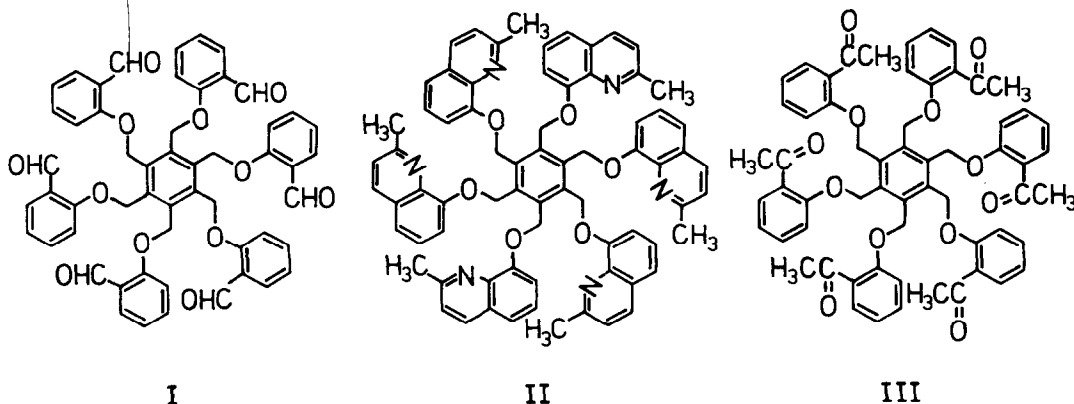


Komplexe zwischen Neutramolekülen: 1)
NEUTRALKOMPLEXE VON KRAKENMOLEKÜLEN MIT KRONENETHERN
UND ANDEREN ORGANISCHEN MOLEKÜLEN

E. Weber, W.M. Müller und F. Vögtle
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn, Bundesrepublik Deutschland

Crown ethers, water and several other neutral molecules are shown to form crystalline, strictly stoichiometric addition compounds with hexasubstituted benzene derivatives. These are suited for systematic investigations of intra- and intermolecular complexation between organic molecules.

Mit zahlreichen Donorzentren ausgestattete sechsarmige Benzolderivate ("Krakenverbindungen")²⁾ sind als Komplexliganden für Alkali- und Erdalkalimetallkationen³⁾ und als Phasentransferreagentien²⁻⁴⁾ studiert worden. Wir berichten erstmals über die Isolierung einer Reihe von neuartigen Neutramolekülkomplexen der hexasubstituierten Benzole I-III mit verschiedenen *Kronenethern* und mit anderen *neutralen* Gastmolekülen wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Tetramethylharnstoff, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Trichlorethanol, Diglyme, Pyridin, Lutidin, Collidin usw.⁵⁾ Außerdem beschreiben wir den ersten kristallinen *Metallionkomplex* eines solchen vielzähligen Liganden sowie einige H₂O-Addukte.



In Tabelle 1 sind sowohl die synthetisierten stöchiometrischen Kronenether- als auch die Neutramolekül- und Metallsalz-Komplexe der "Wirtsmoleküle" I-III mit einigen Daten aufgeführt. Die Komponenten geben sich in den Elementaranalysen,

IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren zu erkennen.

Bemerkenswert ist die 1:1-Stöchiometrie des Komplexes zwischen dem sechsfachen

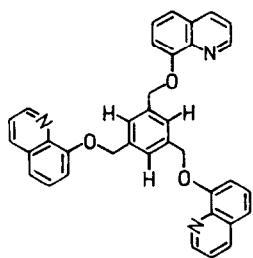
Tabelle 1. Physikalische Daten und $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen der dargestellten Krakenmoleküle und ihrer Komplexe

