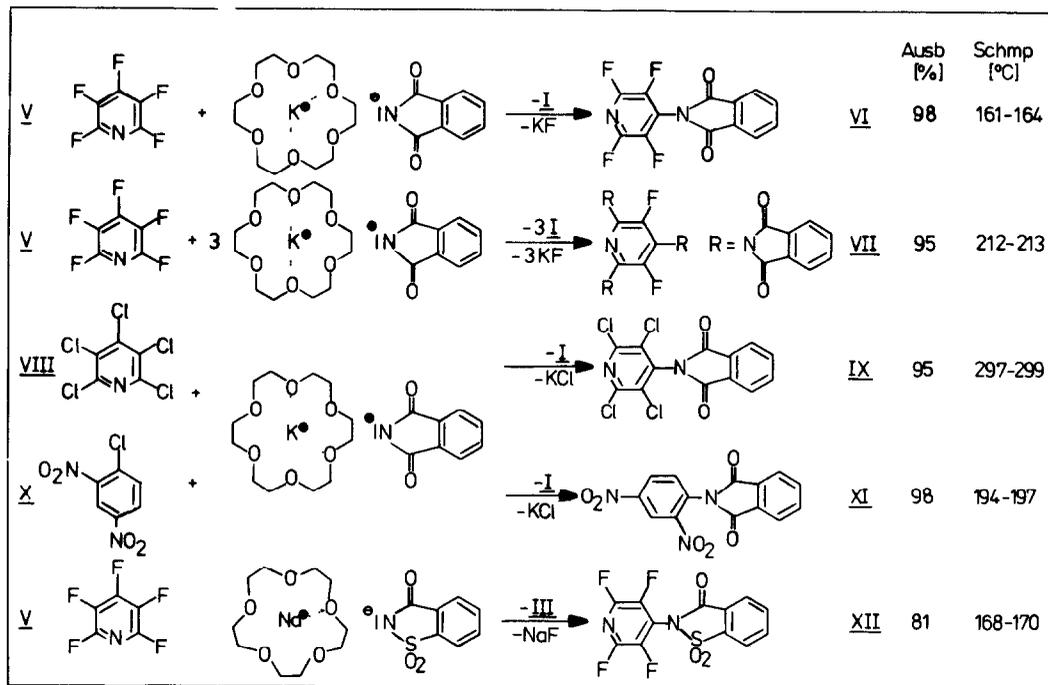
Die neuen Komplexe $\underline{\text{I}}\cdot\underline{\text{A}}\text{-IV}\cdot\underline{\text{A}}$ und $\underline{\text{I}}\cdot\underline{\text{B}}\text{-IV}\cdot\underline{\text{B}}$ lassen sich leicht nach Umsetzung stöchiometrischer Mengen der Liganden $\underline{\text{I-IV}}$ und Kaliumphthalimid ($\underline{\text{A}}$) bzw. Natriumsaccharinat ($\underline{\text{B}}$) in aprotisch dipolaren Solventien isolieren.



Außer dem [15]Krone-5-Kaliumphthalimid-Komplex ($\underline{\text{III}}\cdot\underline{\text{A}}$), der eine 2:1-Stöchiometrie (Ligand:Salz) aufweist, liegen sämtliche Komplexe als 1:1-Addukte vor ¹⁾. Schmelzpunkte (°C) und Ausbeuten (%) der Komplexe: $\underline{\text{I}}\cdot\underline{\text{A}}\cdot\text{H}_2\text{O}$: 149-151, 93; $\underline{\text{II}}\cdot\underline{\text{A}}$: 125 (Zers.) ¹⁾; 2 $\underline{\text{III}}\cdot\underline{\text{A}}\cdot\frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$: 134 (Zers.), 88; $\underline{\text{IV}}\cdot\underline{\text{A}}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 146 (Zers.), 98; $\underline{\text{I}}\cdot\underline{\text{B}}$: 148 69; $\underline{\text{II}}\cdot\underline{\text{B}}\cdot\text{H}_2\text{O}$: Zers. >125, 83; $\underline{\text{III}}\cdot\underline{\text{B}}$: 146, 84; $\underline{\text{IV}}\cdot\underline{\text{B}}$: 143-145, 79.

Da die übliche Gabrielynsynthese mit Alkylhalogeniden bzw. -tosylaten auch ohne zusätzliche Anionaktivierung ²⁾ mit in der Regel guten Ausbeuten verläuft ³⁾, bzw. durch den Einsatz von Phasentransfer-Katalysatoren beschleunigt werden kann ⁴⁾, wählten wir als Substrate für nucleophile Substitutionen mit den neuen Komplexen (poly)halogensubstituierte aktivierte Aromaten. Sie wurden in siedendem Acetonitril mit den Kaliumphthalimid[18]Krone-6- ($\underline{\text{I}}\cdot\underline{\text{A}}$) bzw. Natriumsaccharinat-

[15]Krone-5-Komplexen (III-B) umgesetzt:



In den Fällen des Pentafluorpyridins (V) und Pentachlorpyridins (VIII) wird durch das Phthalimidanion selektiv die 4-Stellung substituiert, wie ^{13}C -NMR-spektroskopisch gezeigt wurde. Ohne Kronenetherzusatz gelingt diese Substitution nur mit dem reaktiveren V. Über eine ähnliche Gabriel-Variante an einem aktivierten Aromaten (Pikrylchlorid) scheint bisher nur in einer älteren Arbeit berichtet worden zu sein ⁵⁾. Dort ist auch eine Methode zur Abspaltung der Phthalimidogruppe unter Freisetzung des aromatischen Amins beschrieben. Setzt man V mit drei Äquivalenten I-A um, so wird in 95% Ausbeute 3,5-Difluor-2,4,6-tris(N-phthalimido)pyridin (VII) erhalten; die Darstellung eines analogen Dichlorderivats, ausgehend von VIII, gelingt unter diesen Bedingungen nicht, auch die Substitutionsprodukte VII, IX und XI waren ohne Kronenetherzusatz nicht zu erhalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit

- 1) Von allen neuen Verbindungen erhielten wir zutreffende Elementaranalysen und spektroskopische Daten; die Stöchiometrie des II-A-Komplexes ist noch unklar.
- 2) Übersichten: G.W. Gokel und H.D. Durst, *Synthesis* 1976, 168; E. Weber und F. Vogtle, Kontakte (Merck) 3/77, 2/78; Ch.M. Starks und Ch. Liotta, *Phase Transfer Catalysis*, Academic Press, New York 1978, S. 217ff. und dort zit. Lit.
- 3) G. Spielberger in *Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. XI/1, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1957, S. 24ff.
- 4) D. Landini und F. Rolla, *Synthesis* 1976, 389.
- 5) C. Schmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 22, 2142 (1883), siehe auch Lit. ³⁾.

(Received in Germany 24 January 1979)