Krakenmolekül Nr.	K o m p l e x ^{a)}			
	mit "Gastmolekül"	Stöchiometrie Wirt:Gast:H ₂ O	Schmp. [°C] ^{b)}	$^1\text{H-NMR}$ ^{c,d)} benzyl.CH ₂ (Wirt)
I	-	-	230-232	5.55
I	[12]Krone-4	1:2:1	135, (155) ^e , 220-226	5.56
I	[15]Krone-5	1:2:2	120, 215-220	5.55
I	[18]Krone-6	1:1	130, 185, 195-200	5.55
I	Pyridin	1:2	120, 245-253	5.54
I	2,6-Dimethylpyridin	1:2	220, 243-247	5.56
I	2,4,6-Trimethylpyridin	1:2	220, 247-252	5.55
I	Dimethylacetamid	1:1	190, 232, 253-254	5.56
I	Tetramethylharnstoff	1:2	190, 215-220	5.55
I	Hexamethylphosphorsäuretriamid	1:2:1	210, 230-232	5.55
I	Chloracetonitril	1:1	215, 248-253	5.55
II ^{f)}	-	-	247-250	5.85
II	[12]Krone-4	1:2	190, 245-248	5.86
II	[15]Krone-5	1:1	150, 243-246	5.85
II	Dimethylformamid	1:2	245-250	5.87
II	Dimethylacetamid	1:2	247-250	- ^{g)}
II	Hexamethylphosphorsäuretriamid	1:2:2	147, (230) ^e , 240-244	5.85
II	Chloracetonitril	1:3	145, (264) ^e , 245-247	5.87
II	2,2,2-Trichlorethanol	1:3:3	120, 230-233	5.86
II	Diglyme	1:1:1	145, 160, (170), 235-241	5.85
III	-	-	186-190	5.45
III	Tetramethylharnstoff	1:1	186, 194-197	5.47
VII	-	-	247-250	5.53
VII	[12]Krone-4	1:2	135, 243-249	5.50
VII	Tetramethylharnstoff	1:2	243-247	5.52
VIII ^{f)}	-	-	102-103	5.32
VIII	CoCl ₂ ·6H ₂ O	1:3:6	180-185	- ^{g)}

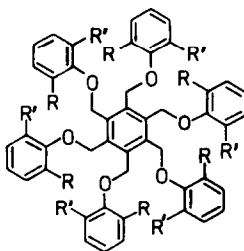
- a) Alle Verbindungen und Komplexe lieferten zutreffende Elementaranalysen. In der Regel wurden zur Darstellung die Komplexkomponenten in verschiedenen stöchiometrischen Mengen im Lösungsmittel zum Sieden erhitzt. Mehrere Elementaranalysen unterschiedlich dargestellter Proben eines Komplexes ergaben untereinander und mit der angegebenen Stöchiometrie übereinstimmende Werte.
- b) Es sind z.T. mehrere Schmelzpunkte bzw. Schmelzbereiche angegeben, die wir auf die Zerlegung des Komplexes bzw. Phasenumwandlungen bei höherer Temperatur zurückführen. Der höhere Schmelzpunkt liegt häufig in der Nähe des Schmelzpunktes des Wirtsgitters.
- c) Die "benzylischen" CH₂-Signale aller dargestellten Krakenmoleküle sind bei T= 35°C verbreitert, vgl. hierzu ²⁾.
- d) In [D₆]DMSO/TMS_{int.}, δ-Werte in ppm.
- e) Bei dieser Temperatur ist die Ausbildung einer neuen kristallinen Phase in der Schmelze zu erkennen.
- f) Kristallisiert mit 2 H₂O.
- g) Die Verbindung ist schwerlöslich.

Salicylaldehydether I und [18]Krone-6, während die räumlich kleinere [12]Krone-4 1:2-Stöchiometrie ergibt. Dieser Befund legt die Annahme nahe, daß von den Liganden I-III intra- oder intermolekulare Hohlräume aufgebaut werden können, die von kleineren Gastmolekülen je nach ihrer Größe mit verschiedener Stöchiometrie aufgefüllt werden. Auch ein Vergleich der I- und III-Tetramethylharnstoff-Komplexe (Wirt:Gast = 1:2 bzw. 1:1) zeigt, daß sich in Abhängigkeit von der Ligandstruktur verschiedene Stöchiometrien einstellen.

Von nur drei Donorarme in 1,3,5-Stellung enthaltenden Ligandmolekülen wie IV konnten wir bisher keine analogen Komplexe mit Neutralkmolekülen erhalten.

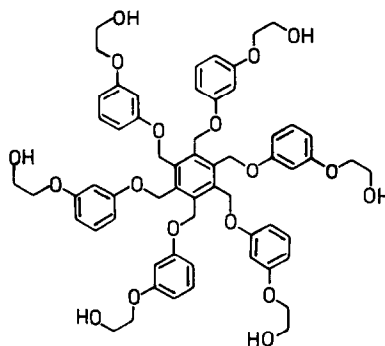


IV

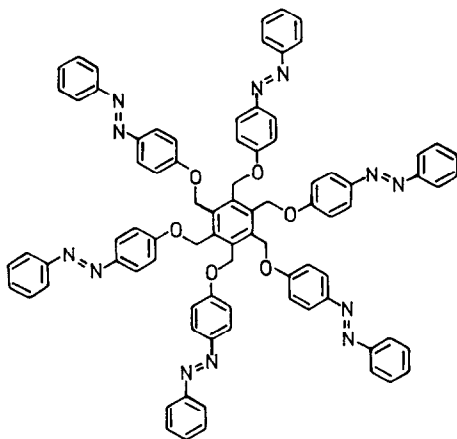


V

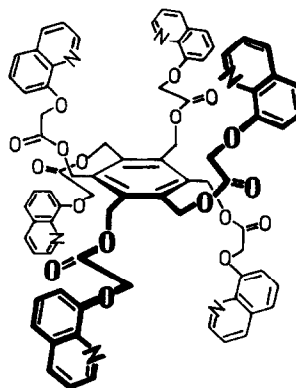
a: R=OCH₃, R'=H
 b: R=COOEt, R'=H
 c: R=R'=H



VI



VII



VIII

Die Prüfung einer Reihe weiterer strukturell abgewandelter Ligandmoleküle wie der farblosen Ether bzw. Ester V, VI, VIII zeigte, daß mit diesen schwerer löslichen Verbindungen unter vergleichbaren Bedingungen in der Regel keine analogen Neutralkmolekülkomplexe ausfallen. Eine Ausnahme bildet die orangefarbene Hexa-

azo-Verbindung VII [λ_{\max} (log ϵ) = 341 (5.07), 440 nm (4.02), in CHCl_3], die mit [12]Krone-4 und Tetramethylharnstoff kristalline Komplexe liefert.

Der Hexaester VIII zeichnet sich dadurch aus, daß er als "Komplex" mit H_2O kristallisiert. Außerdem bildet er einen Kobaltkomplex im Verhältnis Co^{2+} :Ligand: $\text{H}_2\text{O} = 3:1:6$, in dem möglicherweise je 2 Donorarme ein Co^{2+} -Ion umschlingen.

Der Strukturtyp dieser vielarmigen Verbindungen scheint demnach einen der wenigen systematischen Zugänge zu Wirtsmolekülen bzw. Wirtsgittern zu eröffnen, mit deren Hilfe Neutralkomplexe aufgebaut werden können.

Röntgenstrukturanalysen der beschriebenen neuen Komplexe zwischen Neutralkomplexen werden Aufschluß über die Intra- oder Intermolekularität der Wirt-Gast-Wechselwirkungen geben ^{8,9}). Möglicherweise lassen sich daraus Schlüsse ziehen, welche anderen Wirtsmolekültypen für ähnliche Neutralkomplexe in Frage kommen.

Untersuchungen zur Isolierung kristalliner (Über-)Komplexe zwischen Krakenmolekülen und Kronenether-Metallionkomplexen erscheinen nach orientierenden Versuchen aussichtsreich ¹⁰).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit; Frä. E. Wahrburg und Frä. B. Jendry für tüchtige Mithilfe.

Literatur und Anmerkungen

- 1) 3. Mitteil.; 2. Mitteil.: I. H. Suh und W. Saenger, *Angew. Chem.* **90**, 565 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 534 (1978); 1. Mitteil.: W. Rabhofer und F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 309.
- 2) F. Vögtle und E. Weber, *Angew. Chem.* **86**, 896 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 814 (1974).
- 3) R. Fornasier und F. Montanari, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1381.
- 4) J. A. Hyatt, *J. Org. Chem.* **43**, 1808 (1978).
- 5) Über ein 1:2-Addukt von Hexakis(phenyloxymethyl)benzol mit Toluol berichtete erstmals Backer ⁶). Komplexe analoger Hexakis(aryloxymethyl)-, (-thio- und -selenomethyl)benzole mit verschiedenen Halogenalkanen, Methylaromaten, Dioxan, Aceton und Cycloalkanen wurden von McNicol beschrieben ⁷).
- 6) H. J. Backer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **54**, 833 (1935).
- 7) Übersicht: D. D. McNicol, J. J. McKendrick und D. R. Wilson, *Chem. Soc. Rev.* **7**, 65 (1978).
- 8) Vgl. hierzu R. Kaufmann, A. Knöchel, J. Kopf, J. Oehler und G. Rudolph, *Chem. Ber.* **110**, 2249 (1977); D. D. McNicol, A. D. U. Hardy und D. R. Wilson, *Nature* **266**, 611 (1977).
- 9) Zusätzliche Charge-Transfer-Wechselwirkungen sind in einigen Fällen möglich; vgl. R. Foster, "Organic Charge-Transfer Complexes" (Ed. A. T. Blomquist), Academic Press, London-New York 1969
- 10) Beispielsweise bildet sich bei der Umsetzung von [12]Krone-4 und LiSCN mit I ein kristalliner Komplex (Schmp. 230°C, Zers.), der alle drei Komponenten enthält und im IR-Spektrum die SCN^- -Absorption bei 2070 cm^{-1} zeigt.